
**Mesure des oxydants dans l'eau des piscines thermales
et des piscines à usage collectif alimentées par une eau
moyennement ou fortement minéralisée**

**Demande « 21-02 Chlore Libre Actif »
Saisine DGS/EA4 210011**

**RAPPORT
d'appui scientifique et technique**

mai 2023

Préambule

Les valeurs réglementaires ou les valeurs guides citées dans ce rapport correspondent à un état de l'art de la bibliographie scientifique et réglementaire identifiée à la date de parution de ce rapport. Elles sont utilisées à titre d'élément de positionnement des résultats et la mise en regard des résultats et des valeurs ainsi identifiées ne constitue pas une évaluation de risque sanitaire de l'agence.

Citation suggérée

Anses. (2022). Mesure des oxydants dans l'eau des piscines thermales et des piscines à usage collectif alimentées par une eau moyennement ou fortement minéralisée. (Saisine DGS/EA4 210011-Demande « 21-02 Chlore Libre Actif »). Maisons-Alfort : Anses, 20 p.

Mots clés

Oxydants, Chlore, Brome, Piscines thermales, Eaux moyennement et fortement minéralisées

Présentation des intervenants

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

PARTICIPATION ANSES

Contribution scientifique

M. Xavier DAUCHY – Adjoint Chef d'Unité Chimie des eaux - Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

M. Christophe ROSIN - Chef d'Unité Chimie des eaux - Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Secrétariat administratif

Mme Sophie MARCHAL-MAUER - Documentaliste - Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

AUDITION DE PERSONNALITÉS EXTÉRIEURES

M. Jean-Luc BOUDENNE – Professeur des Universités – Laboratoire de Chimie de l'Environnement – Université de Provence (Aix-Marseille I)

M. Luc DERREUMAUX – Président de la société CIFEC - Dr Pharmacie Industrielle – 12 bis Rue de Cdt Pilot – 92200 Neuilly sur Seine

M. Joseph De LAAT – Retraité – Enseignant Chercheur – Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers - Université de Poitiers

CONTRIBUTIONS EXTÉRIEURES À L'AGENCE

/

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Sigles et abréviations	5
Liste des tableaux	5
Liste des figures	5
Contexte, objet et modalités de réalisation des travaux	7
1.1 Contexte.....	7
1.2 Objet de la demande	8
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	8
Bilan de l'expertise	9
1.4 Recueil des éventuels constats et difficultés.....	9
1.5 Adéquation des échelles de comparaison établies par la société CIFEC entre la minéralisation de l'eau et la force ionique.....	11
1.6 Opportunité de la prise en compte de la température et de la minéralisation naturelle de l'eau des piscines thermales et des piscines à usage collectif dans le calcul du chlore libre actif, et si oui, à partir de quel niveau de minéralisation.....	17
1.6.1 Opportunité de la prise en compte de la température et de la minéralisation naturelle de l'eau des piscines dans le calcul du chlore libre actif.....	17
1.6.2 A partir de quel niveau, faut-il prendre en compte la minéralisation de l'eau des piscines dans le calcul du chlore libre actif ?.....	22
1.7 Détermination de la teneur en ions bromure de l'eau à partir de laquelle il convient de se référer à la chimie du brome et préconisation technique pour l'analyse du brome.....	23
1.7.1 Détermination de la teneur en ions bromure de l'eau à partir de laquelle il convient de se référer à la chimie du brome.....	23
1.7.1.1 Chimie du brome	23
1.7.1.2 Les THM bromés peuvent-ils être nécessairement un indicateur d'un résiduel d'HOBr ?	24
1.7.1.3 Teneurs en bromures des piscines en France (requête Sise-Eaux).....	25
1.7.2 Préconisation technique pour l'analyse du brome	26
Conclusions	28
Bibliographie	30

Sigles et abréviations

IS: *Ionic Strength* (force ionique en mol/L ou M),

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition ionique (mol/L), résidu sec à 180°C en mg/L (TDS), conductivité à 25°C en $\mu\text{S}/\text{cm}$ et force ionique calculée (IS) en mol/L de différentes eaux minérales	12
Tableau 2 : Comparaison des forces ioniques proposées par la société CIFEC et celles calculées selon la relation $\text{IS} = 0,0172 \times [\text{NaCl}]$ (Figure 4)	16
Tableau 3 : Comparaison des forces ioniques trouvées selon la relation $\text{IS} = 0,0172 \times [\text{NaCl}]$ ou en utilisant la composition ionique de l'eau (le résidu sec à 180°C est assimilé à la $[\text{NaCl}]$)	16
Tableau 4 : Doses théoriques de chlore nécessaire pour oxyder totalement différentes concentrations en bromures en brome	24
Tableau 5 : Paramètres remontées par la requête Sise-Eaux	26

Liste des figures

Figure 1 : Protocoles mis en œuvre pour le dosage du brome en l'absence de chlore	9
Figure 2 : Protocoles mis en œuvre pour le dosage du brome en présence de chlore	10
Figure 3 : Equivalences proposées entre force ionique et minéralisation par la société CIFEC.	11
Figure 4 : Relation entre le résidu sec à 180°C et la force ionique de différentes eaux minérales (en sont représentés les points issus de la relation générale : $\text{IS} \sim 2,5 \cdot 10^{-5} \times \text{TDS}$)	14
Figure 5 : Relation entre le résidu sec à 180°C et la force ionique de différentes eaux minérales avec des eaux à plus de 13000 mg/L (en sont représentés les points issus de la relation générale : $\text{IS} \sim 2,5 \cdot 10^{-5} \times \text{TDS}$)	14
Figure 6 : Relation entre la conductivité et la force ionique de différentes eaux minérales (en sont représentés les points issus de la relation générale : $\text{IS} \sim 1,6 \cdot 10^{-5} \times \text{C}$ pour une force ionique < 0,064 mol/L)	15
Figure 7 : Relation entre la conductivité et la force ionique de différentes eaux minérales (en sont représentés les points issus de la relation générale : $\text{IS} \sim 1,3 \cdot 10^{-5} \times \text{C}$ pour une force ionique < 0,5 mol/L)	15
Figure 8 : Relation entre la concentration en NaCl (g/L) et la force ionique (mol/L)	16
Figure 9 : Pourcentage de la contribution du NaCl dans la résidu sec en fonction de l'écart (%) entre l'IS « vraie » et l'IS calculée avec la formule $\text{IS} = 0,0172 \times \text{Résidu sec en g/L}$	17
Figure 10 : Evolution du % de chlore libre actif en fonction de la température de l'eau, pour un pH à 7,5 et différentes forces ioniques (pour le modèle Aqueum $\text{IS} = 0,01 \text{ M}$, $0,1 \text{ M}$ et $0,5 \text{ M}$ et pour le modèle CIFEC en considérant qu'« eau normalement minéralisée » et « eau minéralisée ou calcaire » correspondent respectivement à des IS de $0,01 \text{ M}$ et $0,5 \text{ M}$)	20
Figure 11 : Evolution du % de chlore libre actif en fonction de la force ionique pour trois températures d'eau différentes (15, 25 et 35 °C) et pour un pH fixe à 7,5 (les courbes bleues ont été obtenues avec le modèle Aqueum et celles en orange avec l'équation de base)	20
Figure 12 : Représentation des écarts sur la détermination du % de chlore libre actif entre le modèle Aqueum et l'équation de base, en fonction de la force ionique	21

Figure 13 : Evolution du % de chlore libre actif en fonction de la force ionique pour deux températures d'eau (15 et 35 °C) et pour un pH fixe à 7,5 (la courbe bleue a été obtenue avec le modèle Aqueum, celle en orange avec l'équation de base et la grise avec le calculateur CIFEC) 22

Contexte, objet et modalités de réalisation des travaux

1.1 Contexte

Le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) a été saisi par le bureau de la qualité des eaux de la Direction Générale de la Santé, le 10 mars 2021 concernant la mesure des oxydants (chlore libre actif, brome total) dans les piscines thermales et les piscines à usage collectif alimentées par une eau moyennement ou fortement minéralisée (lettre de saisine en annexe I). En effet, certaines Agences régionales de santé (ARS) ont indiqué des différences significatives dans les valeurs de chlore libre actif mesurées par certains laboratoires et exploitants. Ces derniers considèrent que l'utilisation des abaques classiques (pour une eau faiblement ou peu minéralisée) est inadaptée en raison de la minéralisation de l'eau. Plusieurs laboratoires et établissements utiliseraient le « calculateur du chlore actif » mis en place par société CIFEC¹ (Compagnie Industrielle de Filtration et d'Équipement Chimique), qui prend en compte la minéralisation de l'eau (appréciée par la force ionique, celle-ci étant définie en fonction de 5 classes de salinité).

S'agissant des piscines à usage collectif mentionnées à l'article D. 1332-1 du code de la santé publique (CSP), la réglementation en vigueur² prévoit l'analyse du chlore total, du chlore libre et chlore libre actif pour les bassins dont la concentration en acide isocyanurique est inférieure à 15 mg/L, et du chlore disponible pour les bassins dont la concentration en acide isocyanurique est supérieure à 15 mg/L.

S'agissant des piscines thermales, la réglementation en vigueur³ prévoit l'analyse sur site des paramètres « chlore libre » et « chlore total ». Cependant contrairement à la réglementation relative aux piscines à usage collectif mentionnées à l'article D. 1332-1 du CSP, il n'y a aucune exigence de qualité associée pour l'eau des piscines thermales. Pour ces dernières, en l'absence de valeur limite, les ARS et les gestionnaires d'établissements s'appuient généralement sur les valeurs définies pour les piscines à usage collectif.

Par ailleurs, les règles en vigueur n'indiquent pas s'il convient de prendre en compte la minéralisation de l'eau dans le calcul du chlore libre actif pour ces piscines.

Dans le référentiel d'analyses du contrôle sanitaires des eaux⁴, il est indiqué que la mesure du chlore libre actif peut être réalisée « à partir d'abaques ou à partir de logiciels intégrant la température et la minéralisation de l'échantillon ». Il est précisé que « ces derniers apportent une plus grande précision de la mesure et doivent être privilégiés, en particulier en cas de divergence avec les données de l'exploitant ou pour les piscines d'eaux thermales présentant une minéralisation importante ».

De ce fait les ARS s'interrogent sur l'opportunité de prendre en compte la minéralisation de l'eau pour le calcul du chlore libre actif dans les piscines thermales alimentées par une eau minérale naturelle moyennement ou fortement minéralisée. Cette même question se pose également pour les piscines à usage collectif alimentées par une eau distincte du réseau de distribution publique, qui serait moyennement ou fortement minéralisée.

¹ [CALCULATEUR DU CHLORE ACTIF et TABLE PDF \(cifec.fr\)](https://www.cifec.fr/)

² Arrêté du 26 mai 2021 relatif au contrôle sanitaire et à la surveillance des eaux de piscine pris en application des articles D. 1332-1 et D. 1332-10 du code de la santé publique

³ Arrêté du 22 octobre 2013 modifié relatif aux analyses de contrôle sanitaire et de surveillance des eaux conditionnées et des eaux minérales naturelles utilisées à des fins thérapeutiques dans un établissement thermal ou distribuées en buvette publique

⁴ [Référentiel d'analyses du contrôle sanitaire des eaux | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail](#)

En outre, pour les piscines thermales et les piscines à usage collectif alimentées par une eau très fortement minéralisée telle qu'une eau saline (exemple : eau de mer) naturellement riche en bromure, le pouvoir désinfectant de l'eau semble être beaucoup moins dépendant du pH dans la mesure où il est lié à la chimie du brome (pKa de l'acide hypobromeux ~ 8,55 à 25°C, contre 7,54 pour l'acide hypochloreux).

Dans ce contexte, la gestion des situations de non-conformités ou de dégradation de la qualité de l'eau compliquent la prise de décision par les ARS et la mise en œuvre d'éventuelles mesures correctives par les exploitants.

1.2 Objet de la demande

Une expertise technique a été demandée au LHN pour examiner et répondre aux points suivants :

- Recueil des éventuels constats et difficultés rencontrées par les laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux pour effectuer cette mesure ;
- Adéquation des échelles de comparaison établies par la société CIFEC entre la minéralisation de l'eau et la force ionique ;
- Opportunité de la prise en compte de la température et de la minéralisation naturelle de l'eau des piscines thermales et des piscines à usage collectif dans le calcul du chlore libre actif, et si oui, à partir de quel niveau de minéralisation ;
- Détermination de la teneur en ions bromure de l'eau à partir de laquelle il convient de se référer à la chimie du brome et préconisation technique pour l'analyse du brome.

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

Pour mener à bien ces travaux, différentes actions ont été engagées :

- Consultation de spécialistes de la désinfection des eaux et des piscines,
- Consultation de la littérature normative, scientifique, technique et réglementaire relative aux questions posées dans le cadre de cette demande d'appui scientifique et technique,
- Extraction nationale de la base SISE-Eaux d'alimentation

Bilan de l'expertise

1.4 Recueil des éventuels constats et difficultés

En préambule, il faut noter qu'à ce jour, aucun laboratoire n'est agréé pour l'analyse du brome dans les eaux de piscine et aucun traitement à base de composés bromés n'est autorisé pour les piscines à usage collectif⁵.

Une enquête sur la mesure du brome dans les eaux de piscines été ouverte du 16 décembre 2020 au 20 janvier 2021 à destination des 71 laboratoires agréés pour le dosage du chlore en eau de piscine. 15 laboratoires ont participé à cette enquête.

Ces laboratoires réalisent de mesure de brome principalement dans des piscines d'eau de mer (10 réponses), et dans une moindre mesure, dans des piscines faisant intervenir la chimie du brome (8 réponses) ou des piscines thermales (4 réponses). Un laboratoire réalise aussi cette mesure dans des tours aéro-réfrigérantes.

Dans le cas des piscines thermales, la teneur en bromures dans le bassin semble difficilement accessible. La réglementation applicable impose néanmoins l'analyse des bromures à la ressource à une fréquence annuelle.

Concernant le dosage du brome en l'absence de chlore, les protocoles suivants sont indiqués par les laboratoires (Figure 1).

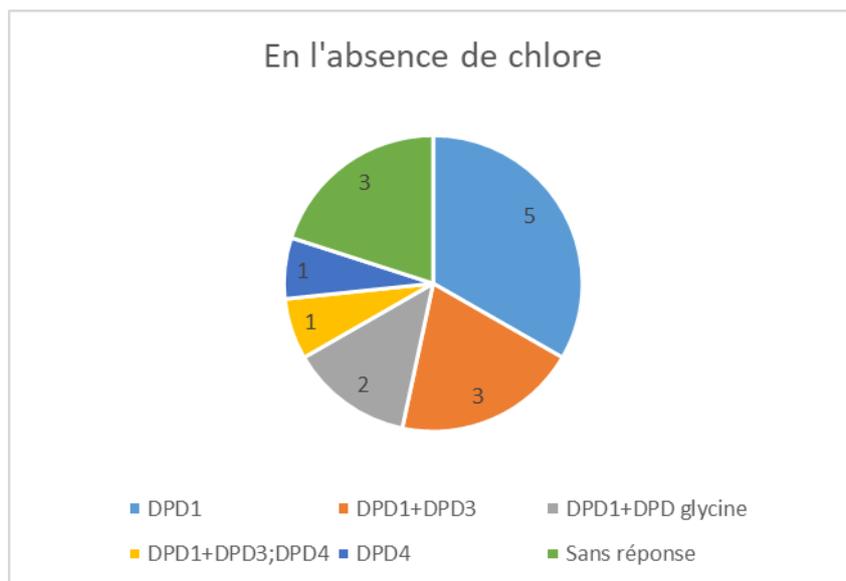


Figure 1 : Protocoles mis en œuvre pour le dosage du brome en l'absence de chlore

En présence de chlore, les protocoles suivants sont indiqués (Figure 2). 8 laboratoires sur les 15 sont dans la situation où ils réalisent ce type de mesure aussi bien en présence qu'en l'absence de chlore. Cinq d'entre eux suivent le même protocole dans les deux situations.

Lorsque les mesures s'effectuent avec un programme/disque dédié au chlore (10 laboratoires sur 15), tous les laboratoires corrigent les résultats avec un facteur compris entre 2 et 2,27 correspondant au rapport des masses molaires entre le brome et le chlore (2,25 en toute rigueur).

⁵ A l'exception des piscines de type C et D (définies par l'arrêté du 26 mai 2021 relatif au contrôle sanitaire et à la surveillance des eaux de piscine pris en application des articles D. 1332-1 et D. 1332-10 du code de la santé publique) pour lesquelles certains produits de désinfection à base de composés bromés peuvent être utilisés en période transitoire, sous réserve de respecter les dispositions prévues par la réglementation « biocides » applicable, dans l'attente des autorisations de mise sur le marché éventuelles.

80% des laboratoires (12 sur 15) ne font pas la distinction entre brome libre et brome total. Les trois laboratoires qui font cette distinction procèdent avec les modes opératoires suivants :

- En ajoutant une pastille DPD3 supplémentaire,
- En n'utilisant qu'une pastille DPD1 pour le brome libre,
- En utilisant des pastilles spécifiques brome libre et brome total de leur fournisseur.

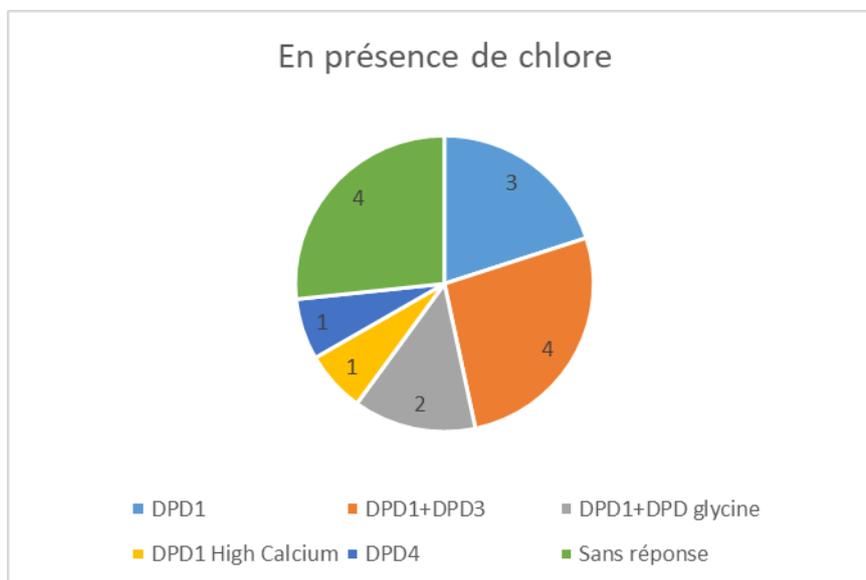


Figure 2 : Protocoles mis en œuvre pour le dosage du brome en présence de chlore

Enfin, un seul laboratoire sur les 15 indique prendre des précautions supplémentaires pour réaliser ces mesures (mesure immédiate sans attente de la stabilisation, car sinon l'échantillon se trouble (mesures en eau de mer en l'absence de chlore à la DPD1 seule)). Deux laboratoires sur les 15 ont observé des interférences (en présence de chlore pour l'un et en présence de stabilisant pour l'autre)).

S'agissant des retours d'expérience des ARS, il a été indiqué que la réglementation ne précise pas de méthode d'analyse pour la mesure du chlore libre actif ni de recommandation quant à la prise en compte de la minéralisation. Aussi, il a été relevé la difficulté d'établir une équivalence entre les valeurs de conductivité et les différentes échelles de minéralisation telles que proposées par la méthode de la société CIFEC (cf. les sections suivantes). La minéralisation exacte de l'eau d'une piscine n'est pas connue au moment de la réalisation des prélèvements en raison des apports d'eau et peut par conséquent varier dans le temps. En outre, la prise en compte de la minéralisation risquerait d'engendrer des incompréhensions des résultats obtenus et pourrait conduire à complexifier la gestion des installations (modification des réglages au cours de l'exploitation). En outre, il semble que la pratique des laboratoires diffère, certains prenant en compte la minéralisation et d'autres pas.

A *contrario*, également sur la base de la méthode de la société CIFEC et des résultats rendus par un laboratoire réalisant le contrôle, il a été noté, par deux ARS, que le fait de prendre ou non en compte la minéralisation avait une incidence sur la mesure du chlore libre, puis sur le calcul du chlore libre actif (cf. les sections suivantes). L'une de ces deux ARS restant cependant réservée quant à la prise en compte de la minéralisation, car le gain obtenu serait inadapté pour les eaux de piscines thermales et trop écarté des mesures de terrain.

Concernant les bromures, certaines ARS s'interrogent sur la concentration à partir de laquelle on peut considérer que la désinfection est assurée par le brome et les effets de la présence de stabilisant dans des eaux à faciès bromurés.

1.5 Adéquation des échelles de comparaison établies par la société CIFEC entre la minéralisation de l'eau et la force ionique

Sur son site internet (<https://www.cifec.fr/calcul-du-chlore-actif>), la société CIFEC propose les équivalences suivantes entre force ionique et la minéralisation (Figure 3) :

- de la force ionique de l'eau. C'est à dire sa minéralisation définie en cinq types :
 - eau faiblement minéralisée ou douce (IS < 0,001 ou salinité environ < 200mg/l),
 - eau normalement minéralisée (IS environ 0,01 ou 200 < salinité < 800mg/l),
 - eau minéralisée ou calcaire (0,1 < IS < 1 ou 800 < salinité < 2000mg/l),
 - eau fortement minéralisée ou salée (IS > 1 ou 2000 < salinité < 25000mg/l),
 - eau de mer (même diluée) : en présence de bromure la notion de chlore actif est remplacée par la chimie du brome dont le pouvoir désinfectant est indépendant du pH.

Figure 3 : Equivalences proposées entre force ionique et minéralisation par la société CIFEC.

Dans la littérature consultée, on ne trouve pas de correspondance directe entre la force ionique et la minéralisation d'une eau.

On trouve des relations entre conductivité et minéralisation. Cependant, il n'existe pas de relation systématiquement exacte entre ces deux grandeurs, en raison notamment de la nature des ions majoritaires, de leur valence, de leur degré d'ionisation et du pH de l'eau. Il existe un tableau de calcul permettant d'estimer la minéralisation à partir de la conductivité (Rodier 2009).

On trouve des relations entre conductivité et force ionique qui sont plus ou moins élaborées (McCleskey *et al.* 2012). Cependant pour être utilisées, elles nécessitent une connaissance des ions présents en solution et de leurs concentrations individuelles. Polemio *et al.* (1980) citent plusieurs propositions de relation entre conductivité et force ionique.

Dans Desiderio and Nibbering (2010), on trouve la formule suivante (citée aussi dans Polemio *et al.* (1980)) :

$$IS \simeq 1,6 \cdot 10^{-5} \times C = C / 62500$$

Où, « IS » (*Ionic Strength*) est la force ionique en mol/L et « C » la conductivité exprimée en $\mu\text{mhos/cm}$ ($1 \mu\text{mhos/cm} = 1 \mu\text{S/cm}$)

Cette formule n'est applicable que pour des solutions diluées (IS < 0,064 mol/L). Des auteurs ont proposés une autre formule pour des solutions plus concentrées (IS < 0,5 mol/L) (Polemio *et al.* 1980) : $IS \simeq 1,3 \cdot 10^{-5} \times C$

Toujours dans Desiderio and Nibbering (2010), on trouve une relation entre le résidu sec et la force ionique :

$$IS \simeq \text{TDS} / 40000 = 2,5 \cdot 10^{-5} \times \text{TDS}$$

Où, « IS » est la force ionique en mol/L et « TDS » (*Total Dissolved Solids*) le résidu sec à 180°C en mg/L

La précision de cette relation a été vérifiée sur différentes eaux minérales analysées au LHN. La force force ionique (IS) a été calculée à partir de la composition ionique déterminée analytiquement pour chacun des ions, en utilisant la relation :

$$IS = 0,5 \times \sum ([C_i] \times z_i^2)$$

Où, « IS » est la force ionique en mol/L, $[C_i]$ la concentration de chaque ion en solution (mol/L) et z_i la charge respective de chaque ion (positive pour les cations, négative pour les anions)

Le résidu sec à 180°C a été déterminé expérimentalement. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition ionique (mol/L), résidu sec à 180°C en mg/L (TDS), conductivité à 25°C en µS/cm et force ionique calculée (IS) en mol/L de différentes eaux minérales

Paramètres	Saint Guilhem	Wattwiller	Casteljaloux	Allevard	Les Aires	Bourbon Lancy
Br ⁻						0,000045
HCO ₃ ⁻	0,004494	0,002738	0,005688	0,006607	0,004961	0,004251
SO ₄ ⁻	0,000335	0,002354	0,002823	0,003302	0,008594	0,000818
Cl ⁻	0,000257	0,000154	0,003286	0,003446	0,000395	0,021492
NO ₃ ⁻	0,000052					
F ⁻	0,000007	0,000103	0,000231	0,000094	0,000035	0,000275
Ca ⁺⁺	0,002058	0,003150	0,001725	0,002775	0,008375	0,001829
Mg ⁺⁺	0,000363	0,000650	0,001413	0,001667	0,001675	0,000117
K ⁺		0,000046	0,000560	0,000140	0,000318	0,000945
Na ⁺	0,000361	0,000130	0,007609	0,007522	0,001222	0,021838
Li ⁺				0,000031	0,000009	0,000659
Fe ⁺⁺			0,000012	0,000000	0,000001	0,000002
Mn ⁺⁺			0,000000	0,000001		0,000007
Sr ⁺⁺			0,000134	0,000327	0,000226	0,000089
NH ₄ ⁺			0,000009	0,000004		
TDS	298	503	882	991	1518	1710
IS	0,008096	0,013894	0,020906	0,025066	0,041210	0,030476
Conductivité	502	693	1400	1503	1761	2775
IS/TDS x10 ⁵	2,72	2,76	2,37	2,53	2,71	1,78
IS/Cond x10 ⁵	1,61	2,01	1,49	1,67	2,34	1,10
Paramètres	La Léchère	St Jean Angély	Alvignac	Rochefort/Mer	Jonzac	Santhenay
Br ⁻	0,000014			0,000029	0,000079	0,000263
HCO ₃ ⁻	0,001530	0,003557	0,003474	0,003468	0,003918	0,006500
SO ₄ ⁻	0,016198	0,022563	0,030104	0,034313	0,023510	0,023333
Cl ⁻	0,003474	0,006286	0,000362	0,014514	0,048457	0,099914
F ⁻	0,000156	0,000121	0,000116	0,000155	0,000093	0,000232
Ca ⁺⁺	0,011850	0,012500	0,010575	0,013450	0,010350	0,009600
Mg ⁺⁺	0,001635	0,005250	0,012750	0,004708	0,003313	0,003875
K ⁺	0,000464	0,001546	0,000241	0,001185	0,002484	0,001038
Na ⁺	0,010739	0,016739	0,018130	0,049087	0,069478	0,123696
Li ⁺	0,000132	0,000100	0,000020	0,000179	0,000224	0,000449
Fe ⁺⁺	0,000000	0,000116	0,000003	0,000028	0,000157	0,000002
Mn ⁺⁺	0,000001	0,000002	0,000000	0,000001	0,000005	0,000001
Sr ⁺⁺	0,000521	0,000756	0,000528	0,000627	0,000703	0,000542

NH ₄ ⁺	0,000014	0,000015	0,000019	0,000031	0,000023	0,000021
TDS	2730	3773	4675	5818	6327	9366
IS	0,068671	0,096554	0,119102	0,140578	0,138455	0,186662
Conductivité	3030	4150	4590	6760	8780	14080
IS/TDS x10 ⁵	2,51	2,56	2,55	2,42	2,19	1,99
IS/Cond x10 ⁵	2,27	2,33	2,59	2,08	1,58	1,33
Paramètres	Uriage	Balaruc	Salies de Béarn	Oraas	Salins les Bains	
Br		0,000296			0,001413	
HCO ₃ ⁻	0,006574	0,009944	0,002960	0,003530	0,004530	
SO ₄ ⁻	0,021990	0,009521	0,069313	0,061458	0,099844	
Cl ⁻	0,101914	0,191429	5,265714	5,371429	5,488571	
F ⁻	0,000084					
Ca ⁺⁺	0,009600	0,014125	0,022875	0,028625	0,019500	
Mg ⁺⁺	0,003875	0,014958	0,035000	0,030667	0,071667	
K ⁺	0,001038	0,002769	0,043077	0,038205	0,076026	
Na ⁺	0,123696	0,151478	5,173913	5,384130	5,366957	
Li ⁺	0,000449	0,000020	0,000323	0,000406	0,000590	
Fe ⁺⁺	0,000002	0,000000	0,000138	0,000207	0,000038	
Mn ⁺⁺	0,000001	0,000001	0,000060	0,000066	0,000010	
Sr ⁺⁺	0,000542	0,000288	0,001017	0,001944	0,000978	
NH ₄ ⁺	0,000021		0,000070	0,000041	0,000044	
TDS	9692	12998	318875	320970	327346	
IS	0,188907	0,255757	5,499834	5,644806	5,853138	
Conductivité	14850	21400	254000	264000	236000	
IS/TDS x10 ⁵	1,95	1,97	1,72	1,76	1,79	
IS/Cond x10 ⁵	1,27	1,20	2,17	2,14	2,48	

La relation obtenue entre le résidu sec à 180°C (TDS) et la force ionique (IS) pour ces eaux minérales est présentée sur la Figure 4. Elle montre que la relation générale proposée précédemment ($IS \simeq 2,5 \cdot 10^{-5} \times TDS$) est globalement assez proche des données issues des quelques eaux minérales sélectionnées, avec cependant un décrochement qui commence à intervenir vers un résidu sec à 180°C de 7 000 mg/L. Ce décrochement se confirme quand on considère des eaux très fortement minéralisées, à plus de 300 g/L (Figure 5).

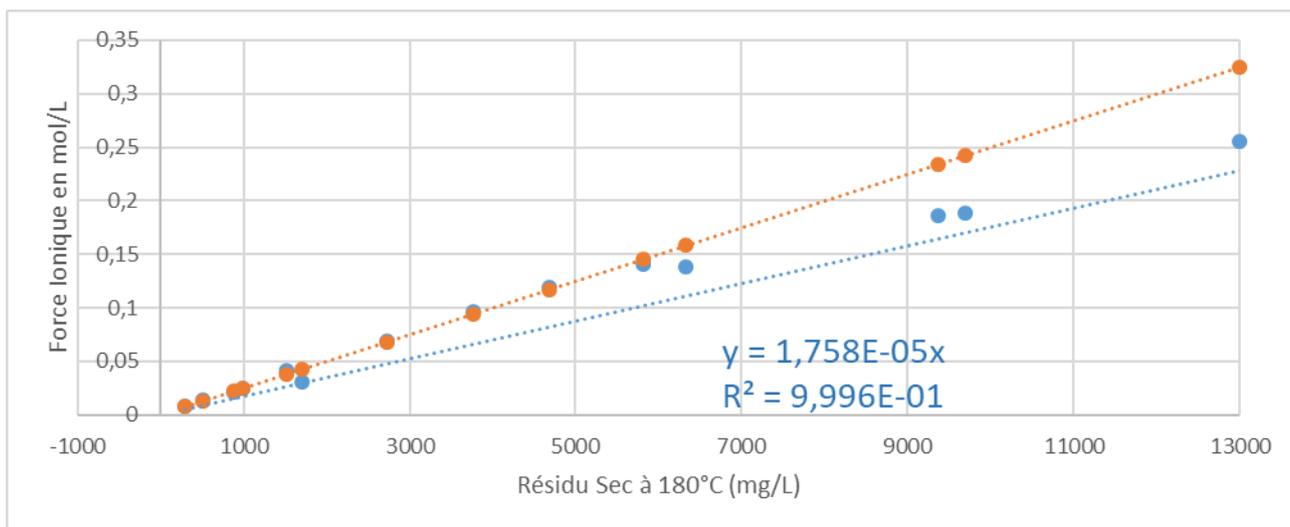


Figure 4 : Relation entre le résidu sec à 180°C et la force ionique de différentes eaux minérales (en ● sont représentés les points issus de la relation générale : $IS \simeq 2,5 \cdot 10^{-5} \times TDS$)

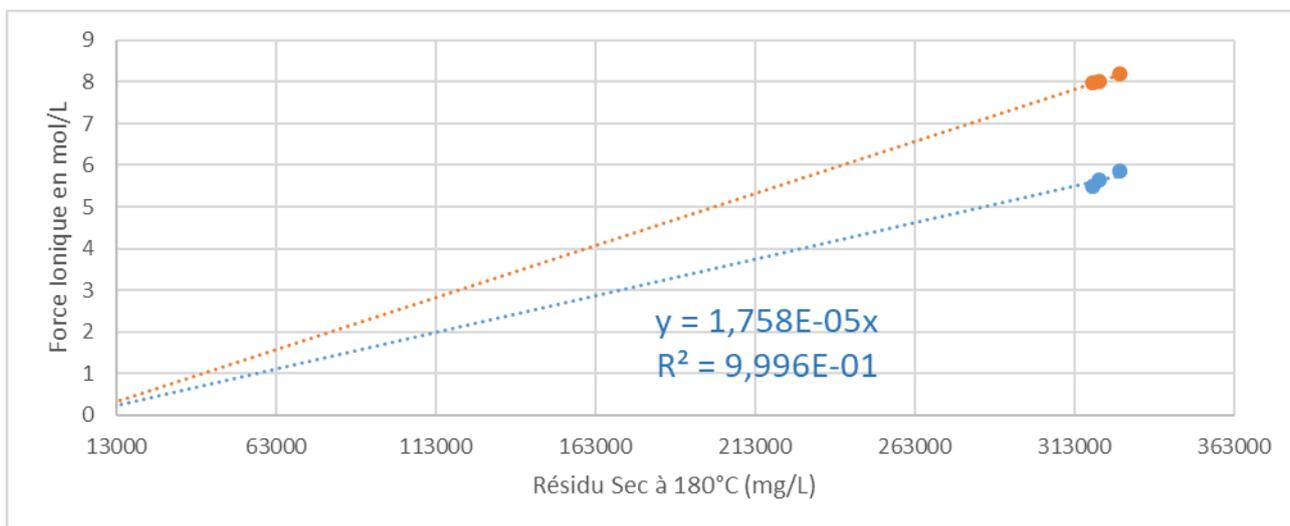


Figure 5 : Relation entre le résidu sec à 180°C et la force ionique de différentes eaux minérales avec des eaux à plus de 13000 mg/L (en ● sont représentés les points issus de la relation générale : $IS \simeq 2,5 \cdot 10^{-5} \times TDS$)

La relation obtenue entre la conductivité et la force ionique (IS) pour ces eaux minérales est présentée sur la Figure 6. Elle montre que la relation générale proposée précédemment pour des forces ioniques < 0,064 mol/L ($IS \simeq 1,6 \cdot 10^{-5} \times C$) est globalement assez proche des données issues des quelques eaux minérales sélectionnées. Il faut cependant noter que pour une conductivité supérieure à 1500 $\mu S/cm$, la dispersion des forces ioniques autour des droites de corrélation est plus importante. Pour des forces ioniques < 0,5 mol/L, la relation proposée dans la littérature est un peu différente ($IS \simeq 1,3 \cdot 10^{-5} \times C$) et est assez proche de celle trouvée à partir des eaux minérales sélectionnées (Figure 7). On observe cependant une dispersion des forces ioniques autour des droites de corrélation entre 3000 et 6500 $\mu S/cm$.

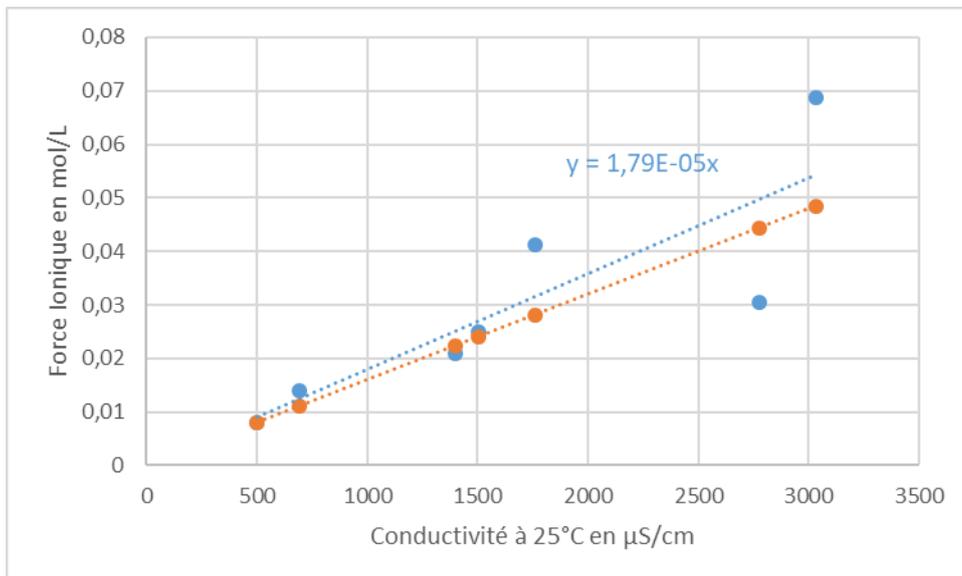


Figure 6 : Relation entre la conductivité et la force ionique de différentes eaux minérales (en ● sont représentés les points issus de la relation générale : $IS \simeq 1,6 \cdot 10^{-5} \times C$ pour une force ionique < 0,064 mol/L)

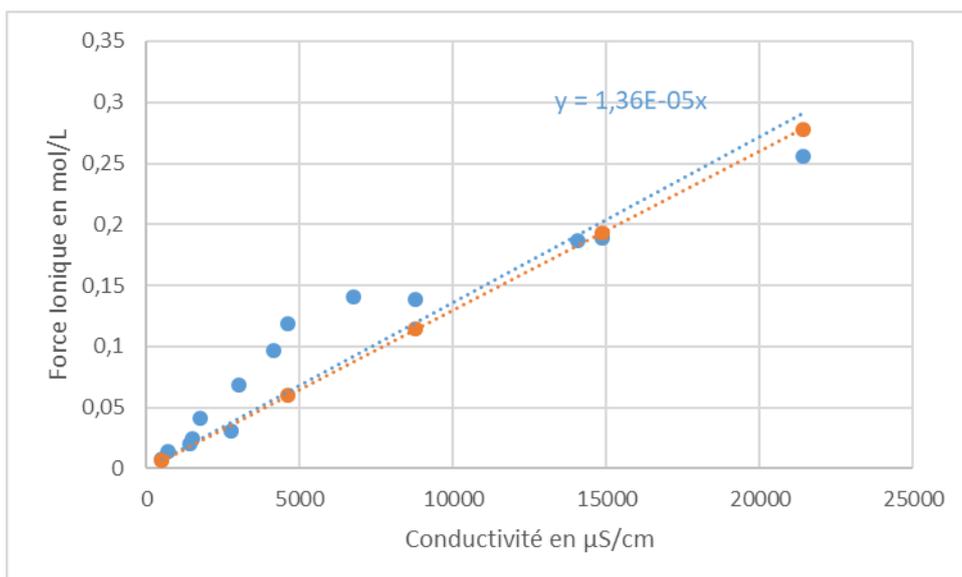


Figure 7 : Relation entre la conductivité et la force ionique de différentes eaux minérales (en ● sont représentés les points issus de la relation générale : $IS \simeq 1,3 \cdot 10^{-5} \times C$ pour une force ionique < 0,5 mol/L)

L'équivalence proposée par la société CIFEC ne repose pas sur la minéralisation au sens global, mais uniquement sur la salinité, c'est-à-dire la concentration en chlorure de sodium. A partir d'une solution de chlorure de sodium pure, il est facile de déterminer la relation entre la concentration en sel et la force ionique (Figure 8).

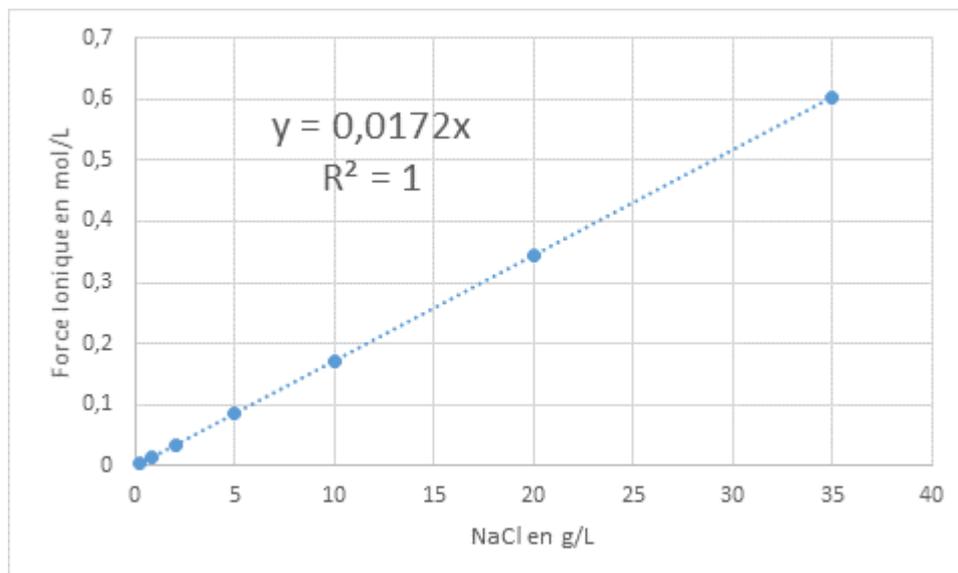


Figure 8 : Relation entre la concentration en NaCl (g/L) et la force ionique (mol/L)

Or, cette relation ne fonctionne pas avec l'équivalence proposée par la société CIFEC, notamment lorsque la salinité augmente (Tableau 2). Dans la littérature, pour de l'eau de mer (35-37 g/L) on trouve une IS entre 0,697 et 0,771 mol/L, donc < 1 , alors que l'équivalence proposée par la société CIFEC donne une IS > 1 pour des solutions entre 2 et 25 g/L.

Tableau 2 : Comparaison des forces ioniques proposées par la société CIFEC et celles calculées selon la relation $IS = 0,0172 \times [NaCl]$ (

Figure 8)

NaCl (mg/L)	IS selon CIFEC	IS selon la relation $IS = 0,0172 \times [NaCl]$
100	$< 0,001$	0,0017
600	$\approx 0,01$	0,0103
1500	$0,1 < IS < 1$	0,0259
15000	$IS > 1$	0,2586

En outre, si on assimile le résidu sec à 180°C à une concentration en NaCl, on s'aperçoit que les forces ioniques déterminées selon la relation $IS = 0,0172 \times [NaCl]$ ou expérimentalement à partir de la composition ionique de l'eau (Tableau 1) convergent (Tableau 3).

Tableau 3 : Comparaison des forces ioniques trouvées selon la relation $IS = 0,0172 \times [NaCl]$ ou en utilisant la composition ionique de l'eau (le résidu sec à 180°C est assimilé à la $[NaCl]$)

Résidu sec à 180°C (mg/L)	IS selon $IS = 0,0172 \times [NaCl]$	IS à partir de la composition ionique	$[NaCl]/\text{Résidu sec}$
503	0,0087	0,0139	1,67%
1710	0,0295	0,0305	73,36%
5818	0,1000	0,1406	28,14%
9692	0,1671	0,1889	66,16%
12998	0,2241	0,2557	78,35%

318875	5,4978	5,4998	95,12%
327346	5,6439	5,8531	96,39%

De façon logique, plus la contribution en NaCl dans le résidu sec est importante, plus l'écart entre l'IS calculée à partir de la composition ionique de l'eau (dite IS « vraie » sur la Figure 9) et l'IS calculée en considérant que le résidu sec est assimilable à la concentration en NaCl ($IS = 0,0172 \times [NaCl] = 0,0172 \times \text{Résidu sec en g/L}$) est minime.

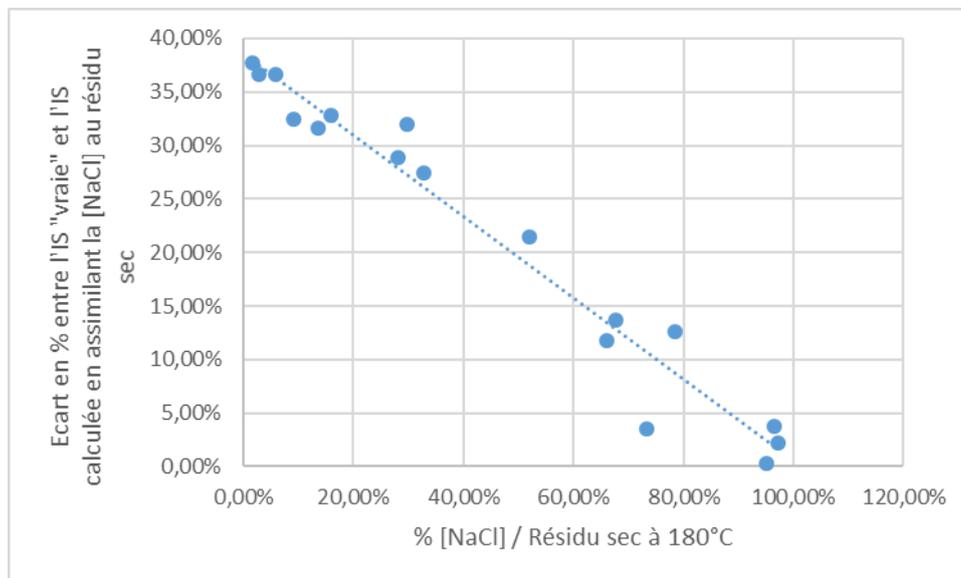


Figure 9 : Pourcentage de la contribution du NaCl dans la résidu sec en fonction de l'écart (%) entre l'IS « vraie » et l'IS calculée avec la formule $IS = 0,0172 \times \text{Résidu sec en g/L}$

En conclusion, les échelles de comparaison établies par la société CIFEC entre la minéralisation de l'eau et la force ionique restent très approximatives, surtout dès que la minéralisation de l'eau (résidu sec à 180°C) dépasse le g/L.

1.6 Opportunité de la prise en compte de la température et de la minéralisation naturelle de l'eau des piscines thermales et des piscines à usage collectif dans le calcul du chlore libre actif, et si oui, à partir de quel niveau de minéralisation

1.6.1 Opportunité de la prise en compte de la température et de la minéralisation naturelle de l'eau des piscines dans le calcul du chlore libre actif

L'équation de base permettant de déterminer la concentration en chlore libre actif à partir de la concentration en chlore libre est la suivante :

$$[Cl_2 \text{ libre actif}] = [Cl_2 \text{ libre}] / (1 + 10^{(pH - pK_a)}) = [Cl_2 \text{ libre}] / (1 + 10^{(pH - (-0,01096 \times T + 7,81126))})^6$$

où, « T » est la température de l'eau en °C

⁶ Il existe d'autres modèles pour estimer la valeur du pKa à partir de la température, comme celui donné dans Desiderio, D.M. and Nibbering, N.M.M. (2010) White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants: Fifth Edition.: $pK_a = 3000 / T - 10,0686 + 0,0253 \times T$, où « T » est la température de l'eau en degré Kelvin (°C + 273,15)

Cette équation basée sur des concentrations est très suffisante pour des solutions avec des forces ioniques faibles (< 0,01 mol/L), car dans ce cas de figure on peut assimiler les concentrations et les activités. En reprenant les équations données plus haut et permettant de déterminer l'IS à partir de la conductivité ou le résidu sec à 180 °C (TDS), cela correspond à une conductivité < 625 µS/cm ou un résidu sec < 400 mg/L.

Quand la force ionique augmente, activité et concentration ne sont plus confondables et c'est pour cette raison que l'équation précédente a tendance à surestimer la teneur en chlore libre actif quand la force ionique de la solution augmente.

Outre son calculateur en ligne, la société CIFEC propose des tables de détermination du chlore libre actif pour différentes conditions (IS \approx 0,01 mol/L et température à 5°C et 20°C, IS \approx 0,01 mol/L et température à 27°C et 35°C, température de 30°C pour IS < 0,001 mol/L, \approx 0,01 mol/L et 0,1 < IS < 1 mol/L). Sur le site de CIFEC, on saisit le pH, la température, la concentration en chlore libre et la force ionique suivant l'échelle discutée précédemment.

Un autre site développé par la société Aqueum propose également un calculateur en ligne (<https://aqueum.com/hocl/>) qui donne la proportion d'acide hypochloreux (HOCl) ou chlore actif libre en %. On y saisit le pH, la température et la force ionique. Si on ne connaît pas cette dernière, le site propose de la déterminer sur la base de la conductivité ou du résidu sec à 180°C (TDS). Le site précise bien que le calculateur est fonctionnel jusqu'à un résidu sec de 20 g/L, soit une force ionique d'environ 0,5 mol/L. Cette limitation est liée à la nature des équations utilisées, qui sont les suivantes :

- La première équation est celle de Davies. C'est elle qui limite le calculateur à une force ionique de 0,5 mol/L, car au-delà elle n'est plus valable :

$$-\log \gamma_i = AZ_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right],$$

Où, « γ_i » est le coefficient d'activité de l'ion considéré, « I » la force ionique, « Z_i » la charge de l'ion considérée et « A » une constante fonction de la température

$$A = 1,82 \times 10^6 (DT)^{-1,5}$$

$$D = [60\,954 / (T + 116)] - 68,937$$

où, « T » est la température en °K (°C + 273,15)

$$\gamma_i = 10^{-\log \gamma_i}$$

Avec l'équation de Davies, on considère que les coefficients d'activité de tous les ions monovalents (γ_m) sont équivalents.

La constante de dissociation de l'acide hypochloreux (K_a) est donnée par l'équation suivante :

$$K_a = \frac{\{H^+\}\{OCl^-\}}{\{HOCl\}} = \frac{(\gamma_m [H^+])(\gamma_m [OCl^-])}{[HOCl]}$$

$${}^c K_a = \frac{K_a}{\gamma_m^2} = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]},$$

où K_a est une valeur tabulée fonction de la température (exemple : K_a à 15°C = 2,329.10⁻⁸) et dont l'annexe 2 fournit quelques valeurs (Desiderio and Nibbering 2010).

La concentration de l'ion H^+ est donnée par la relation suivante :

$$[H^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_m}.$$

et la proportion de l'acide hypochloreux (chlore libre actif) se déduit en combinant l'équation du ${}^c K_a$ et celle du pH

$$\%[HOCl] = 100 \times (1 + {}^c K_a / [H^+])^{-1}$$

En utilisant ces équations dans différentes conditions (température, force ionique et pH), on est capable de tracer les valeurs obtenues par le calculateur Aqueum.

L'objectif a été ensuite de comparer, en les superposant sur un même graphique, les résultats obtenus dans différentes conditions (température, force ionique et pH) en utilisant le calculateur CIFEC, le calculateur Aqueum, l'équation de base ne faisant pas intervenir les coefficients d'activité, et le cas échéant, les tables proposées par CIFEC.

En utilisant le modèle Aqueum pour un pH fixe (7,5), l'influence de la température pour 3 niveaux de force ionique (0,01 M, 0,1 M et 0,5 M) est visualisée sur la Figure 10. L'effet de la température sur le % de chlore libre actif est clairement apparent pour les deux modèles et modélisé suivant des paramétrages similaires (parallélisme des courbes). En revanche, en fonction de la force ionique, on observe que la modélisation proposée par CIFEC pour une IS à 0,01 M correspond à celle proposée par Aqueum pour une IS à 0,1M. Pour une IS à 0,5 M, il y a un écart moyen entre les deux modèles de l'ordre 12,4%, le modèle Aqueum produisant des % de chlore libre actif plus élevé que celui de CIFEC.

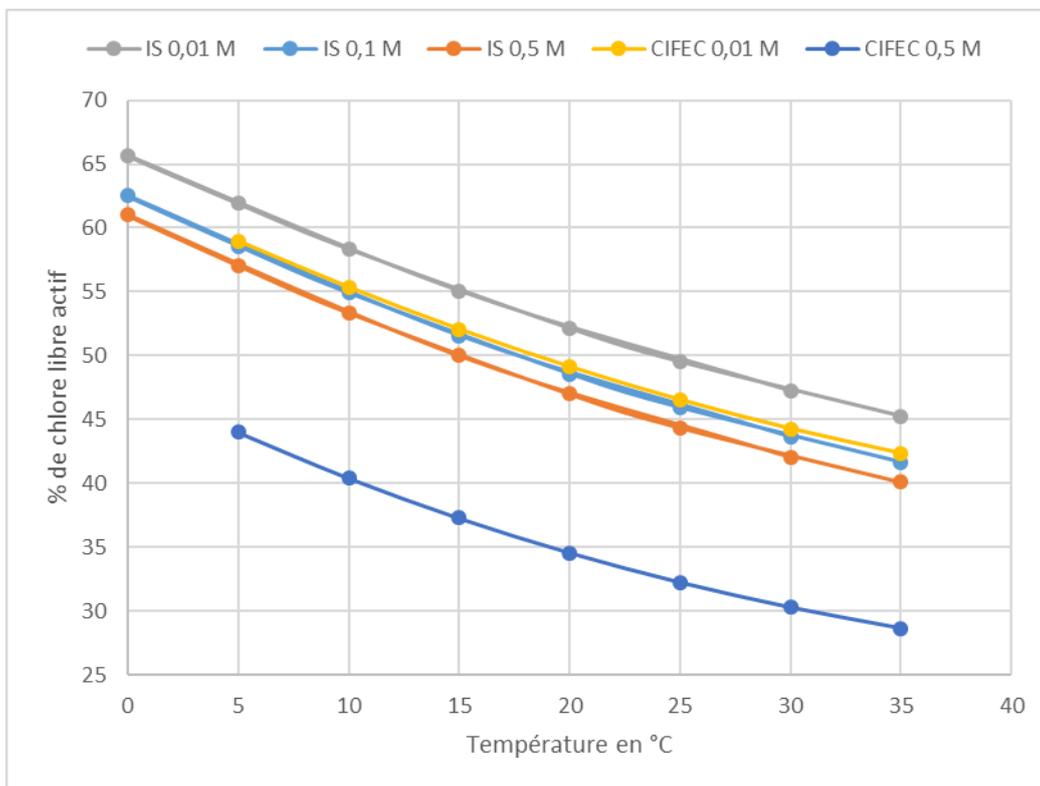


Figure 10 : Evolution du % de chlore libre actif en fonction de la température de l'eau, pour un pH à 7,5 et différentes forces ioniques (pour le modèle Aqueum IS = 0,01 M, 0,1 M et 0,5 M et pour le modèle CIFEC en considérant qu'« eau normalement minéralisée » et « eau minéralisée ou calcaire » correspondent respectivement à des IS de 0,01 M et 0,5 M)

Seul le modèle Aqueum permet d'obtenir une représentation fine de l'influence de la force ionique, car on peut y saisir un grand nombre de valeurs pour la force ionique. Trois représentations sont données sur la Figure 11 pour différentes températures d'eau. L'équation de base ne prenant pas en compte la force ionique de l'eau, elle est traduite par une droite. Pour les valeurs faibles de la force ionique ($\leq 0,01$ M), les écarts avec le modèle Aqueum sont inférieurs à 3,3 % et ont tendance à se réduire et même à s'inverser quand la température augmente (Figure 12). Au-delà d'une force ionique de 0,01 M, ces écarts sur la détermination du % de chlore libre actif sont compris entre 3 et 8,4% et s'accroissent quand la température diminue.

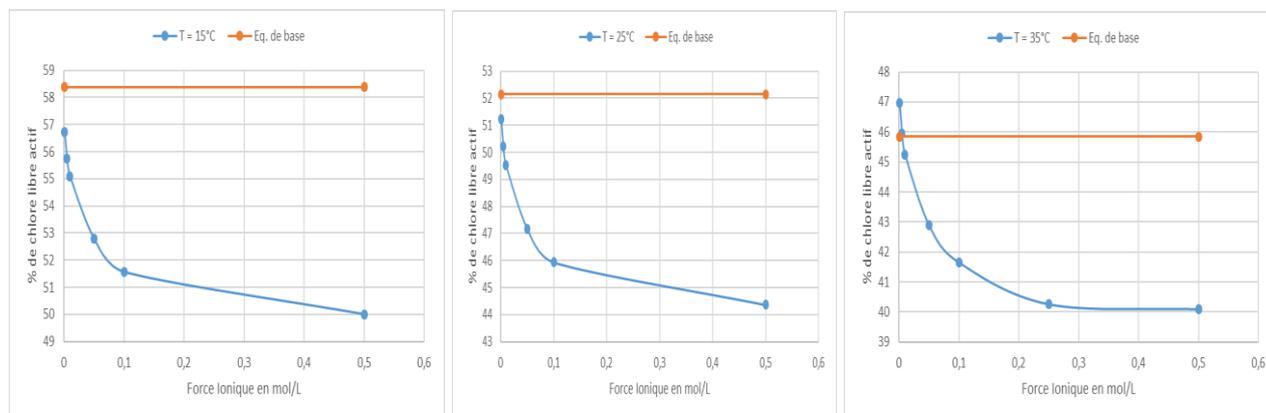


Figure 11 : Evolution du % de chlore libre actif en fonction de la force ionique pour trois températures d'eau différentes (15, 25 et 35 °C) et pour un pH fixe à 7,5 (les courbes bleues ont été obtenues avec le modèle Aqueum et celles en orange avec l'équation de base)

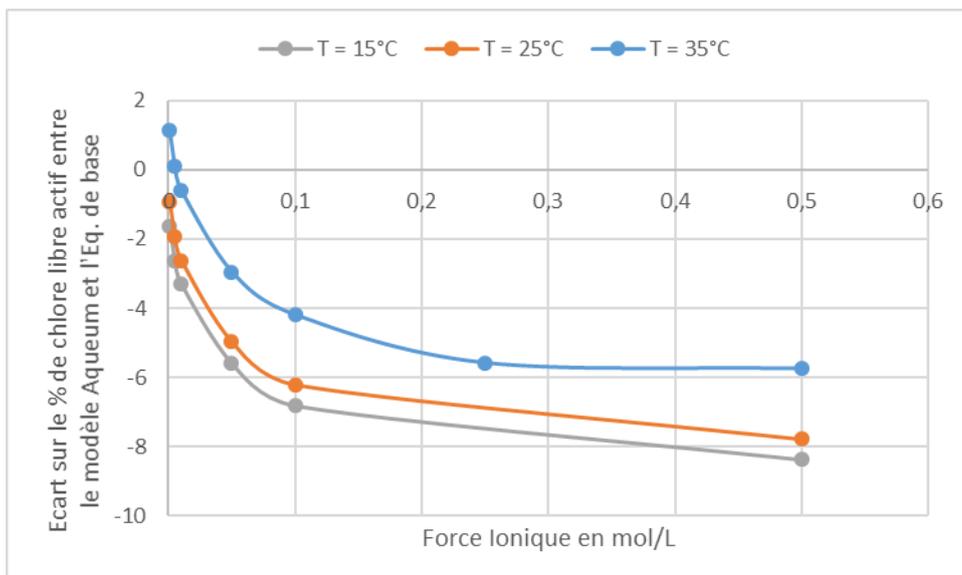


Figure 12 : Représentation des écarts sur la détermination du % de chlore libre actif entre le modèle Aqueum et l'équation de base, en fonction de la force ionique

Il est très difficile de réaliser le même type de comparaison avec le modèle CIFEC en raison du système d'équivalence proposé, qui donne des plages de force ionique pour des types définis d'eau et non des valeurs continues. En considérant que les 3 premiers types d'eau du tableau d'équivalence correspondent respectivement à des valeurs de force ionique de 0,001 M, 0,01 M et 0,5 M, on obtient la Figure 13. A 0,001 M les trois modèles sont cohérents. A 0,01M (limite supérieure donnée par la société CIFEC pour le type « eau normalement minéralisée »), la différence sur la détermination du % en chlore libre actif à 15 ou 35°C est de l'ordre de 3% avec la société Aqueum, mais au-delà elle atteint les 10%.

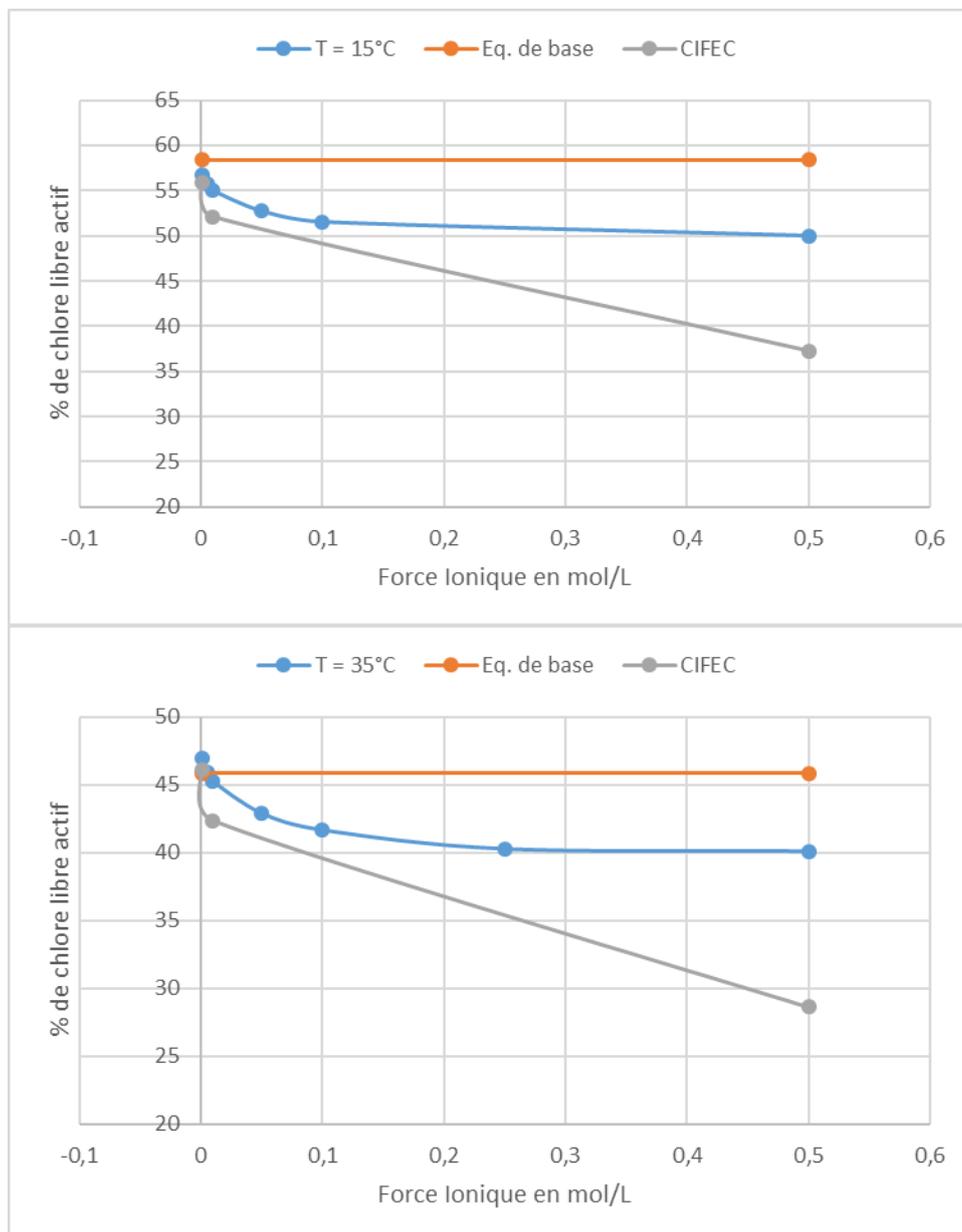


Figure 13 : Evolution du % de chlore libre actif en fonction de la force ionique pour deux températures d'eau (15 et 35 °C) et pour un pH fixe à 7,5 (la courbe bleue a été obtenue avec le modèle Aqueum, celle en orange avec l'équation de base et la grise avec le calculateur CIFEC)

Le système d'équivalence proposée par la société CIFEC reposant sur des approximations de la force ionique trop larges, notamment quand la minéralisation augmente, la modélisation adossée derrière pour calculer le % de chlore libre actif s'en trouve fortement impactée. Par rapport au modèle Aqueum, cela conduit à sous-estimer le % de chlore libre actif de l'ordre de 10% pour les eaux de force ionique supérieure à 0,01M, donc dès qu'on utilise le type « eau minéralisée ou calcaire ».

1.6.2 A partir de quel niveau, faut-il prendre en compte la minéralisation de l'eau des piscines dans le calcul du chlore libre actif ?

En prenant en référence l'équation de base, qui ne tient pas compte de la minéralisation de l'eau, on observe, à pH fixe de 7,5 :

- Un décrochement de l'estimation des % de chlore libre actif pour les modèles Aqueum et CIFEC, dès une IS de 0,01 mol/L. Celui-ci reste modeste pour les deux modèles aux températures d'eau de 15 et 35°C (entre -2,5% (CIFEC à 15°C), +1,1 % (Aqueum à 35°C) (Figure 13);

- Un décrochement de l'estimation des % de chlore libre actif qui s'accroît pour les deux modèles quand la minéralisation augmente, pour atteindre -8,4% pour le modèle Aqueum à 15°C (IS = 0,5 mol/L) et -17,2% pour le modèle CIFEC à 35°C (IS = 0,5 mol/L) (Figure 13).

En conclusion, par rapport à l'équation de base qui ne prend en compte que le facteur température, les modèles Aqueum et CIFEC apportent un niveau de précision supérieur sur la détermination du chlore libre actif, dès que l'IS dépasse les 0,05 mol/L. Ainsi, le modèle Aqueum fournit un % de chlore libre actif inférieur de 6% (à 35°C) à 10% (à 15°C) par rapport à l'équation de base (52,8 contre 58,4 à 15°C et 42,9 contre 45,8 à 35°C). Il n'est possible de calculer ces % pour CIFEC, car il n'y a pas d'abaque pour cette IS.

1.7 Détermination de la teneur en ions bromure de l'eau à partir de laquelle il convient de se référer à la chimie du brome et préconisation technique pour l'analyse du brome

1.7.1 Détermination de la teneur en ions bromure de l'eau à partir de laquelle il convient de se référer à la chimie du brome

1.7.1.1 Chimie du brome

Une description très détaillée des réactions des bromures en milieu oxydant a été donnée par Heeb *et al.* (2014), qui traduit assez bien la diversité des interactions en jeu et la sensibilité des équilibres en fonction de divers facteurs. Selon Heeb *et al.* (2014), on peut considérer plusieurs cas de figure :

- Eau de mer (65 mg/L de bromure, soit 0,81 mM) en l'absence d'espèces consommatrices de chlore et de brome, excepté les bromures: On a réaction très rapide (une dizaine de secondes) du chlore sur les bromures pour donner du brome et des chlorures.

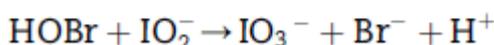
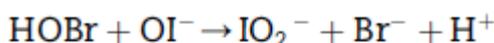


Comme pour le chlore, HOBr est en équilibre avec l'ion hypobromite (BrO^-) :

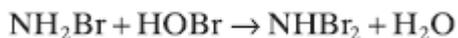


Tant que la quantité en chlore introduite est inférieure à 0,81 mM (environ 58 mg/L), on a une conversion totale du chlore en brome. Au-delà de 58 mg/L, on a une présence simultanée de chlore libre et de brome libre.

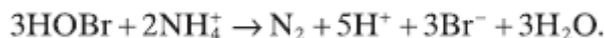
- Eau de mer (65 mg/L de bromure, soit 0,81 mM) en présence d'espèces consommatrices de chlore et de brome (matières organiques, ammoniacque, ...) : on a alors trois grands types de réaction :
 - Réactions conduisant à la formation de sous-produits organo-halogénés stables, entraînant une incorporation irréversible de Cl et Br dans ces sous-produits et donc une diminution de la teneur en bromure de l'eau ;
 - Réactions d'oxydation de composés organiques (ou minéraux) au cours desquelles le brome repasse à l'état de bromure après avoir oxydé ces composés (exemple ci-dessous avec l'iode et la formation d'iodate);



- Réactions formant des sous-produits halogénés instables (bromamines) :



A un certain taux de chloration (breakpoint), on observe la destruction des bromamines suivant la réaction globale :



Les réactions d'oxydation et celles formant des sous-produits halogénés instables contribuent donc à maintenir des bromures en solution qui, avec l'introduction de chlore, forment à nouveau du brome libre. Cela n'exclut pas la formation de composés organochlorés comme CHCl_3 ou CHClBr_2 , car certains composés organiques peuvent réagir d'une manière compétitive avec les bromures par rapport au chlore libre.

- Eau douce contenant des ions bromures : la prédominance de chlore libre ou de brome libre va être notamment fonction du rapport chlore introduit / bromure dans le bassin et de l'importance relative des 3 réactions évoqués ci-dessus. Le tableau 4 illustre les quantités de chlore nécessaires pour oxyder les bromures. Celui-ci montre qu'en présence de quelques mg/L de bromures, tout le chlore devrait être consommé pour former de l'acide hypobromeux.

Tableau 4 : Doses théoriques de chlore nécessaires pour oxyder totalement les ions bromures en brome (en fonction de la concentration en bromures)

[Br ⁻] µg/L	100	200	300	400	500	750	1000	10000	65000
[Br ⁻] µM	1,25	2,5	3,75	5	6,25	9,375	12,5	125	813
mg Cl ₂ / L	0,09	0,18	0,27	0,36	0,44	0,67	0,89	8,89	57,8

1.7.1.2 Les THM bromés peuvent-ils être nécessairement un indicateur d'un résiduel d'HOBr ?

La théorie montrant qu'il existe plusieurs situations possibles et que les diverses réactions sont étroitement gouvernées par de nombreux facteurs, parfois non accessibles ou très changeants au cours du temps, l'idée d'utiliser indirectement un paramètre normalisé pour savoir si la teneur en bromures est suffisante pour considérer que c'est HOBr qui assure la désinfection a été envisagée. C'est la teneur en THM bromés qui a été retenue. On trouve dans la littérature de nombreuses données sur la formation de THM bromés et la teneur en bromures. Plusieurs études ont indiqué que la spéciation des THM et d'autres SPD était sensible à la teneur de l'eau en bromures dans des piscines (Chowdhury *et al.* 2014, Judd and Jeffrey 1995, Lourencetti *et al.* 2012, Manasfi *et al.* 2017, Parinet *et al.* 2012, Ventura and Rivera 1985), comme dans les eaux potables de réseaux de distribution (Bougeard *et al.* 2010, Kampioti and Stephanou 2002).

Il est difficile de d'établir un niveau de bromures à partir duquel la spéciation des THM est notablement impactée au profit des THM bromés, car de nombreux autres facteurs entrent en ligne de compte (pH, type de désinfection, taux de matière organique, % de recyclage de l'eau dans les piscines, teneur en ammoniacque, taux de chloration, ...). On peut cependant relater quelques observations. Pour les eaux potables de réseaux de distribution, selon certains auteurs l'effet de la teneur en bromures sur la spéciation des sous-produits de désinfection s'observent dès 75 µg/L (Bougeard *et al.* 2010), voire 100 µg/L (Singer *et al.* 2002). Mais, certains auteurs notent des incorporations de brome dans des SPD même pour des teneurs inférieures à 10 µg/L de bromure (Kolb *et al.* 2017).

Avec une eau contenant 500 µg/L de bromures, 4 mg C /L de matières organiques, stabilisée à pH = 8 et chlorée à différentes teneurs (entre 1 et 6,4 mg Cl₂ /L), Langsa *et al.* (2017) observent que

l'incorporation de brome dans les sous-produits de désinfection bromés est déjà de 30% dès 1 mg Cl₂ /L.

Dans une eau contenant entre 50 et 140 µg/L de bromures, entre 0,6 et 1,3 mg/L de carbone organique dissous, pas d'ammoniaque (< 2 mg N/L), et chlorée 30 minutes à moins de 1,5 mg Cl₂/L, Duong *et al.* (2003) observent une présence prédominante de CHBr₃ et de deux autres THM mixtes bromés (CHClBr₂ et CHCl₂Br). En revanche dans une eau contenant entre 70 et 240 µg/L de bromures, entre 2 et 6,4 mg/L de carbone organique dissous, de l'ammoniaque (5-25 mg N/L), et chlorée 30 minutes à moins de 1,5 mg Cl₂/L, ils n'observent plus de CHBr₃ et une présence prépondérante de CHCl₃. Ces auteurs expliquent ce résultat par la présence importante d'ammoniaque et le taux de chloration insuffisant pour ce type d'eau. Avant le break-point le chlore est principalement consommé par l'ammoniaque et la quantité de bromures oxydés est très faible. Au-delà du break-point, la fraction de bromures oxydés devient plus importante.

A noter que pour d'autres sous-produits de désinfection, on observe également un taux d'incorporation du brome plus important au fur et à mesure que la teneur en bromure augmente (Lagiere *et al.* 2017). Ainsi, Padhi *et al.* (2019) trouve un net déplacement de la spéciation des AHA vers les composés bromés pour un ratio molaire Br⁻/HOCl de 1,5. Tan *et al.* (2016) observe jusqu'à 94% d'incorporation des bromures initiaux (concentrations entre 400 et 750 µg/L) dans les AOB. Sans détailler, Lagiere *et al.* (2017) mentionnent 100 µg/L comme seuil minimale de bromures pour avoir une formation de sous-produits bromés. Mais, on trouve ce même seuil de 100 µg/L dans une autre publication (Wang *et al.* 2017) qui cite plusieurs études en référence.

Enfin, dans une norme de 2021 (DIN 19643-5⁷), il est indiqué que dans les eaux traitées au chlore et contenant au moins 3 mg/L de bromure, c'est le brome qui assure la désinfection. Cette estimation serait faite sur la base de la proportion de THM bromés dans la teneur totale en THM. Mais dans une version antérieure de 2012 (DIN 19643-1), Hoffmann (2015) expliquait que la valeur minimale de 10 mg/L de bromure fixée pour définir des limites spécifiques de potentiel redox correspondait à la limite inférieure à partir de laquelle on pouvait considérer que la désinfection était assurée par le brome. Sur une même norme, il semble que la position ne soit pas stabilisée sur une teneur minimale en bromure (3 ou 10 mg/L) permettant de penser que c'est le brome qui assure la désinfection.

En conclusion, la consultation de la littérature scientifique et normative ne permet pas de trouver un consensus sur une teneur en THM bromés (ou en bromures) à partir de laquelle on peut considérer que c'est majoritairement l'acide hypobromeux qui assure la désinfection du bassin. Il semble donc que seule la détermination de la teneur en HOBr soit réellement informative. Ce point est abordé dans la section 1.7.2 et dans la conclusion.

1.7.1.3 Teneurs en bromures des piscines en France (Extraction nationale SISE-Eaux)

Initialement, l'objectif était de voir si on pouvait établir une relation entre teneur en bromures et teneur en THM bromés. Cet objectif a été abandonné suite à l'analyse de la littérature (cf. paragraphe précédent) et à l'exploitation des résultats de bromures disponibles dans la base SISE-Eaux d'alimentation (voir ci-dessous). La requête a finalement été utilisée pour fournir une fourchette des concentrations en bromures rencontrées dans les bassins en France.

Cette requête était ciblée sur les eaux de piscines (tous types, y compris les piscines thermales) sur une période comprise entre 2010 et 2022. Pour ces prélèvements, l'objectif était de remonter les résultats d'analyses disponibles parmi les paramètres suivants (

Tableau 5).

⁷ Traitement de l'eau des bassins des piscines et des bains – Partie 5 : Combinaisons de procédés utilisant le brome comme désinfectant, produit à partir de l'ozonation d'eau riche en bromure (24 pages)

Tableau 5 : Paramètres remontées par l'extraction nationale de la base de donnée SISE-Eaux Alimentation

PARAM - Code	PARAM - Nom	PARAM - Famille - Code	PARAM - Famille - Nom
BR	Bromures	MN	MINERALISATION
BRCLM	Bromochlorométhane	OV	COMPOSES ORGANOHALOGENES VOLATILS
BRF	Bromoforme	SP	SOUS-PRODUIT DE DESINFECTION
BRTOT	Brome total	RD	RESIDUEL TRAITEMENT DE DESINFECTION
BRURE	Bromures (utiliser BR)	XX	PARAMETRES INVALIDES
CDT	Conductivité à 20°C	MN	MINERALISATION
CDT25	Conductivité à 25°C	MN	MINERALISATION
CL2COMB	Chlore combiné	RD	RESIDUEL TRAITEMENT DE DESINFECTION
CL2DIS	Chlore disponible	RD	RESIDUEL TRAITEMENT DE DESINFECTION
CL2LIB	Chlore libre	RD	RESIDUEL TRAITEMENT DE DESINFECTION
CL2LIBA	Chlore libre actif	RD	RESIDUEL TRAITEMENT DE DESINFECTION
CL2TOT	Chlore total	RD	RESIDUEL TRAITEMENT DE DESINFECTION
CLF	Chloroforme	SP	SOUS-PRODUIT DE DESINFECTION
COF	COT après floc filr.	XX	PARAMETRES INVALIDES
COT	Carbone organique total	MO	OXYGENE ET MATIERES ORGANIQUES
DBRMCL	Chlorodibromométhane	SP	SOUS-PRODUIT DE DESINFECTION
DCLMBR	Dichloromonobromométhane	SP	SOUS-PRODUIT DE DESINFECTION
MOAC	Oxydab. KMnO4 en milieu acide à chaud	MO	OXYGENE ET MATIERES ORGANIQUES
MOAF	Oxydab. KMnO4 en milieu acide à froid	MO	OXYGENE ET MATIERES ORGANIQUES
MOBC	Oxydab. KMnO4 en milieu basique à chaud	MO	OXYGENE ET MATIERES ORGANIQUES
PH	pH	CC	EQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE
TEAU	Température de l'eau	EN	CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL
THM	Somme des Trihalométhanes analysés	SP	SOUS-PRODUIT DE DESINFECTION
THM4	Trihalométhanes (4 substances)	SP	SOUS-PRODUIT DE DESINFECTION

L'analyse des données sur les teneurs en bromures (BR et BRURE, sachant que le paramètre BRURE a été définitivement gelé fin 2019 dans SISE-Eaux) révèle quelques piscines avec des concentrations en bromures supérieures à celle de l'eau de mer (65 mg/L). Pour le paramètre BRURE, on trouve 795 enregistrements entre 2010 et 2017 (88%), concentrés sur Amnéville (57), une piscine de chambre d'hôtes (12) et Bar sur Seine (10). Pour le paramètre BR, on trouve 50 enregistrements entre 2010 et 2017 (1%), concentrés sur Limoux (11), Gruisan (11) et un établissement de balnéothérapie dans l'Hérault (34). Les valeurs extrêmes pour ces deux paramètres atteignent les 630 mg/L et les 340 mg/L, respectivement. Entre 2018 et 2022, on trouve encore 61 enregistrements supérieurs à 65 sur le paramètre BRURE (80%), acquis jusqu'en octobre 2019. La valeur maximale est de 141. Elles concernent des communes déjà identifiées (Amnéville (57), Bar sur Seine (10)), mais aussi des gîtes situés sur les communes de Vulaines (10) et de Paisy-Cosdon (10). Entre 2018 et 2022, on trouve encore 478 enregistrements supérieurs à 65 sur le paramètre BR (62%). Le maximum est 268. Elles concernent principalement des établissements déjà identifiées (Amnéville (57), Limoux (11)) et dans une moindre mesure un établissement de Thalasso thérapie (34) et le gîte de Paisy-Cosdon (10) évoqué précédemment.

1.7.2 Préconisation technique pour l'analyse du brome

Pour l'analyse du brome en eau de mer ou dans les eaux très riches en bromures, en raison du pouvoir oxydant élevée des bromamines et de l'absence de valeur réglementaire sur les bromamines, il n'est pas pertinent de chercher à distinguer les formes brome libre et brome total.

La société CIFEC propose un protocole de dosage du brome en présence de chlore (annexe 3). Il repose sur un principe décrit par Madec and Courtot-Coupez (1981), qui selon ces auteurs donne des résultats équivalents à ceux obtenus avec une méthode au rouge de phénol (Sollo *et al.* 1971).

Afin de déterminer approximativement une teneur en bromures à partir de laquelle, on peut considérer que la majorité de la désinfection est assurée par l'acide hypobromeux, l'étude suivante pourrait être menée. Brièvement, elle consisterait à analyser plusieurs piscines ayant des teneurs en bromures différentes et à mesurer les teneurs en brome et en chlore grâce au protocole proposé par la société CIFEC. Cela permettrait potentiellement de déterminer une zone à partir de laquelle la teneur en bromures est suffisante pour considérer qu'H₂OBr est largement majoritaire et qu'il convient alors d'utiliser la chimie du brome en lieu et place de la chimie du chlore.

Conclusions

Concernant les recueils des constats par les laboratoires et les ARS, nous pouvons noter :

- L'absence de consensus sur le besoin de la prise en compte de la minéralisation pour le calcul du chlore libre actif.
- Les protocoles de mesures pour le brome sont généralement basés sur le principe colorimétrique DPD avec des protocoles pouvant varier.

Concernant la prise en compte de la minéralisation pour le calcul du chlore libre actif et l'adéquation des échelles de comparaison établies par la société CIFEC, il a été relevé que :

- Les échelles de comparaison établies par la société CIFEC entre la minéralisation de l'eau et la force ionique restent très approximatives, surtout dès que la minéralisation de l'eau (résidu sec à 180°C) dépasse le g/L.
- La prise en compte de la minéralisation permet une approche plus rigoureuse avec l'obtention de valeurs de chlore libre actif plus exactes, surtout quand la force ionique de l'eau commence à dépasser les 0,05 M ($\approx 3000 \mu\text{s/cm}$).

Néanmoins cette approche scientifique se heurte à certaines difficultés :

- Interprétation différente selon les opérateurs (exploitants, laboratoires agréés).
- Pour un même bassin, la minéralisation peut varier selon le renouvellement de l'eau du bassin, information non disponible sur le terrain au moment du prélèvement. Cette minéralisation est susceptible de modifier le choix de l'abaque. L'information immédiate à l'exploitant paraît plus compliquée.
- Il n'existe pas d'assise réglementaire pour prendre en compte la minéralisation pour la mesure du chlore libre actif.
- Le modèle CIFEC, largement utilisé par les laboratoires et les exploitants, présente un biais en raison d'une estimation trop approximative et segmentée de la force ionique pour les eaux minéralisées. Cela conduit très probablement à minimiser le % de chlore libre actif présent dans les bassins. La société CIFEC semble prête à modifier ses abaques et calculateurs, mais le délai de mise en application serait probablement variable selon les acteurs.

Enfin pour information, sur le plan réglementaire et d'après un rapport⁸, il semble que parmi l'Allemagne, les Pays-Bas et la Belgique, seule la France a fixé une valeur réglementaire pour le chlore libre actif, ces autres pays ayant opté pour une valeur réglementaire sur le chlore libre disponible.

Dans l'hypothèse d'absence de prise en compte de la force ionique :

La surestimation du chlore libre actif peut atteindre 12-14 % par rapport au modèle Aqueum, mais 36-38% par rapport au modèle CIFEC (pour une force ionique de 0,5 M). A rapprocher des valeurs d'incertitudes analytiques acceptables en chlore pour les agréments dont le seuil est à 30 %.

⁸ Etude de procédés de désinfection et filtration visant à réduire l'utilisation du chlore dans les piscines publiques wallones. https://infrastructures.wallonie.be/files/PDF/POUVOIR%20LOCAL/4-INFRASTRUCTURES-LOCALES/1%201%20Infrasports/expertise-bao-aide%20conception/Etude_procedes_desinfection_filtration.pdf

Pour un même modèle, la température ne joue pas un rôle important dans la surestimation du chlore libre actif : à 15°C ou 35°C on a une surestimation du chlore libre actif par rapport au modèle Aqueum de 14,3 et 12,5% respectivement et de 36,1 et 37,5% pour le modèle CIFEC.

Concernant la teneur en ions bromure de l'eau à partir de laquelle il convient de se référer à la chimie du brome

Sur la base des données scientifiques, normatives et réglementaires consultées, il est très difficile de déterminer la teneur en ions bromure de l'eau à partir de laquelle il convient de se référer à la chimie du brome, car cela dépend étroitement de nombreux paramètres. En outre, il n'existe, à notre connaissance, aucune étude apportant des données sur des concentrations en HOBr et bromures dans des bassins. Sous réserve de faisabilité, une telle approche serait probablement à envisager pour apporter un élément de réponse.

Cependant, dans le cadre des piscines d'eaux de mer désinfectées au chlore, la teneur en bromures est suffisamment conséquente (65 mg/L) pour qu'on puisse raisonnablement considérer qu'HOBr est largement majoritaire et que c'est la chimie du brome qui intervient en lieu et place du chlore.

Recommandations et perspectives :

Au regard de ces éléments, il peut être proposé pour calculer le chlore libre actif de :

- Ne pas prendre en compte la minéralisation des échantillons pour des eaux de conductivité < 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- Recourir à une correction de minéralisation selon une modélisation adaptée pour des eaux de conductivité > 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Pour aller plus loin dans ces travaux, il convient de :

- Prévoir un essai inter laboratoires sur la mesure du brome. Cet essai pourrait être réalisé sur une piscine d'eau de mer et aurait pour objectif d'évaluer les protocoles habituellement mis en œuvre par les laboratoires. En fonction des résultats de cet essai inter laboratoires des préconisations techniques pourront être émises envers les laboratoires.
- Mener des travaux complémentaires en laboratoire pour mieux appréhender le seuil au-delà duquel la chimie du brome s'applique. Ces travaux pourraient être menés sur des piscines thermales de minéralisation variables avec des mesures de THM et des mesures d'oxydants telles que décrites en annexe du rapport.

Date de validation du rapport : 01/06/2023

Bibliographie

- 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.
- Chowdhury, S., Al-hooshani, K. and Karanfil, T. (2014) Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs. *Water Research* 53, 68-109.
- Desiderio, D.M. and Nibbering, N.M.M. (2010) *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants: Fifth Edition*.
- Duong, H.A., Berg, M., Hoang, M.H., Pham, H.V., Gallard, H., Giger, W. and Von Gunten, U. (2003) Trihalomethane formation by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam. *Water Research* 37(13), 3242-3252.
- Heeb, M.B., Criquet, J., Zimmermann-Steffens, S.G. and von Gunten, U. (2014) Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds — A critical review. *Water Research* 48, 15-42.
- Hoffmann, M. (2015) Ozone-Bromine Treatment – Water Treatment in Public Pools without Chlorine: A New Standard? *Ozone: Science & Engineering* 37(5), 456-466.
- Judd, S.J. and Jeffrey, J.A. (1995) Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids. *Water Research* 29(4), 1203-1206.
- Kampioti, A.A. and Stephanou, E.G. (2002) The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water. *Water Research* 36(10), 2596-2606.
- Kolb, C., Francis, R.A. and VanBriesen, J.M. (2017) Disinfection byproduct regulatory compliance surrogates and bromide-associated risk. *Journal of Environmental Sciences (China)* 58, 191-207.
- Lagiere, J., El Najjar, N.H., Dubourg, K., Labarthe, S. and Ohayon, C. (2017) Bromine chemistry applied to disinfection of swimming pool water: A literature review. *Revue des Sciences de l'Eau* 30(3), 227-245.
- Langsa, M., Heitz, A., Joll, C.A., Von Gunten, U. and Allard, S. (2017) Mechanistic Aspects of the Formation of Adsorbable Organic Bromine during Chlorination of Bromide-containing Synthetic Waters. *Environmental Science and Technology* 51(9), 5146-5155.
- 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(1), 59-67.
- Madec, C. and Courtot-Coupez, J. (1981) Conditions D'Exploitation De La Methode A La Diethyl-P.Phnylenediamine Au Dosage Du Brome Libre Et/Ou Combine En Milieu Marin. *Analytical Letters* 14(14), 1151-1164.
- 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.
- McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K. and Ryan, J.N. (2012) Comparison of electrical conductivity calculation methods for natural waters. *Limnology and Oceanography: Methods* 10(NOVEMBER), 952-967.
- Padhi, R.K., Subramanian, S. and Satpathy, K.K. (2019) Formation, distribution, and speciation of DBPs (THMs, HAAs, ClO₂⁻, and ClO₃⁻) during treatment of different source water with chlorine and chlorine dioxide. *Chemosphere* 218, 540-550.
- Parinet, J., Tabaries, S., Coulomb, B., Vassalo, L. and Boudenne, J.L. (2012) Exposure levels to brominated compounds in seawater swimming pools treated with chlorine. *Water Research* 46(3), 828-836.
- Polemio, M., Bufo, S. and Paoletti, S. (1980) Evaluation of ionic strength and salinity of groundwaters: effect of the ionic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44(6), 809-814.
- Rodier, J. (2009) *L'Analyse de l'Eau*, Dunod.

Singer, P.C., Weinberg, H., Brophy, K., Liang, L., Roberts, M., Grisstede, I., Krasner, S.W., Baribeau, H., Arora, H. and Najm, I. (2002) Relative Dominance of HAAs and THMs in Treated Drinking Water, American Water Works Association, Denver, Colorado.

Sollo, F.W., Larson, T.E. and McGurk, F.F. (1971) Colorimetric Methods for Bromine. *Environmental Science and Technology* 5(3), 240-246.

Tan, J., Allard, S., Gruchlik, Y., McDonald, S., Joll, C.A. and Heitz, A. (2016) Impact of bromide on halogen incorporation into organic moieties in chlorinated drinking water treatment and distribution systems. *Science of the Total Environment* 541, 1572-1580.

Ventura, F. and Rivera, J. (1985) Factors influencing the high content of brominated trihalomethanes in Barcelona's water supply (Spain). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 35(1), 73-81.

Wang, Y., Small, M.J. and Vanbriesen, J.M. (2017) Assessing the Risk Associated with Increasing Bromide in Drinking Water Sources in the Monongahela River, Pennsylvania. *Journal of Environmental Engineering (United States)* 143(3).

ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de Saisine



SOUS-DIRECTION PREVENTION DES RISQUES LIÉS
A L'ENVIRONNEMENT ET A L'ALIMENTATION
BUREAU QUALITE DES EAUX
DGS/EA4 – N° 67
Affaire suivie par :
Sabrina MEKHOUS et Marie GUICHARD
Tél. : 01 40 56 82 57 / 57 35
Mél. : sabrina.mekhous@sante.gouv.fr /
marie.guichard@sante.gouv.fr
N° D-21-007271



Direction générale de
la santé

Paris, le 10 MARS 2021

Le Directeur général de la santé

à

Monsieur le Directeur général du Laboratoire
d'Hydrologie de Nancy
(LHN-ANSES)

Objet : Demande d'expertise scientifique et technique : Mesure des oxydants dans l'eau des piscines thermales et des piscines à usage collectif alimentées par une eau moyennement ou fortement minéralisée

N/Réf. : DGS EA4 N°210011 (*Numéro de dossier à rappeler dans toute correspondance*)

PJ : 1

Depuis quelques mois, la Direction générale de la santé est régulièrement interrogée par des Agences régionales de santé (ARS) sur la mesure des oxydants (chlore libre actif, brome total) dans les piscines thermales et les piscines à usage collectif alimentées par une eau moyennement ou fortement minéralisée.

Ces ARS indiquent des différences significatives dans les valeurs de chlore libre actif mesurées par certains laboratoires et exploitants. En effet, ces derniers considèrent que l'utilisation des abaques classiques (pour une eau faiblement ou peu minéralisée) prenant en compte les valeurs de chlore libre et de pH pour la détermination de la valeur de chlore libre actif dans l'eau de ces bassins est inadaptée en raison de la minéralisation naturelle de l'eau.

Pour la mesure du chlore libre actif dans ce type de bassins, plusieurs laboratoires et établissements utiliseraient le « calculateur du chlore actif » mis en place par la société CIFEC¹, qui tient compte de la teneur en chlore libre (mesurée sur site à la DPD1), de la température, du pH ainsi que de la minéralisation de l'eau (appréciée par la force ionique de l'eau, avec cinq classes de minéralisation définies).

S'agissant des piscines thermales et des piscines à usage collectif, la réglementation en vigueur² prévoit l'analyse sur site des paramètres « chlore libre » et « chlore total ». A l'heure actuelle, et contrairement à la réglementation relative aux piscines à usage collectif mentionnées à l'article D. 1332-1 du Code de la santé publique, aucune exigence de qualité pour ce paramètre n'est définie pour l'eau des piscines thermales. Pour ces dernières, en l'absence de valeur limite, les ARS et les gestionnaires d'établissements s'appuient généralement sur les valeurs définies pour les piscines à usage collectif (soit entre 0,4 et 1,4 mg/L de chlore libre actif pour un pH compris entre 6,9 et 7,7). Par ailleurs, les règles en vigueur n'indiquent pas s'il convient de prendre en compte la minéralisation de l'eau dans le calcul du chlore libre actif pour ces piscines.

¹ <https://www.cifec.fr/calcul-du-chlore-actif>

² Arrêté du 22 octobre 2013 modifié relatif aux analyses de contrôle sanitaire et de surveillance des eaux conditionnées et des eaux minérales naturelles utilisées à des fins thérapeutiques dans un établissement thermal ou distribuées en buvette publique

Le référentiel d'analyses du contrôle sanitaire des eaux³ indique que la mesure du chlore libre actif peut être réalisée « à partir d'abaques ou à partir de logiciels intégrant la température et la minéralisation de l'échantillon » et précise que « ces derniers apportent une plus grande précision de la mesure et doivent être privilégiés, en particulier en cas de divergence avec les données de l'exploitant ou pour les piscines d'eaux thermales présentant une minéralisation importante ».

De fait, ces ARS s'interrogent sur l'opportunité de prendre en compte la minéralisation de l'eau pour le calcul du chlore libre actif dans les piscines thermales alimentées par une eau minérale naturelle moyennement ou fortement minéralisée. Cette même question se pose également pour les piscines à usage collectif alimentées par une eau distincte de l'eau du réseau de distribution publique, qui peut être moyennement ou fortement minéralisée.

En outre, pour les piscines thermales et les piscines à usage collectif alimentées par une eau très fortement minéralisée telle qu'une eau saline (ex : eau de mer) naturellement riche en ions bromure, le pouvoir désinfectant de l'eau semble être indépendant du pH dans la mesure où il est lié à la chimie du brome.

Dans ce contexte, la gestion des situations de non-conformité ou de dégradation de la qualité de l'eau compliquent la prise de décision par les ARS et la mise en œuvre d'éventuelles mesures correctives par les exploitants.

Aussi, je sollicite votre agence pour conduire une expertise scientifique et technique sur le sujet qui doit permettre d'examiner et de répondre aux points suivants :

- Recueil des éventuels constats et difficultés rencontrés par les laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux pour effectuer cette mesure ;
- Adéquation des échelles de comparaison établies par la société CIFEC entre la minéralisation de l'eau et la force ionique ;
- Opportunité de prise en compte de la température et de la minéralisation naturelle de l'eau des piscines thermales et des piscines à usage collectif dans le calcul du chlore libre actif, et si oui, à partir de quel niveau de minéralisation ;
- Détermination de la teneur en ions bromure de l'eau à partir de laquelle il convient de se référer à la chimie du brome et préconisations techniques pour l'analyse du brome.

A toutes fins utiles, le bureau de la qualité des eaux de la DGS vous communique un document synthétisant les échanges avec les ARS sur cette question.

Le dossier est enregistré à la Direction générale de la santé sous le numéro DGS EA4 N° 210011 et intitulé comme suit :

DEMANDE D'EXPERTISE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE : MESURE DES OXYDANTS DANS L'EAU DES PISCINES THERMALES ET DES PISCINES A USAGE COLLECTIF ALIMENTEES PAR UNE EAU MOYENNEMENT OU FORTEMENT MINERALISEE.

Je vous remercie de bien vouloir me transmettre, dans les meilleurs délais, votre proposition de contrat d'expertise comprenant notamment les modalités de traitement et de restitution des travaux, ou toute demande d'informations complémentaires qui apparaîtraient nécessaires à l'instruction de cette demande. Votre avis sur cette demande est attendu avant le **31 décembre 2021**.

Mes services se tiennent à votre disposition pour tout renseignement complémentaire.

Jérôme SALOMON



³ ANSES – Référentiel d'analyses du contrôle sanitaire des eaux (version 3 de septembre 2020)

Annexe 2 :

TABLE 2.2. Values of the Henry's, Disproportionation, and Acid Ionization Constants for Chlorine as a Function of Temperature

Temperature (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35
K_H (atm-l/mol)	(6.11)	(7.53)	9.17	(11.17)	13.57	(16.15)	19.16	(22.79)
$K_d \times 10^4$ (mol ² /l ²)	1.458	(1.865)	(2.329)	2.809	(3.375)	3.944	(4.498)	5.104
$K_a \times 10^8$ (mol/l)	1.496	1.761	2.041	2.329	2.620	2.906	3.183	3.443
pK_a	7.825	7.754	7.690	7.633	7.582	7.537	7.497	7.463

Values shown are for zero ionic strength (infinite dilution). Values of K_H are as reported by Aieta and Roberts¹ or, if shown in parentheses, calculated from their data (Eq. 2.2); values of K_d are as reported by Connick and Chia¹¹ or, if shown in parentheses, calculated from their data (Eq. 2.5); and the values of K_a and pK_a were calculated using Morris's²⁴ equation (Eq. 2.11).

Annexe 3 : Méthode CIFEC pour le brome en présence de chlore

DOSAGE DU BROME EN PRESENCE DE CHLORE

Détermination séparée :
- Brome libre
- Brome combiné
- Chlore libre
- Chlore combiné

I. REACTIFS NECESSAIRES

- Pilules DPD n° 1 vertes
- Pilules DPD n° 3 vertes
- Pilules DPD n° 4
- Pilules DB ou solution DB
- Pilules NH₃g

II. MATERIEL NECESSAIRE

Matériel identique à celui servant au dosage du brome libre et du brome combiné (cf. notice 225).

III. MODE OPERATOIRE

- Prendre quatre éprouvettes et leurs bouchons, les rincer trois fois avec de l'eau à analyser.
- Les remplir avec cette même eau jusqu'au trait 10 ml, de préférence avec une seringue.
- Fermer la première éprouvette avec son bouchon, puis la placer dans le compartiment gauche du comparateur. Elle sert de "blanc", car cet échantillon d'eau est sans réactif.

1ère séquence : dosage du brome total et du chlore libre

- Ajouter dans la seconde éprouvette une pilule DPD n° 1 verte, l'écraser avec l'agitateur, la fermer avec son bouchon et agiter pour homogénéiser la couleur obtenue.
- Placer cette éprouvette dans le compartiment droit du comparateur
- Effectuer la mesure en tournant le disque jusqu'à concordance entre les couleurs.
Soit A la valeur obtenue.

2ème séquence : dosage du brome total et du chlore total

- Dans l'éprouvette contenant la pilule DPD n° 1 verte ajouter une pilule DPD n° 3 verte.
- Ecraser la pilule, mélanger et attendre deux minutes
- Effectuer ensuite la mesure.
Soit B la valeur obtenue.

3ème séquence : dosage du brome total

- Ajouter dans la troisième éprouvette une pilule NH₃g, l'écraser à l'aide de l'agitateur.
- Introduire ensuite une pilule DPD n° 1 et dissoudre la pilule.
- Effectuer la mesure.
Soit C la valeur obtenue.

4ème séquence : dosage du brome combiné et du chlore combiné.

- Ajouter dans la quatrième éprouvette une pilule DB, l'écraser avec l'agitateur, ou bien ajouter quelques gouttes de solution DB.
- Fermer l'éprouvette avec son bouchon agiter pour homogénéiser puis laisser reposer 30 secondes.
- Après cette attente, ajouter une pilule DPD n° 1, dès désagrégation écraser la pilule puis ajouter une pilule DPD n° 3 et l'écraser ; dès désagrégation, fermer de nouveau l'éprouvette avec son bouchon et agiter pour homogénéiser.
- Placer l'éprouvette dans le compartiment droit du comparateur.
- Effectuer la mesure en tournant le disque jusqu'à concordance entre les couleurs.
Soit D la valeur obtenue.

IV. EXPRESSION DES RESULTATS

Lecture A	DPD 1	brome libre + brome combiné + chlore libre = brome total + chlore libre
Lecture B	DPD 1 + DPD 3	brome total + chlore libre + chlore combiné = lecture A + chlore combiné
Lecture C	NH ₃ g + DPD 1	brome total
Lecture D	DB + DPD 1 + DPD 3	brome combiné + chlore combiné

IV. RESULTATS EXPRIMES EN mg/l DE BROME (avec disques brome 3/53A ou 3/53B ou 3/53S)

- brome total = C
- brome combiné = D - B + A
- brome libre = C - D + B - A
- chlore libre = A - C
- chlore combiné = B - A
- chlore total = B - C

Pour exprimer le chlore en mg/l de chlore, multiplier les résultats par 0,44 soit :

- chlore combiné = (B - A) x 0,44 (exprimé en mg/l de chlore)
- chlore libre = (A - C) x 0,44 (exprimé en mg/l de chlore)

Annexe 4 : Suivi des actualisations du rapport

[à utiliser si le rapport est révisé afin de tracer et de rendre clairement visibles les modifications.]

Date	Page	Description de la modification