

Chlorate et bromate dans les piscines, évaluation de la situation et mesures à prendre pour minimiser ces polluants

Gérard DONZÉ^{1*}, Urs Peter VONARBURG² et Ursula von WARTBURG²

¹ Division des produits chimiques, Office fédéral de la santé publique, Boite postale, 3003 Berne, Suisse

² Laboratorium der Urkantone, Föhneneichstrasse 15, 6440 Brunnen, Suisse

*Auteur de correspondance : gerard.donze@bag.admin.ch

(Article reçu le 5 mars 2012 ; accepté le 11 mai 2012)

Résumé – L'eau des piscines publiques est désinfectée à l'aide de différents traitements, la chloration étant la plus fréquente. Dans les eaux de baignade les concentrations en sous-produits de désinfection (SOD) varient en fonction des caractéristiques des substances désinfectantes. Notre étude se focalise sur le chlorate et le bromate, substances persistantes et s'accumulant car elles ne sont retenues par aucun filtre et leur oxydation n'est pas possible. Celles-ci augmentent jusqu'à ce que l'eau des bassins soit totalement renouvelée. Par l'analyse statistique de 553 échantillons d'eau de baignade nous dégagons les facteurs qui influencent significativement les concentrations en chlorate ou bromate. Durant huit ans, les échantillons ont été prélevés à intervalles irréguliers dans 42 piscines.

Bromate: des concentrations mesurables en bromate ne sont observées qu'avec le procédé NaBr-ozone (médiane 0,99 mg $\text{BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, max 2,0 mg $\text{BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) et l'eau de Javel (NaClO) (médiane 0,04 mg $\text{BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, max 1,4 mg $\text{BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) ; ces concentrations sont statistiquement différentes.

Chlorate: les concentrations en chlorate varient énormément selon le type de désinfectant ($p < 0,001$, test du rapport de vraisemblance) ; ce facteur a bien plus d'influence que les traitements additionnels aux UV (moyenne pression) ou à l'ozone. Les concentrations les plus élevées sont observées dans l'eau traitée avec NaClO (médiane 8,1 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, max. 109,4 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) et avec NaClO formé par électrolyse de NaCl et stocké provisoirement (médiane 5,2 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, max. 26,9 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) ; pour les deux traitements de grandes différences sont observées entre les piscines.

La concentration médiane de chlorate avec l'hypochlorite de calcium est à 2,26 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (max. 20,3 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$), et à 0,27 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$

avec l'électrolyse de HCl formant l'acide hypochloreux (max. 2,7 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$). Les différences inter-piscines sont moins accentuées.

L'analyse statistique montre que les facteurs *ozone*, *UV*, *bassin en plein air ou non*, *type de bassin* ainsi que la *substance utilisée pour réguler le pH* influencent les concentrations en chlorate.

Au vu de nos résultats et de la littérature sur la toxicité de ces substances, un catalogue de mesures est proposé pour éviter que l'eau de baignade ne soit trop fortement contaminée par ces polluants.

Mots-clés : Chlorate, bromate, sous-produit de désinfection, piscine, désinfection, électrolyse, hypochlorite, chloration, brome

Abstract – Chlorate and bromate in Swiss swimming pools.

Influence of disinfectant type. Swimming water is disinfected with various treatments, chloration being the most common. The properties of disinfecting agents influence directly the concentration of certain by-products (DBPs), this is the case for chlorate and bromate, subjects of this study. These substances accumulate because no filter retain them and since their oxidation is not possible. By means of statistical analysis of 553 pool water samples we identified the factors influencing significantly the concentration of these DBPs. During eight years 42 public pools of Central Switzerland, that are operated according to SIA 385/9 norm, have been sampled at irregular intervals. This norm defines the construction, the water treatments, the quality of swimming water and since 2011 gives a reference value for chlorate ($<4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and tolerance values for chlorate ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and bromate ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). During the study seven pools changed the type of treatment, what provide us with interesting comparisons (Fig. 7).

Bromate: Only two disinfectant types resulted in measurable bromate concentrations: NaBr-ozone results in a median of $0.99 \text{ mg BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, (max $2.0 \text{ mg BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) and bulk hypochlorite (NaClO) with a median at $0.04 \text{ mg BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (max $1.4 \text{ mg BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$); these concentrations are statistically different.

Chlorate: Dependent to the type of disinfectant great differences in chlorate are observed ($p < 0.001$, Likelihood ratio test, Figs. 1 and 2), the substance has more impact than additional treatments such as UV or ozone (Tab. IV). The highest chlorate concentrations were found in water treated with bulk NaClO with a median at $8.1 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=179$, max. $109.4 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) and with electrolysis producing NaClO which is stored temporarily (median = $5.2 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, max. $26.9 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, $n=106$). The tolerance value was not respected in respectively 42.5 % and 21.7 % of analyses (Tab. III), and in both cases we observed high variations between pools (Figs. 3 and 4). This suggests that some manipulations contribute to high chlorate content, e.g. inappropriate storage or *in situ* production at too high temperature.

The median content of chlorate with calcium hypochlorite was $2.26 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ and only 3 of 156 analyses were above the tolerance value (max. $20.3 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$). With electrolysis producing hypochlorous acid (HClO) the median content was $0.27 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (max. $2.7 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, $n = 36$). These concentrations were clearly lower than those with NaClO treatments and in addition, the variations between pools were

smaller (Figs. 5 and 6). The results suggest that these treatments are less affected by maintenance, storage or employees manipulations.

Statistical analysis indicates that the factors *ozone*, *UV*, *indoor vs outdoor pool*, *pool type* as well as the *substance used to regulate pH* influence significantly the chlorate concentrations in swimming water (Tab. IV). However, these statistical differences are not always consistent throughout disinfectant types. Experimental studies should be performed to confirm the influence of these factors.

Historical data shows that chlorate and bromate accumulate until pool water is fully exchanged (Fig. 7) and can reach concentrations of concern such as 50–100 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. This is also true with addition of 30 Liters of fresh water per bather. This observation has important implications for authorities since any control performed the weeks after a total water exchange would not provide useful information on DBPs status. Considering our results and the literature we formulate recommendations to avoid that swimming water becomes too much contaminated with bromate and chlorate.

Keywords: Chlorate, bromate, disinfection by-product, swimming pool water, electrolysis, hypochlorite, chloration, brome

INTRODUCTION

La chloration est le traitement le plus utilisé pour désinfecter l'eau des bassins des piscines publiques, eau que contaminent les baigneurs. Ceux-ci apportent aussi bien des micro-organismes que de la matière organique, provenant de la peau, de l'urine, des cheveux ou de cosmétiques. Diverses substances chlorées sont utilisées pour générer les molécules désinfectantes que sont l'acide hypochloreux (HClO) et l'ion hypochlorite (ClO^-). La bromation est aussi utilisée et produit de l'acide hypobromeux (HBrO) et l'ion hypobromite (BrO^-). Ces molécules ne font pas qu'inactiver les micro-organismes, mais forment aussi de nombreux sous-produits de désinfection (SOD).

Certains SODs ont attiré plus fortement l'attention par leur toxicité élevée ou par l'inconfort évident qu'elles causent aux baigneurs. Les trihalométhanes sont cancérigènes, tandis que le bromate est suspecté de l'être. Les chloramines, pourraient à première vue être considérées comme moins problématiques car elles ne causent que des irritations des yeux et des voies respiratoires. Mais de récentes recherches indiquent toutefois qu'une exposition répétée peut induire une toxicité à long terme des voies respiratoires (revues par Kohlhammer and Heinrich, 2007 ; Angione *et al.*, 2011). D'autres substances, tel le chlorate et l'hydrate de chloral, n'ont pas fait l'objet de beaucoup d'études.

Notre étude se focalise sur le bromate (BrO_3^-) et le chlorate (ClO_3^-), car ils ont été nouvellement introduits dans les normes sur les piscines, en Suisse (SIA 385/9, 2011) et en Allemagne (DIN 19643) comme substances à contrôler dans l'eau de baignade. Leur formation n'est pas liée à la matière organique apportée par les baigneurs, mais à la dégradation oxydative du désinfectant avant ou après son introduction dans l'eau de baignade. Leur formation se base sur la présence de chlorite (ClO_2^-) ou de bromite (BrO_2^-) et des ions ClO^- ou BrO^- . Le bromate est issu du bromure qui est présent dans le sel utilisé dans les électrolyseurs ou dans l'eau

de remplissage du bassin. La source principale de chlorate est la dégradation de l'hypochlorite lors de sa production ou de son stockage.

ClO_3^- et BrO_3^- sont très solubles et ne sont retenus ou adsorbés par aucun filtre ou système d'ultrafiltration ; et ils ont tendance à s'accumuler au cours des cycles successifs de régénération de l'eau des bassins. Un moyen pour diminuer leur concentration réside donc dans leur dilution par apport d'eau fraîche ou par le renouvellement total de l'eau de la piscine. Considérant le prix de l'eau et celui de l'énergie pour la chauffer, l'apport d'eau fraîche a d'importantes implications économiques pour les exploitants des bains.

Toxicité du bromate

Les études de toxicologie chronique avec des rats montrent que le bromate (sous forme de KBrO_3) est responsable de cancers des reins chez les mâles et les femelles, et de tumeurs de la thyroïde et du péritoine chez les mâles (Deangelo *et al.*, 1998). Le bromate montre une activité mutagène dans des études *in vivo* et *in vitro* (US-EPA, 2001 ; WHO, 2005) ; des études récentes indiquent que l'effet cancérigène du bromate serait associé au stress oxydatif, qui augmente l'oxydation de la guanine (8-oxodeoxyguanosine) en présence de groupes thiols (Kawanishi et Murata, 2006 ; Moore et Chen, 2006) et favorise la peroxydation des lipides. L'augmentation des dommages clastogéniques à l'ADN n'apparaît pas dans le foie.

Certains toxicologues admettent que le bromate est un cancérigène secondaire, car inactivé par des antioxydants dans le tube digestif et le sang (Chipman *et al.*, 2006). L'effet carcinogène n'est observé qu'au-dessus d'un seuil d'exposition, de faibles doses n'étant pas cancérigènes.

Toxicité du chlorate

Sur la base d'études effectuées sur les rats, le chlorate est considéré comme moyennement toxique et ses effets sont liés au stress oxydatif sur les globules rouges (McCauley *et al.*, 1995). On détecte une oxydation de leur membrane et une altération de l'hémoglobine, appelée méthémoglobinémie. Ce phénomène, qui est reproductible *in vitro* (Steffen and Wetzel, 1993), se caractérise par une accumulation de méthémoglobine, soit de l'hémoglobine contenant du fer oxydé (Fe^{3+}) qui ne fixe plus l'oxygène (Percy *et al.*, 2005). Des effets histologiques sur la thyroïde ont aussi été décrits et des dommages aux reins lors d'intoxications aiguës. La toxico-cinétique montre que le chlorate est rapidement absorbé et distribué dans le corps, surtout dans le plasma où une réduction de 50 % nécessite 36,7 heures. 43 % du chlorate est excrété dans l'urine 72 heures après l'ingestion (WHO, 2005–2).

Chez l'humain, l'effet sur les érythrocytes n'était pas observable avec une exposition durant 12 semaines de $36 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids et par jour. Sur la base des études toxicologiques, l'OMS a établi la dose journalière tolérable à $30 \mu\text{g.kg}^{-1}$, soit 1,8 mg absorbé pour une personne. Les personnes présentant un déficit enzymatique de la glucose 6-phosphate-déshydrogénase (G6PD) sont plus sensibles à l'oxydation de leur hémoglobine et donc présentent rapidement des symptômes d'anémie. La cause est que la G6PD est impliquée dans la

Tableau I. Variables caractérisant les échantillons d'eau de baignade. Le nombre d'échantillons analysés pour le chlorate est indiqué entre parenthèses.

Table I. Variables of pool water samples. The numbers in brackets are the number of chlorate analysis.

Facteur	Catégories
Piscine/pool	42 piscines différentes
Types de désinfectants <i>Disinfectant types</i>	Eau de Javel, (NaClO, <i>Bulk hypochlorite</i>) ; Hypochlorite de calcium (Ca(ClO) ₂) ; électrolyse de NaCl produisant de l'hypochlorite de sodium ⁽¹⁾ (<i>electrolyse-Javel</i>) ; électrolyse de HCl produisant de l'acide hypochloreux (HClO, <i>electrolyse-HClO</i>) ; chlore gazeux (Cl ₂ , <i>gaseous chlorine</i>) ; NaBr-ozone système (Hydrozon) ; ozone (O ₃)
Traitement ozone	Oui (n = 213), non (n = 340)
Traitement UV ⁽²⁾	Oui (n = 34), non (n = 519)
Situation du bassin	Plein air (n = 67, <i>open air</i>)/bassin couvert (n = 486, <i>indoor pool</i>)
Type de bassin	non-nageur (n = 148, <i>non swimming</i>) ; pataugeoire (n = 7, <i>for small children</i>) ; natation (n = 351, <i>swimming</i>) ; bassin à eau bouillonnante (n = 47, <i>whirlpool</i>)
Ajustement pH	Hydrogénosulfate de sodium (NaHSO ₄ , n = 127) ; acide chlorhydrique (HCl, n = 127) ; acide sulfurique (H ₂ SO ₄ , n = 299)

⁽¹⁾ Avec stockage provisoire. With temporarily storage.

⁽²⁾ Les lampes moyenne pression émettent une dose de 400 J.m⁻² dans 3 piscines et de 600 J.m⁻² dans une piscine. *Middle pressure lamps dosing 400 J.m⁻² in 3 pools and 600 J.m⁻² in the fourth.*

régénération du NADPH, étape importante dans la réduction du glutathion. Celui-ci permet l'élimination des peroxydes qui dénaturent l'hémoglobine. Cette enzymopathie est particulièrement représentée dans le sud de l'Europe, en Asie et en Afrique où elle apporte une certaine résistance à la malaria.

Buts de l'étude

De part sa toxicité moyenne on pourrait penser que le chlorate ne doit pas être traité en priorité. Toutefois son accumulation dans l'eau de baignade aboutit à des concentrations qui présentent un risque pour les baigneurs, par exemple pour les enfants qui ont tendance à boire plus d'eau que les adultes en se baignant ou pour les personnes fréquentant très régulièrement les piscines. Comme peu de gens connaissent leur statut pour la G6PD, la dose de chlorate des bassins ne doit pas, par précaution, être fixée trop haute.

Plusieurs interrogations nous ont incité à débiter cette étude :

- Quels traitements de l'eau aboutissent à des valeurs élevées en chlorate et bromate ?
- Quels traitements et procédures lors de l'exploitation des piscines sont à l'origine de fortes, ou à l'inverse, de faibles concentrations en chlorate et bromate ?

Tableau II. Nombre d'analyses de chlorate par type de désinfectant et traitements additionnels. La floculation et la régulation du pH sont présentes dans tous les cycles de régénération.

Table II. *Number of chlorate analysis. Pool disinfectant and additional treatment. Floculation and pH regulation are present in all water regeneration cycles. During the studied period, seven pools have changed the type of water disinfectant.*

Type de Désinfectant	Nbre piscines	Nbre analyses	%	Sans UV/sans ozone	Avec UV/sans ozone	Sans UV/avec ozone	Avec UV/avec ozone
Eau Javel	16	179	32,37	71	10	98	0
Hypochlorite calcium	15	156	28,21	108	0	37	11
Électrolyse-Javel	8	106	19,17	51	13	42	0
Électrolyse-HClO	4	36	6,51	28	0	8	0
Chlore gazeux	1	36	6,51	36	0	0	0
NaBr-ozone	3	23	4,16	23	0	0	0
Ozone	2	17	3,07	0	0	17	0
Total	49	553	100	317	23	202	11

- Quelles mesures doivent être prises afin que les baigneurs soient exposés de manière minimale ?

Depuis 2004 le laboratoire cantonal d'Urkantone (Brunnen, Suisse) a analysé l'eau de baignade dans 42 piscines des cantons de Schwytz, Uri, Nidwald et Obwald. Il nous a semblé que les résultats de ces 553 échantillons méritaient une analyse détaillée pour mettre en évidence les facteurs (Tab. I et II) responsables de la formation ou de l'accumulation de ces deux polluants.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Mesures du chlorate et du bromate

Les échantillons ont été prélevés dans les bassins, à 50 cm du bord et à une profondeur de 30 cm, du lundi au jeudi entre 10 et 15h. Le récipient en PE-HD de 1000 mL a été rincé, juste avant le prélèvement, avec l'eau du bassin, puis a été apporté le jour même au laboratoire où il reste conservé à 5 °C.

Les paramètres mesurés sur place sont : pH, température, conductivité électrique ainsi que les concentrations en chlore libre, chlore combiné (chloramine) et chlore total (photomètre SWAN Chematest 20). Les autres valeurs ont été mesurées au laboratoire. Le chlorate et le bromate ont été quantifiés par chromatographie ionique (Dionex DX 120, AS 40) selon la méthode ISO 10304-4.

Analyses statistiques

Parce que nous avons régulièrement obtenu des concentrations en-dessous de la limite de détection (LOD) nous avons appliqué des méthodes statistiques paramétriques, basées sur la distribution log-normale, pour les données avec censure d'intervalle. Les facteurs qui influencent significativement les teneurs en bromate et chlorate ont été mis en évidence à l'aide des tests : modèles statistiques d'analyse de la fiabilité, méthode d'estimation du maximum de vraisemblance et test du rapport de vraisemblance (Helsel, 2005).

Les comparaisons par paires ont été effectuées à l'aide des tests non-paramétriques Mann-Whitney and Conover-Inman, sans correction pour comparaisons multiples. Les fréquences relatives ont été testées avec le test binomial. Le programme SYSTAT 13 (Systat Software, Inc., 2009) a été utilisé sauf pour les méthodes d'estimation du maximum de vraisemblance qui ont été faites par R (langage de programmation et environnement statistique), paquets NADA (non-detects and data analysis, Lee, 2010) et Rcmdr (Fox, 2005).

RÉSULTATS

Données générales

Les analyses ont porté sur 553 prélèvements de 2004 à 2012 récoltés dans 42 piscines, dont certaines possèdent plusieurs bassins. Sept piscines ont changé de type de désinfectant au cours de l'étude, ce qui augmente à 49 le nombre de classes. Les échantillons ont été prélevés dans le cadre de contrôles des piscines et non dans le cadre d'expériences, ce qui explique la variation élevée du nombre de prélèvements, de 4 à 48 par piscine. Vingt piscines ont été échantillonnées <10 fois, et cinq piscines >20 fois. Entre 43 et 85 échantillons ont été analysés par année. Chlorate et bromate ont été mesurés dans respectivement 553 et 304 échantillons ; les seuils de détection variaient légèrement selon les échantillons et se situent à respectivement $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ et $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$.

Les échantillons ont été caractérisés par les facteurs du tableau I, variables utilisées dans l'analyse statistique. Les types et le nombre de filtres utilisés dans les différentes piscines, ainsi que la quantité d'eau fraîche journalière n'ont pas été pris en compte par manque de fiabilité dans ces données.

Les mesures ont été regroupées en deux saisons, soit de novembre à mars et d'avril à octobre. Ni les valeurs en chlorate ni celles en bromate n'ont montré des différences significatives.

Selon la norme SIA 385/9 l'eau des bassins doit contenir $0,2\text{--}0,4 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$ de chlore libre (tolérance $0,2\text{--}0,8 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$) ou pour les whirlpools $0,7\text{--}1,0 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$ (tolérance $0,7\text{--}1,5 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$) ; le pH doit être compris entre $7,0\text{--}7,4$ (tolérance $6,8\text{--}7,6$).

Bromate

Près de 78 % des 304 mesures de bromate sont en-dessous de la valeur de détection (Lower than Limit of Detection= LOD). Seuls les traitements avec

NaBr-ozone et l'eau de Javel montrent des valeurs de bromate supérieures à la valeur de détection (Fig. 1). Le procédé NaBr-ozone est à l'origine des concentrations les plus élevées avec aucune mesure LOD et une valeur maximale de $2,0 \text{ mg BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (3 piscines, $n = 19$). La valeur médiane est $0,99 \text{ mg BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ et 90 % des valeurs (17/19 mesures) dépassent la valeur de tolérance fixée à $0,2 \text{ mg BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ pour les piscines chlorées (SIA 385/9, 2011).

NaBr-ozone se différencie significativement de tous les autres types de désinfectants ($p = 0,00$; Conover-Inman Test), y compris du traitement avec l'eau de Javel.

L'eau des 16 piscines traitées avec l'eau de Javel présente une valeur maximale de $1,4 \text{ mg BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ ($n = 105$) et 60 mesures sont LOD. Ce traitement est statistiquement différent de tous les autres procédés de désinfection ($p = 0,00$; Conover-Inman Test) et 14 mesures, dans 8/16 piscines, dépassent $0,2 \text{ mg BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$.

Appliquée à toutes nos données, l'analyse paramétrique (tests du rapport de vraisemblance, variables au Tab. I) montre qu'en plus du type de désinfectant, seul l'ajustement pH doit être intégré dans le modèle de régression. Dans une deuxième étape, l'analyse non paramétrique montre que le bromate augmente selon la série : $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl} < \text{NaHSO}_4$ et les différences sont significatives ($p < 0,02$, Conover-Inman Test). Dans les piscines traitées avec NaBr-ozone, lorsque hydrogénosulfate est utilisé comme régulateur de pH les teneurs en bromate sont plus élevées que lorsque l'acide chlorhydrique est utilisé ($p < 0,01$; Mann-Whitney U test, $n = 19$).

Le traitement à l'ozone dans les piscines traitées à l'eau de Javel induit une augmentation de la teneur en bromate ($p < 0,01$, test du rapport de vraisemblance) et 50 % des mesures sont supérieures à la limite de détection, contre 20 % en l'absence du traitement à l'ozone. De même les lampes UV augmentent la teneur en bromate, mais nous avons que six valeurs avec traitement UV et 99 sans UV ($p < 0,03$, test du rapport de vraisemblance, $n = 105$).

Chlorate

553 prélèvements ont été analysés quant à leur concentration en chlorate, 97 étaient LOD. La valeur médiane est $3,3 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, le percentile 75 à $7,43 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ et le maximum $109,4 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. 81,6 % des échantillons respectent la valeur de tolérance fixée à $10 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ par la norme SIA 385/9.

Différences entre traitements

Deux types de désinfectants montrent des valeurs en chlorate particulièrement faibles, il s'agit du Chlogas et de NaBr-ozone avec des valeurs maximales atteignant respectivement $2,5$ et $1,7 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ ($n = 36$ et 23 analyses, dont 25 et 15 sont LOD). La présence de chlorate avec NaBr-ozone pourrait suggérer que des substances chlorées ont parfois été utilisées en complément.

Il faut mentionner qu'une seule piscine, avec deux bassins en plein air et trois couverts, utilise du chlore gazeux, ce qui ne représente pas un échantillonnage suffisant. Dygutsch and Kramer (2012) obtiennent 5 % des valeurs supérieures à $10 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=225$).

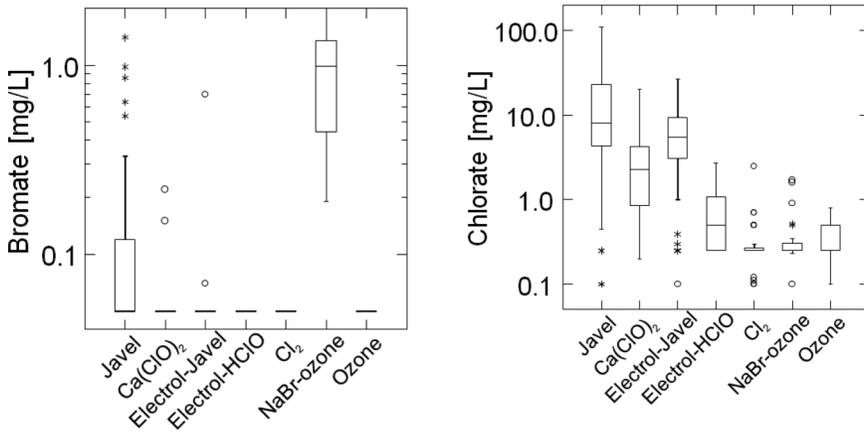


Fig. 1. Teneur en bromate et en chlorate en fonction des types de désinfectants.

Fig. 1. Comparison of chlorate and bromate content of swimming water disinfected with seven different processes. See Table I for details.

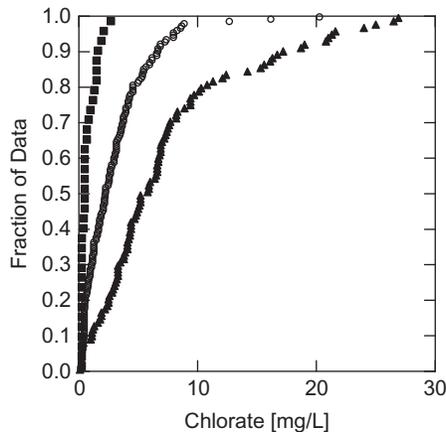


Fig. 2. Fonction de répartition empirique des teneurs en chlorate dans les piscines traitées à l'hypochlorite de calcium **O**, hypochlorite de sodium produit par électrolyse de NaCl **▲**, et acide hypochloreux (HClO) produit par électrolyse de HCl **■**

Fig. 2. Empirical distribution function of chlorate content in pool water treated with $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ **O**, sodium hypochlorite produced by electrolyse of NaCl **▲**, and Hypochlorous acid (HClO) produced by electrolyse of HCl **■**

Les concentrations les plus élevées se trouvent dans les 16 piscines traitées à l'eau de Javel (179 échantillons), procédé qui génère des valeurs atteignant 5 à 10 fois la valeur de tolérance, avec une concentration maximale à $109,4 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (Figs. 1 and 3). La valeur médiane est $8,1 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ et seules sept mesures sont LOD. 34,1 % des mesures sont comprises entre la valeur de référence de

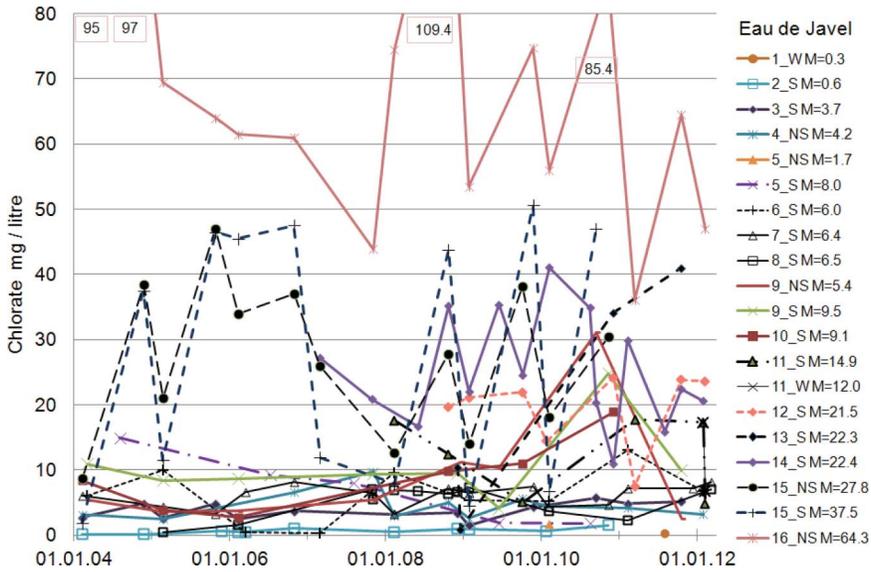


Fig. 3. Teneur en chlorate de l'eau de bassins désinfectée au NaClO. La médiane (M) pour chaque piscine et pour les différents bassins est donnée. S= bassin de natation, NS=non-nageur, W=bassin à eau bouillonnante, P=pataugeoire.

Fig. 3. Chlorate content measured in swimming water disinfected by bulk hypochlorite NaClO. The median value (M) for each pool (S=swimming, NS=non-swimming, W=whirlpool and P=for small children) is given beside pool code.

4 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ et la valeur de tolérance de 10 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (61/179 mesures) et 42,5 % des mesures sont supérieures à 10 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (76/179 mesures, Tab. III). Rappelons que des concentrations inférieures à 4 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ sont souhaitées dans les bassins (SIA 385/9), mais 76,6 % des échantillons sont au-dessus. Cette teneur est dépassée pour au moins un échantillon dans 14/16 piscines (87,5 %). La valeur de tolérance est dépassée dans 10/16 piscines (62,5 %) traitées à l'eau de Javel et dans 2/15 avec le $\text{Ca}(\text{ClO})_2$; ces proportions sont significativement différentes ($p = 0,005$ binomial test). Par contre les proportions ne diffèrent pas significativement entre les piscines traitées à l'eau de Javel et celles traitées avec l'électrolyse-Javel (10/16 contre 4/8, $p = 0,56$).

Les valeurs médianes de chlorate sont bien inférieures dans les piscines utilisant des désinfectants autres que l'eau de Javel ; elles se situent à 2,26 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ pour le $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, 5,2 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ pour l'électrolyse-Javel et 0,27 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ pour le procédé d'électrolyse-HClO (Fig. 2, Tab. III). Pour $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ et pour l'électrolyse-Javel, les maximums se situent entre 20 et 27 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. Ceci suggère que certains facteurs ou manipulations peuvent favoriser la formation de chlorate ou son accumulation dans l'eau des piscines au cours du temps.

Dans les piscines traitées au $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ($n=156$) seules trois mesures, issues de 2/15 piscines, dépassent 10 mg $\cdot \text{L}^{-1}$. 25,64 % (40/156) des échantillons, issus de 10/15 piscines (66,6 %) sont au-dessus de la valeur souhaitée dans les bassins. La désinfection au $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ semble donc être facilement contrôlable et permet de bien respecter la concentration en chlorate (Fig. 4). Malgré nos investigations, les

Tableau III. Eau de baignade : distribution des valeurs en chlorate. Limites selon SIA 385/9.
Table III. Swimming water: distribution of chlorate content according to limits of SIA 385/9. Reference value is $4 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ and tolerance value $10 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$

	Tous les résultats		NaClO eau de Javel		Ca(ClO) ₂ hypochlorite de calcium		Électrolyse-Javel		Électrolyse-HClO	
	Nbre	%	Nbre	%	Nbre	%	Nbre	%	Nbre	%
n analyses	553	100	179	100	156	100	106	100	36	100
n < LOD	97	17,5	7	3,91	11	7,05	6	5,66	19	52,77
Mediane mg ClO ₃ ⁻ ·L ⁻¹	3,3		8,1		2,26		5,2		0,27	
Maximum mg ClO ₃ ⁻ ·L ⁻¹	109,4		109,4		20,3		26,9		2,7	
≤ 4 mg ClO ₃ ⁻ ·L ⁻¹	306	55,3	42	23,5	116	74,4	36	34,0	36	100
4,0 < x ≤ 10 mg ClO ₃ ⁻ ·L ⁻¹	145	26,2	61	34,1	37	23,7	47	44,3	0	0
> 10 mg ClO ₃ ⁻ ·L ⁻¹	102	18,4	76	42,5	3	1,9	23	21,7	0	0

< LOD = inférieur à la limite de détection. Pour les procédés chlore gazeux, NaBr-ozone et ozone toutes les valeurs de chlorate sont inférieures à

$4,0 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$

< LOD = lower than limit of detection. Chlorate concentrations for all samples treated with gaseous chlorine, NaBr-ozone or ozone are below

$4,0 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$.

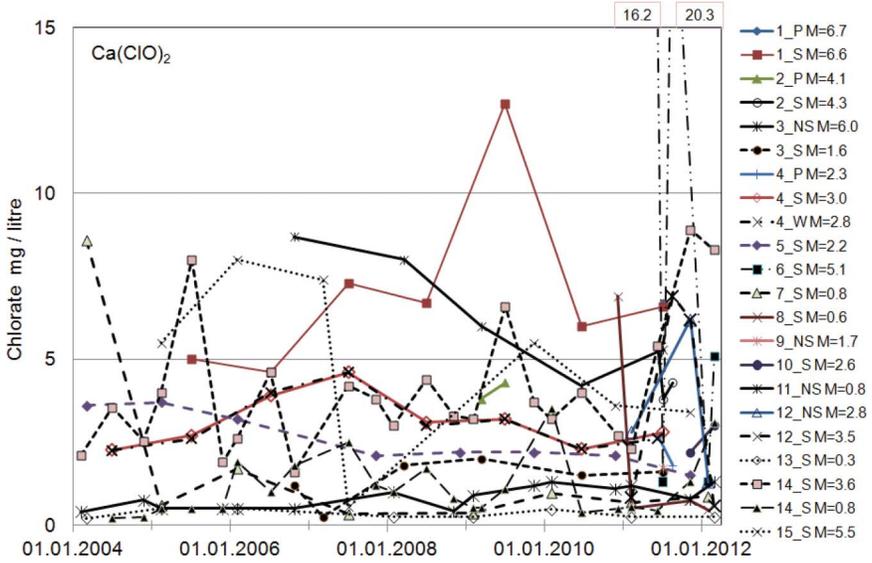


Fig. 4. Teneur en chlorate de l’eau de baignade désinfectée au $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. La médiane (M) pour chaque piscine est donnée à côté du code (voir Fig. 3).

Fig. 4. Chlorate content measured in swimming water disinfected by calcium Hypochlorite $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. The median (M) value for each pool is given beside pool code (see Fig. 3).

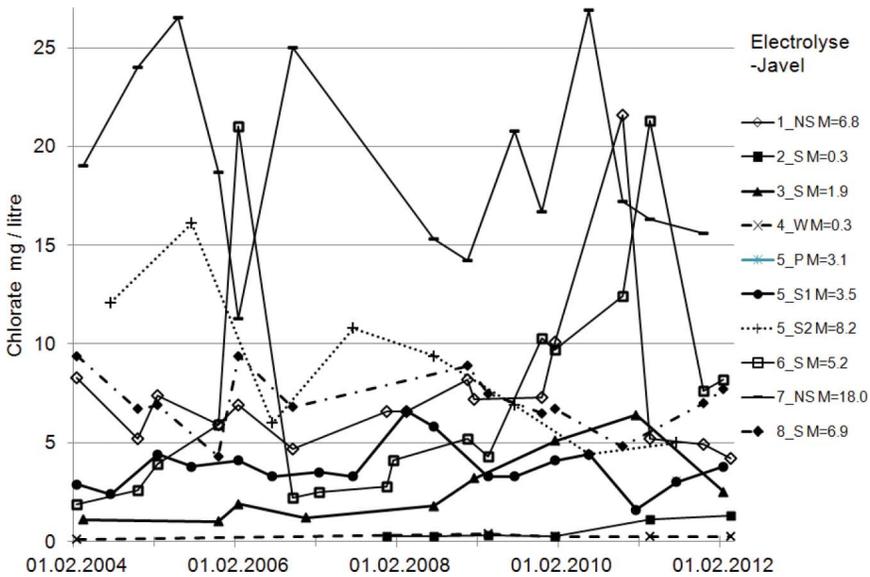


Fig. 5. Teneur en chlorate de l’eau de bassins désinfectée au procédé électrolyse-Javel (avec stockage intermédiaire). La médiane (M) pour chaque piscine est donnée à côté du code (voir Fig. 3).

Fig. 5. Chlorate content in swimming water disinfected with the process electrolyse-Javel (Tab. 1). The median value (M) for each pool is given beside pool code (see Fig. 3).

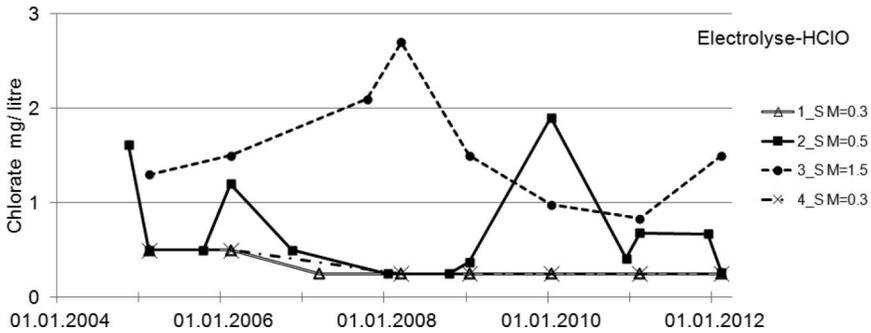


Fig. 6. Teneur en chlorate dans l'eau de bassins désinfectée au procédé électrolyse-HClO. La médiane (M) pour chaque piscine est donnée à côté du code (voir Fig. 3).

Fig. 6. Chlorate content in swimming water disinfected with the process electrolyse-HClO (Tab. I). The median value (M) for each pool is given beside pool code (see Fig. 3).

Tableau IV. Facteur influençant la concentration en chlorate. Le tableau indique les valeurs de p pour les tests du rapport de vraisemblance. Note : aucun facteur n'influçait significativement les concentrations avec le chlore gazeux, NaBr-ozone et ozone ($p > 0,2$) ainsi que pour toutes les interactions.

Table IV. Variables influencing the content of chlorate. P values of likelihood ratio tests. No variable is significant ($p > 0.2$) for gaseous chlorine, NaBr-ozone and ozone, as well as for all interactions.

Type de désinfectant	n	Piscines	Ozone (O/N)	UV (O/N)	Plein air/couvert	Type bassin	Régulation-pH
Eau de Javel	179	0	0,53	0,025	0,27	0,01	0
Calciumhypochlorite	156	0	0,44	0,16	0	0,01	0,82
Électrolyse-Javel	106	0	0,65	0,002	0,003	0	0,90
Électrolyse-HClO	36	1	0	–	–	–	–

valeurs de 20,3 et 16,2 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ de la piscine 6 traitée au $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ n'ont pas trouvé d'explications.

Nos résultats montrent que le procédé électrolyse-Javel est moins problématique que l'eau de Javel en fûts, mais qu'il ne garantit pas de manière stable des basses teneurs en chlorate (Fig. 5). Seules 5,66 % des valeurs sont LOD (Tab. III) et 21,7 % des mesures dépassent la valeur de tolérance dans 4/8 piscines. De plus, 66 % des mesures, issues de 6/8 piscines, dépassent la valeur de référence.

Le procédé d'électrolyse de HCl formant de l'HClO est représenté par seulement quatre piscines, mais toutes ont de basses concentrations en chlorate (Fig. 6) et la valeur maximale n'est que de 2,7 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$.

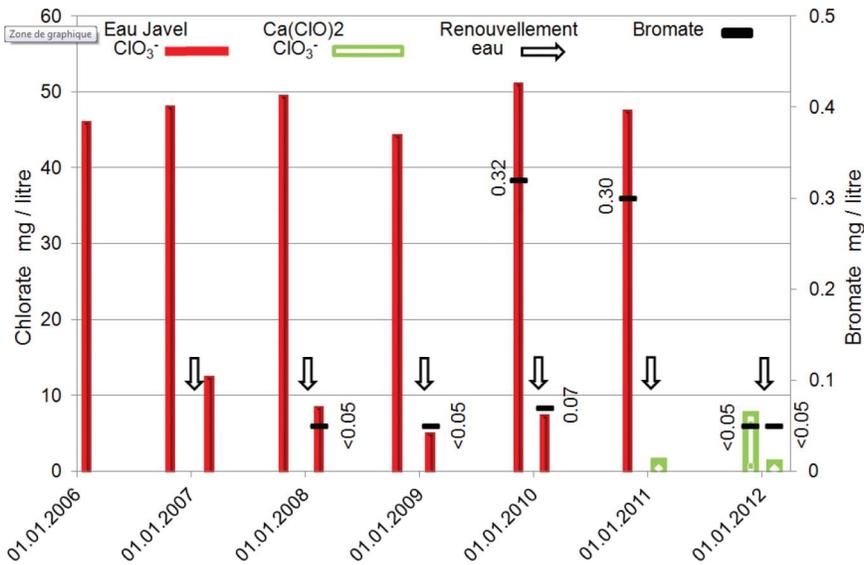


Fig. 7. Mesures semestrielles du chlorate (histogrammes) et du bromate (valeurs et traits noirs) dans l'eau du bassin nageur de la piscine 15_S (Fig. 3). Le renouvellement total de l'eau a eu lieu mi-janvier de chaque année (flèches). Jusqu'au 01.01.2011, la piscine a été désinfectée à l'eau de Javel. Chaque automne elle présentait de fortes concentrations. Dès le 01.01.2011 la piscine a été chlorée au $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (12_S, Fig. 4) et la valeur en chlorate était, au 22.11.2011, de $6,9 \text{ mg.L}^{-1}$ au lieu de $43,8\text{--}50,6 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ les années précédentes.

Fig. 7. Chlorate (histograms) and bromate (values and black strips) content of water in swimmer pool 15_S (Fig. 3): analysis were performed in the Fall and in February every year. Total water exchange occurred in Mid-January (arrows). Till 01.01.2011 water has been disinfected with bulk hypochlorite, thereafter with $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (12_S, Fig. 4). On 22.11.2011 chlorate content was 6.9 mg.L^{-1} instead of $43.8\text{--}50.6 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ the years before.

Variations dans les concentrations en chlorate

Appliqué sur l'ensemble de nos résultats, le test du rapport de vraisemblance identifie que les facteurs suivants influencent significativement la teneur en chlorate ($p < 0,001$) : les différentes piscines, le type de désinfectant, le traitement aux UV, bassins en plein air ou couverts, le type de bassin, la substance régulatrice du pH, ainsi que quatre interactions ($p < 0,02$) incluant ces mêmes facteurs. Il faut noter qu'un traitement à l'ozone n'influence pas la teneur en chlorate. Au vu de l'importance du type de désinfectant utilisé, les tests du rapport de vraisemblance ont été répétés pour chaque type individuellement (Tab. IV).

Variations entre piscines

La teneur en chlorate diffère significativement entre les piscines, lorsqu'elles sont traitées avec l'eau de Javel, du $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ou avec électrolyse-Javel ($p < 0,001$, Tab. IV). Les valeurs médianes de chaque piscine varient entre 0,3 et $64,3 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ pour

l'eau de Javel (Fig. 3), entre 0,3 et 6,7 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ pour $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (Fig. 4), et entre 0,3 à 18 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ pour électrolyse-Javel (Fig. 5).

En interrogeant les exploitants des piscines nous avons cherché à faire apparaître quels événements sont responsables d'augmentations ou de réductions subites des valeurs en chlorate ou en bromate.

Influence du remplacement de l'eau de baignade

La chronologie des analyses de la piscine 15_S (Fig. 3), traitée à l'eau de Javel, indiquait qu'une chute de la teneur en chlorate et en bromate s'observait entre l'automne et février. Il s'est avéré que l'eau des bassins était renouvelée mi-janvier de chaque année (Fig. 7). Ces substances s'accumulent et les prélèvements automnaux avaient des concentrations bien plus hautes que ceux de février, soit 30–45 jours après le remplacement d'eau, qui remet à zéro le chlorate et le bromate.

Depuis janvier 2011, cette piscine est traitée au $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (Fig. 4, 12_S) au lieu de l'eau de Javel et on voit que la concentration à l'automne 2011 est seulement de 6,9 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ au lieu des 43,8–50,6 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ observées les années précédentes. Pour le bromate, la même situation est observée, la concentration est restée à $< 0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en octobre 2011 au lieu d'environ 0,3 mg $\text{BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ en octobre 2009 et 2010, l'enrichissement a été moindre.

Les piscines traitées à l'électrolyse-Javel montrent d'assez grandes variations mais une seule piscine (7_NS, Fig. 5) présente des valeurs toujours supérieures à 10 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. Nos interviews n'ont pas permis de mettre en évidence la cause de ces valeurs élevées.

Piscines couvertes ou en plein air

Les bassins en plein air montrent des concentrations en chlorate significativement plus élevées que les piscines couvertes, lorsqu'ils sont traités avec l'électrolyse-Javel et $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ($p < 0,01$, Tab. IV). Ceci a aussi été observé dans l'étude de Dygutsch et Kramer (2012) pour ce qui concerne les piscines désinfectées au chlore gazeux. Dans le cas du traitement au $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, les bassins nageurs en plein air (médiane 4,6 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, $n=23$) montrent des concentrations de chlorate plus élevées ($p < 0,001$, Mann-Whitney) que les bassins nageurs couverts (médiane = 2,2 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, $n=72$). La présence accrue de chlorate dans les bassins en plein air confirme que le rayonnement UV solaire induit une augmentation significative de la consommation de chlore et donc de la formation de chlorate, ce qui n'est pas observé avec des lampes UV à moyenne pression fournissant 400–600 J/m^2 . Ceci est dû à une dose nettement inférieure au rayonnement solaire (U. von Gunten, comm. pers.).

Types de bassins et autres variables

Des différences significatives ont été mises en évidence pour les types de bassins ou d'autres variables (Tab. IV), mais aucune tendance n'est valable pour tous les types de désinfectants, les différences s'opposant entre les désinfectants.

DISCUSSION

Beaucoup d'études ont mesuré les teneurs en chlorate et en bromate dans l'eau de boisson, mais peu d'études se sont concentrées sur leur présence dans l'eau des piscines. Nos mesures montrent que les concentrations varient fortement selon le désinfectant employé, mais aussi entre les piscines utilisant un procédé donné. Notre analyse statistique et l'étude spécifique de quelques piscines ont mis en évidence l'influence additionnelle de différents facteurs tels que la situation du bassin (en plein air ou couvert), l'agent régulateur du pH, et dans certains cas, le type de bassin. Nos résultats confirment ceux d'études antérieures qui montraient d'une part le rôle prédominant du type de désinfectant utilisé et d'autre part une augmentation du chlorate due au rayonnement solaire (Strähle, 1998 ; Erdinger *et al.*, 1999 ; Dygutsch and Kramer, 2012).

Pour tous les traitements il faut insister sur le fait que le chlorate et le bromate s'accumulent dans l'eau de baignade et que le chlorate peut atteindre des concentrations inquiétantes de plus de 50 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, ceci même avec un apport d'eau fraîche de minimum 30 L par baigneur (norme SIA 385/9). D'autres facteurs comme la quantité d'eau fraîche par baigneur, la durée et la température de stockage du désinfectant, les dates de renouvellement de l'eau ou de changement de filtres pourraient jouer un rôle important, mais n'ont pas pu être intégrés dans l'analyse statistique. Il faut en outre rappeler que nos mesures ne sont pas issues d'une expérimentation comparative, mais issues de contrôles irréguliers, ce qui exige une certaine prudence dans l'interprétation des résultats.

Nos résultats sur le procédé NaBr-ozone sont intéressants, car ils incluent un traitement sophistiqué au brome, adapté pour les piscines publiques. Ce traitement, efficace au niveau microbiologique, semble toutefois problématique pour maintenir de basses concentrations en bromate, substance dont la toxicité est encore sujet à débat.

Chlore gazeux et chlorate

Le chlore gazeux, puisqu'il est directement injecté dans l'eau de bain, est en principe le procédé le moins sujet à produire du chlorate. Une seule piscine est représentée car ce traitement est peu à peu éliminé en Suisse à cause du danger qu'il représente pour les maîtres nageurs en l'absence de protections adaptées. Dygutsch and Kramer (2012) observent que, dans les bassins traités au chlore, étonnamment 5 % des 225 mesures dépassent 10 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. Erdinger *et al.* (1999) qui a mesuré 14 piscines trouve une concentration moyenne à $0,64 \pm 1,49$ mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ et un maximum à 5 mg $\text{ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. Ces concentrations élevées en Allemagne méritent des explications. Nos contacts avec les auteurs indiquent que la norme allemande DIN 19643 prescrit un apport d'eau fraîche de 30 litres par baigneur, mais par ailleurs autorise la réutilisation de l'eau de rinçage purifiée à l'osmose inverse selon la norme DIN 19645. Cette réutilisation d'eau, conjuguée à un remplacement peu fréquent de la totalité de l'eau des bassins, pourrait permettre un enrichissement en substances telles que le chlorate, qui ne sont pas retenues par les filtres. De plus, beaucoup de ces piscines sont en plein air, ce qui favorise une augmentation du chlorate. Ces

hypothèses méritent vérification, mais doivent rendre attentif au fait que le recyclage de l'eau peut contribuer à l'enrichissement en SODs toxiques dans l'eau de baignade.

Eau de Javel

D'un côté, nos résultats montrent que l'eau de Javel est le désinfectant chloré aboutissant aux plus hautes concentrations en ClO_3^- et en BrO_3^- . Ces résultats confirment ceux de Erdinger *et al.* (1999) qui obtiennent une concentration moyenne de $10,6 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ et un maximum à $40 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ et de Dygutsch and Kramer (2012) qui obtiennent une médiane à environ $15 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (max env. $50 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) pour les piscines couvertes et une valeur médiane à environ $32 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (max $>100 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) pour les piscines en plein air. Fantuzzi *et al.* (2010) trouvent des concentrations allant jusqu'à $19,5 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ dans des piscines couvertes.

D'un autre côté, nos résultats prouvent également qu'en appliquant les prescriptions de SIA 385/9, la majorité des piscines ne dépassent pas de manière régulière les valeurs de tolérance de $10 \text{ mg ClO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ et $0,2 \text{ mg BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. En outre le contrôle de certains facteurs permet de limiter ces SODs et de respecter les valeurs limites.

Pureté de l'eau de Javel

Elle est produite par mélange de chlore gazeux dans une solution de soude caustique (NaOH), selon la réaction : $1 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ NaOH} \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Il est connu de longue date que l'hypochlorite de sodium forme du chlorate de sodium (NaClO_3) en se dégradant, selon la réaction : $3 \text{ NaClO} \rightarrow 2 \text{ NaCl} + \text{NaClO}_3$ et théoriquement produit $0,51 \text{ g}$ de chlorate de sodium par gramme de chlore actif dégradé. Comme d'autres molécules sont produites, on mesure une augmentation de $0,4 \text{ g NaClO}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ chlore actif dégradé (R. Bitsch, comm. pers.).

Les normes sur la qualité de l'eau de Javel, EN 901 (eau potable) et EN 15077 (piscines) fixent la concentration maximale à $54 \text{ g NaClO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ chlore actif au moment de la livraison. Ainsi une solution à 15% de chlore actif ($150 \text{ g Cl}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ou $188 \text{ gr Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) doit contenir moins de $8,1 \text{ g NaClO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Nous nous sommes demandé quelle est sa pureté au moment de sa fabrication et au moment de sa livraison et avons contacté plusieurs fournisseurs ; deux nous ont fourni les données suivantes :

Producteur 1 : La teneur en chlore actif de l'hypochlorite de sodium au moment de la production est de $186 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et les mesures de qualité de 2010 indiquent des concentrations de $4,0$ à $26,8 \text{ g NaClO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ chlore actif (moyenne à $14,1 \text{ g NaClO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$). Le producteur livre une eau de Javel contenant plus de $162 \text{ g Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Lorsque cette valeur est atteinte, $(186-162) \times 0,4 = 9,6 \text{ g NaClO}_3$, auront été produits, correspondant à $59,26 \text{ g NaClO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ chlore actif qu'il faut ajouter aux $14,1 \text{ g}$ à la production, totalisant en moyenne $73,36 \text{ g NaClO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ de chlore actif, ce qui n'est pas conforme aux normes EN 901 ou EN15077. Notons que la conformité n'est pas alléguée par ce fournisseur.

Producteur 2 : au moment de la production, la solution d'hypochlorite contient $317 \text{ g Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ de chlore actif et $< 9 \text{ g NaClO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui correspond à $< 28,39 \text{ g NaClO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ chlore actif. Cette valeur maximale garantie (nous n'avons pas les

valeurs mesurées) est légèrement supérieure à celle du producteur 1 au moment de la production. De plus, il faut aussi tenir compte de la dislocation de l'hypochlorite qui a lieu jusqu'à la date de livraison aux piscines.

L'eau de Javel contient d'autres impuretés, tel le bromate (Roskampff & Dieter 1999), ce qui explique la présence de bromate dans l'eau de baignade (Fig. 1). Selon les producteurs 1 et 2, la valeur en bromate de sodium au moment de la production est respectivement de 1,6 g et 0,032 g $\text{NaBrO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ chlore actif. Ces teneurs sont inférieures à celles de Bouland *et al.* (2005) qui obtiennent entre 0,5 et 7,4 g $\text{BrO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$ chlore actif ou de Garcia-Villanova *et al.* (2010) qui obtiennent une médiane à 1,02 g $\text{BrO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$ Cl_2 . Le bromate diffère du chlorate en ce que sa concentration n'augmente plus une fois que tout le bromide a été converti en bromate (Snyder *et al.*, 2009, cité par Stanford *et al.*, 2011).

Achat et stockage de l'eau de Javel

Ces résultats montrent que la teneur en chlorate de sodium n'est ni élevée ni négligeable au moment de la production. Toutefois, c'est bel et bien la dégradation de l'hypochlorite qui génère la plus grande quantité de chlorate ion. L'influence des conditions de stockage de l'eau de Javel a été étudiée par Gordon *et al.* (1995), Gabrio *et al.* (2004) et Verbundvorhaben (2003). Ils ont observé que la lumière (UV) et la chaleur augmentent fortement la dislocation. Verbundvorhaben (2003) montre qu'une solution de 12–13 % de NaClO , stockée quatre mois à la lumière et à 21–22° C, peut contenir 35–50 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorate ion et que le chlore actif est tombé à $< 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. En d'autres termes, en utilisant une telle solution dégradée, on injecte presque autant de ClO_3^- que de chlore dans l'eau de baignade. On a un effet double : puisque la solution contient peu de chlore actif, l'automate de chloration injecte une forte quantité de solution qui contient beaucoup de chlorate, contribuant encore à l'augmentation de ce toxique.

Nos connaissances plaident pour que la dégradation de l'hypochlorite soit limitée dès sa production et durant toute la durée de stockage en conservant les fûts dans des locaux frais (idéalement 15 °C) et à l'abri de la lumière. L'exploitant de la piscine doit s'assurer auprès du vendeur de la date de synthèse, que la solution soit stabilisée et qu'elle a été conservée dans des conditions optimales. Il doit aussi demander la date de péremption à laquelle la solution ne sera plus conforme à la norme EN15077. Après la livraison, c'est à l'exploitant de s'assurer que la solution est stockée adéquatement et utilisée rapidement. Le local technique est un endroit inadéquat car il y règne souvent une température trop élevée (25 à 30 °C). Si les contrôles de l'eau des bassins montrent des valeurs élevées en chlorate, ces piscines doivent se munir d'un local frais et sombre et les bonbonnes ne doivent être déplacées dans le local technique que peu de temps avant leur utilisation. L'hypochlorite ancien doit être détruit.

Hypochlorite de calcium $\text{Ca}(\text{ClO})_2$

Le $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ est commercialisé sous forme de sel hydraté, ce qui augmente la sécurité pour le transport et la manutention. Pour une mole d'hypochlorite de calcium, on obtient deux moles de chlore actif, ce qui nous donne 141,8 mg de chlore actif pour 142,99 mg de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ pur.

Nos analyses montrent que $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ génère peu de chlorate et de bromate. Dygutsch and Kramer (2012) ont peu de données mais obtiennent des résultats semblables dans l'eau de baignade.

La teneur en ClO_3^- des granulés en Suisse est de 15–26 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (D. Baumberger, comm. pers.). D'autres auteurs ont mesuré le chlorate dans les granulés ou des solutions issues de ces granulés et obtiennent entre 6 et 19 $\text{g}\text{ClO}_3^-\cdot\text{kg}^{-1}$ chlore actif (8–33 g de chlorate de sodium), soit environ 50 % des exigences de la norme EN15077 (Verbundvorhaben, 2003 ; Garcia-Villanova *et al.*, 2010 ; Stanford *et al.*, 2011).

Procédés d'électrolyse

Dans la région étudiée deux procédés sont représentés, «électrolyse-Javel» et «électrolyse-HClO» (Tab. I) qui donnent des concentrations en chlorate diamétralement opposées, tandis que le bromate était toujours au-dessous du seuil de détection. Nos mesures pour électrolyse-Javel ne sont toutefois pas aussi élevées que celles de Dygutsch and Kramer (2012) qui obtiennent des valeurs jusqu'à 60 $\text{mg}\text{ClO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ avec 50 % des mesures au-dessus de 10 $\text{mg}\text{ClO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ contre 21,7 % seulement pour nos mesures. Ils attribuent ces fortes concentrations dans l'eau de baignade au fait que les cellules d'électrolyse travaillent à haute température et qu'une fois produite *in situ* l'hypochlorite est stockée trop longtemps dans les cuves, ou que celles-ci ne sont pas vidées avant d'être réutilisées. Il faut rappeler que cette eau de Javel *in situ* n'est pas stabilisée et se dissocie d'autant plus rapidement.

Stanford *et al.* (2011) mesure dans l'eau de Javel *in situ* des concentrations en chlorate entre 14 et 266 $\text{g}\text{ClO}_3^-\cdot\text{kg}^{-1}$ chlore actif, tandis que Verbundvorhaben (2003) obtient, avec des solutions *in situ* récentes, des valeurs maximales à 15 $\text{g}\text{ClO}_3^-\cdot\text{kg}^{-1}$ chlore actif.

La qualité du NaCl utilisé pour l'électrolyse peut jouer un rôle, car le sel contient des bromures et des métaux, formant du bromate ou catalysant la dislocation de NaClO. La norme EN 14805 décrit deux qualités de sel utilisé pour l'électrolyse (A et B).

Nos résultats montrent que l'électrolyse de HCl ne présente pas ces désavantages et induit peu de chlorate dans l'eau de baignade. Ce procédé nécessite l'utilisation d'acide concentré, donc à risque et occasionne une corrosion importante. Il serait intéressant d'évaluer le procédé d'électrolyse de NaCl avec membrane qui utilise uniquement l'acide hypochloreux pour la désinfection. Il n'est pas représenté dans nos piscines.

Recommandations et conclusions

Sur la base de nos connaissances et des résultats obtenus dans les piscines traitées avec différentes substances chlorées, un certain nombre de recommandations peuvent être émises pour limiter la teneur en chlorate et en bromate.

Tout d'abord l'exploitant doit savoir quelles sont les teneurs maximales dans l'eau de ses bassins en les mesurant peu avant son renouvellement total. Certes c'est une période désavantageuse, mais la seule qui indique s'il y a un phénomène

d'accumulation de chlorate ou de bromate et dans ce cas des améliorations pour les diminuer doivent être entreprises.

Dans le cas de piscines utilisant un procédé d'électrolyse, il est important de mesurer également le chlorate dans la solution *in situ* et de réparer l'installation si elle est défectueuse.

Lors de la construction ou de la rénovation d'une piscine, les systèmes de désinfection et de régénération doivent être choisis et installés de manière à limiter la formation de contaminants de l'eau. Lors du choix d'un système d'électrolyse, on doit obtenir du fabricant les spécificités du désinfectant produit *in situ* (concentrations en chlore libre, chlorate, etc.), assurer qu'elle n'est stockée qu'une courte durée et n'utilise que des récipients qui se vident totalement. La stabilisation de cette solution, en modifiant son pH, ainsi que les matériaux de l'installation et des conduites doivent être considérés.

Dans le cas d'utilisation de produits livrés liquides, des locaux adéquats, faciles d'accès, frais et sécurisés doivent être à disposition pour leur entreposage. L'eau de Javel ne devrait pas être trop concentrée et idéalement devrait être diluée dès l'arrivée, ce qui réduit la dislocation (Gordon *et al.*, 1995 ; Stanford *et al.*, 2011). Le stockage ne devrait pas dépasser trois mois à 15–20 °C et à l'abri de la lumière. L'exploitant doit s'approvisionner chez des livreurs qui peuvent fournir des indications précises sur la qualité et la stabilité de leurs produits (absence de ions métalliques, pH>12) et surtout acheter de l'eau de Javel qui respectera, sous certaines conditions, la norme EN 15077 jusqu'à la date de péremption.

L'économie effectuée sur le prix de l'eau de Javel peut être perdue par l'obligation de remplacer plus souvent l'eau des bassins. Par ailleurs, il ne semble pas judicieux d'utiliser de l'eau régénérée par osmose inverse telle que le préconise la norme DIN14465, dans la mesure où certaines substances ne sont retirées que partiellement, ce qui contribue à apporter ces substances dans les bassins.

Remerciements

Les auteurs remercient sincèrement M. W. Luginbühl pour l'analyse statistique et l'aide pour des figures. Les personnes suivantes ont participé aux analyses de l'eau : Dr. Beat Bettler et ses collaborateurs de Laboratorium der Urkantone. Les auteurs remercient L. Ducommun, C. Ramseier, U. Richli, P. Studer, M. Ziegler, ainsi que les deux relecteurs qui ont apporté des améliorations au manuscrit.

RÉFÉRENCES

- Angione S., McClenaghan H., LaPlante A., 2011. A Review of chlorine in Indoor swimming pools and its increased risk of adverse health effects. *Interdisciplinary Student J. Health Sciences*, 2, 41–48.
- Boulard S., Duguet J.-P., Montiel A., 2005. Evaluation of bromate ions level introduced by sodium hypochlorite during post-disinfection of drinking water. *Environ. Technol.*, 26, 121–126.
- Chipman J.K., Parsons J.L., Beddowes E.J., 2006. The multiple influences of glutathione on bromate genotoxicity: Implications for the dose–response relationship. *Toxicology*, 221, 187–189.

- DeAngelo A.B., George M.H., Kilburn S.R., Moore T.M., Wolf D.C., 1998. Carcinogenicity of potassium bromate administered in the drinking water to male B6C3F1 mice and F344/N rats. *Toxicol. Pathol.*, 26, 587–594.
- Dygutsch D., Kramer M., 2012. Chlorit und Chlorat. Ein neuer Summenparameter der DIN 19643 zur Überwachung von Schwimmbeckenwasser. *Archiv Badewesens*, 166–178.
- EN 901:2012. Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine – Hypochlorite de sodium.
- EN 14805:2006. Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine – Chlorure de sodium pour la génération électrochimique de chlore.
- EN 15077:2012. Chemicals used for treatment of swimming pool water – Sodium hypochlorite.
- Erdinger L., Kirsch F., Sonntag H.G., 1999. Chlorate as an inorganic disinfection by product in swimming pools. *Zentralbl. Hyg. Umweltmed. (Int. J. Hyg. Envir. Heal.)*, 202, 61–75.
- Fantuzzi G., Righi E., Predieri G., Giacobazzi P., Mastroianni K., Aggazzotti G., 2010. (in Italian): [Environmental surveillance of a sample of indoor swimming pools from Emilia Romagna region: microclimate characteristics and chemical parameters, particularly disinfection by products, in pool waters]. *Ann. Ig.*, 22, 457–467.
- Fox J., 2005. The R Commander: A Basic Statistics Graphical User Interface to R. *J. Stat. Softw.*, 14, 1–42.
- Gabrio T., Bertsch A., Karcher C., Nordschild S., Sacré S., 2004. Belastung von Badebeckenwasser mit anorganischen Desinfektionnebenprodukten. *Archiv Badewesens*, 158–163.
- Garcia-Villanova R.J., Oliveira Dantas Leite M.V., Hernández Hierro J.M., de Castro Alfageme S., García Hernández C., 2010. Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins. *Sci. Total Environ.*, 40, 2616–2620.
- Gordon G., Adam L., Bubnis B., 1995. Minimizing chlorate formation in drinking water when hypochlorite ion is the chlorinating agent, American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO, 154 p.
- Helsel D.R., 2005. Nondetects and Data Analysis – Statistics for Censored Environmental Data, Wiley, Hoboken.
- Kawanishi S., Murata M., 2006. Mechanism of DNA damage induced by bromate differs from general types of oxidative stress. *Toxicology*, 221, 172–178.
- Kohlhammer Y., Heinrich J., 2007. Chlorine, chlorination by-products and their allergic and respiratory health effects. *Current Respiratory Medicine Reviews*, 3, 39–47.
- Lee L., 2010. NADA: Nondetects and data analysis for environmental data. R package version 1.5–3. <http://CRAN.R-project.org/package=NADA>.
- McCauley P.T., Robinson M., Daniel B.F., Olson G.R., 1995. The effects of subchronic chlorate exposure in Sprague-Dawley rats. *Drug Chem. Toxicol.*, 18, 185–199.
- Moore M.M., Chen T., 2006. Mutagenicity of bromated: Implications for cancer risk assessment. *Toxicology*, 221, 190–196.
- Percy M.J., McFerran N.V., Lappin T.R.J., 2005. Disorders of oxidised haemoglobin. *Blood Rev.*, 19, 61–68.
- R Development Core Team, 2011. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0. <http://www.R-project.org>
- SIA 385/9, versions 2000 et 2011. Eau et installations de régénération de l'eau dans les piscines publiques. Exigences et prescriptions complémentaires de construction et d'exploitation, 68 p.

- Stanford B.D., Pisarenko A.N., Snyder S.A., Gordon G., 2011. Perchlorate, bromate, and chlorate in hypochlorite solutions: Guidelines for utilities. *JAWWA*, 103, 1–13.
- Steffen C., Wetzel E., 1993. Chlorate poisoning: mechanism of toxicity. *Toxicology*, 84, 217–231.
- Strähle J., 1998. Entstehung anorganischer Desinfektionsnebenprodukte bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser. *Archiv Badewesens*, 224–229.
- US-EPA, 2001. Toxicological review of bromate. *EPA/635/R-01/002*, 51 p.
- Verbundvorhaben, 2003. Öffentlicher Gesundheitsdienst Baden-Württemberg: 02 WT 0003 Verbundvorhaben: „Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht“, Teil 3: „Vergleich verschiedener Schwimmbeckenwasser-aufbereitungstechnologien im Hinblick auf die gesundheitliche Bewertung von Desinfektions-nebenprodukten (DNP) und auf die Möglichkeiten zu deren Minimierung“, 287 p.
- WHO, 2005–1. Bromate in drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. *WHO/SDE/WSH/05.08/78*, 24 p.
- WHO, 2005–2. Chlorite and chlorate in drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. *WHO/SDE/WSH/05.08/86*, 23 p.