

ENSP
ÉCOLE NATIONALE DE
LA SANTÉ PUBLIQUE

RENNES

Ingénieur du Génie Sanitaire

Promotion : 2002 - 2003

Méthode d'évaluation de l'exposition de la population
française aux sous produits de la chloration de l'eau
potable

Présenté par :

Véronique NICOLAS

Elève de 3^{ème} année de l'ENGEES

Lieu du stage :

Institut de Veille Sanitaire

Département Santé Environnement

Accompagnant professionnel :

Pascal BEAUDEAU

Référent pédagogique :

Denis BARD

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier Pascal Beaudeau pour l'investissement et la disponibilité dont il a fait preuve et qui ont contribué au bon déroulement du stage.

Je tiens également à remercier Philippe Harmand pour le temps qu'il a consacré à l'acquisition des données Sise-Eaux, ainsi que Edwige Bertrand pour l'aide qu'elle m'a apporté dans toute ma recherche documentaire.

Je tiens aussi à remercier l'équipe du DSE qui par son dynamisme a su rendre ce stage fort sympathique.

Résumé

La mise en place d'une hausse des taux de chloration de l'eau distribuée a suscité une inquiétude auprès des DDASS quant à une augmentation des teneurs en sous produits de chloration dans l'eau, en particulier des THM. Ces composés sont suspectés d'avoir des effets sanitaires tels que les cancers de la vessie et du colon ou encore des effets sur la reproduction et le développement embryonnaire.

Afin de déterminer les éléments de mise en place d'une surveillance sanitaire de la population française, l'InVS réalise une évaluation de risques sur les sous produits de chloration de l'eau potable.

Le mémoire s'inscrit dans cette démarche : il vise à proposer une méthode d'évaluation de l'exposition en France, en s'attachant particulièrement à savoir si les mesures effectuées lors du contrôle sanitaire de l'eau sont utilisables en évaluation des risques. L'étude porte uniquement sur les trihalométhanes (THM).

L'étude a porté sur 10 sites présentant des niveaux en THM élevés, sur lesquels il s'est avéré possible de déterminer l'exposition de la population. Au vu des contrastes locaux en terme de disponibilité de l'information et de niveau de contamination, une étude sur la France entière ne paraît pas appropriée.

La recherche bibliographique effectuée a permis de recenser et de sélectionner des modèles prédictifs de formation de THM dans l'eau, ainsi que les paramètres nécessaires à leur mise en œuvre. Cependant, les calculs n'ont pu être effectués pour étalonner ces modèles et définir leur cadre d'application.

On a pu définir les critères à prendre en compte dans l'élaboration de scénarios d'exposition : l'inhalation et le contact cutané prennent une part au moins aussi importante que l'ingestion dans l'exposition aux sous produits de chloration. Des comportements comme les bains, les douches ou encore la fréquentation de piscines rentrent donc dans le cadre de scénarios d'exposition. Deux populations retiennent alors notre attention : les professionnels travaillant dans les piscines (maîtres nageurs) plus exposés que l'ensemble de la population, ainsi que les femmes enceintes, du fait de leur sensibilité au danger et de leur comportement (fréquentation régulière de piscines). Enfin, la durée d'exposition à prendre en compte est fonction du risque étudié.

A b s t r a c t

Developing a method to estimate exposure to drinking water disinfection by products of the French population.

Since September 11th 2001 events, chlorination levels have increased in water treatment plants to insure safety of the distribution of public drinking water.

Organisms in charge of public health decided to study the potential health effects on French population of the possible rise of disinfection by products (DBP) concentrations in drinking water.

This study proposes a method to assess the exposition of the French population to those DBP.

It appears that data collected during the control of drinking water quality could be used to estimate the exposure can use the, if number of data is sufficient and levels of contaminants enough high.

Models predicting potential formation of DBP in drinking water exist, but criteria of their application could not be determinate.

All routes of exposure (ingestion-inhalation-contact) have to be considered. So, the different uses of drinking water have to be well understood. Duration of exposure to consider depends on the nature of the risk (carcinogen or other). Pregnant women and people working in swimming pools are the most exposed.

Evaluation of toxicity of the different DBP has to be improved.

Sommaire

<u>1.</u>	<u>Introduction</u>	1
<u>1.1.</u>	<u>Contexte</u>	1
<u>1.2.</u>	<u>Objectifs du mémoire</u>	2
<u>2.</u>	<u>Etat des connaissances</u>	3
<u>2.1.</u>	<u>La formation des sous produits de chloration</u>	3
<u>2.2.</u>	<u>Les effets sanitaires des sous produits</u>	4
	<u>Etudes toxicologiques</u>	4
	<u>Etudes épidémiologiques</u>	4
	<u>Classification</u>	5
<u>2.3.</u>	<u>Les THM</u>	6
	<u>Présentation</u>	6
	<u>Formation des THM dans les filières de traitement de l'eau potable</u>	7
	<u>La mesure des THM – Limites de détection</u>	7
<u>3.</u>	<u>Matériels et méthode</u>	11
<u>3.1.</u>	<u>Evaluation de l'exposition – Définitions et généralités</u>	11
<u>3.2.</u>	<u>La démarche adoptée</u>	12
<u>3.3.</u>	<u>Matériels</u>	13
	<u>Les données Sise-Eaux</u>	13
	<u>Sélection des sites d'études</u>	13
	<u>Les modèles prédictifs de formation de THM</u>	14
	<u>Sélection du modèle</u>	15
	<u>Choix du scénario d'exposition</u>	16
<u>4.</u>	<u>Résultats</u>	17
<u>4.1.</u>	<u>Les modèles retenus</u>	17
<u>4.2.</u>	<u>Les sites retenus</u>	18
<u>4.3.</u>	<u>La contamination des sites</u>	19
	<u>Distribution des niveaux de THM sur les différents sites</u>	19
	<u>Variation de concentrations des espèces de THM rencontrés</u>	20
	<u>Variation temporelle des concentrations en THM sur chaque site</u>	21
	<u>Comparaison entre types d'eau</u>	21
<u>4.4.</u>	<u>Calcul d'une exposition -Caractérisation du risque</u>	22
<u>4.5.</u>	<u>La modélisation de la formation des THM</u>	22
<u>5.</u>	<u>Discussion</u>	24
<u>5.1.</u>	<u>L'application des modèles</u>	24
<u>5.2.</u>	<u>L'utilisation de Sise-Eaux</u>	24
<u>5.3.</u>	<u>Les voies d'exposition et les usages de l'eau</u>	25
	<u>Importance des différentes voies d'exposition</u>	25
	<u>Les effets de la température</u>	25
	<u>Le cas des piscines : un paramètre important pour les femmes enceintes</u>	26
	<u>Bilan – Préconisations sur les voies et les vecteurs d'exposition</u>	27
<u>5.4.</u>	<u>Quelle durée d'exposition pour quel risque ?</u>	27
<u>5.5.</u>	<u>Les substances prises en compte</u>	28
<u>6.</u>	<u>Conclusion</u>	30

Annexes

Bibliographie

Liste des tableaux et figures

<u>Tableau 1 : Classification de la cancérogénicité des SPD (d'après Vandentorren, 2003)</u>	5
<u>Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des THM (d'après Vandentorren, 2003)</u>	6
<u>Tableau 3 : Présentation des résultats des principales études menées sur les niveaux de THM</u>	8
<u>Tableau 4 : Les différentes approches d'une évaluation de l'exposition aux sous produits de chloration</u>	11
<u>Tableau 5 : Les modèles retenus et leurs principales caractéristiques</u>	17
<u>Tableau 6 : Les sites retenus</u>	18
<u>Tableau 7 : Concentrations en chloroforme dans des eaux de piscines</u>	26
<u>Tableau 8 : Concentration en SPD divers dans des eaux de piscines</u>	26
<u>Tableau 9 : Voies d'exposition et usages de l'eau à considérer pour une évaluation de l'exposition aux SPD (d'après Arbuckle et al., 2002)</u>	27
<u>Figure 1 : La distribution des concentrations moyennes en THM sur les sites sélectionnés</u>	19
<u>Figure 2 : Répartition des différentes espèces de THM en pourcentage des THM totaux sur les différents sites d'études</u>	20
<u>Figure 3 : Evolution de la concentration en contaminants dans le temps – Usine SO de Toulouse</u>	21

Liste des sigles utilisés

COD : Carbone Organique Dissous

COT : Carbone Organique Total

COX : Composés Organiques Halogénés (Total Organic halogen)

DDASS : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales

DGS : Direction Générale de la Santé

HAA : Acides haloacétiques

HAA₅ : Sous groupe des HAA qui comprend les 5 acides haloacétiques prépondérants dans l'eau. Il s'agit de :

AMCA : Acide monochloroacétique

ADCA : Acide dichloroacétique

ATCA : Acide trichloroacétique

AMBA : Acide monobromoacétique

ADBA : Acide dibromoacétique

HAN : Halonitrile

InVS : Institut de veille sanitaire

LQ : Limite de qualité

MO : Matière Organique

RQ : Référence de qualité

SPC : Sous Produits de Chloration

SPD : Sous Produits de Désinfection

THM : Trihalométhane

US EPA: United States Environmental Protection Agency

1. Introduction

1.1. Contexte

Les maladies infectieuses causées par des bactéries, des virus ou des parasites hydriques restent encore aujourd'hui une des principales causes de mortalité à l'échelle mondiale. C'est pourquoi un des objectifs majeurs du traitement de l'eau est de pouvoir fournir au consommateur une eau saine d'un point de vue microbiologique. La combinaison des traitements conventionnels de l'eau et de la désinfection a été un des progrès les plus importants en terme de santé publique au cours du siècle dernier.

Cependant, la désinfection de l'eau soulève aujourd'hui un nouveau dilemme : si la désinfection chimique réduit le risque microbiologique, les interactions entre les produits utilisés et certaines molécules organiques présentes dans l'eau brute entraînent la formation de sous produits de désinfection (SPD). C'est la détection en 1974 (Bellar et Lichtenberg, 1974) de chloroforme dans l'eau traitée, puis de nombreux autres sous produits de désinfection (Glaze et al., 1975) qui a initié les questions quant aux risques sanitaires potentiels liés à ces sous produits.

Si la question se pose depuis plusieurs années en Amérique du Nord, elle n'est que récente en France car les niveaux de chloration généralement mis en oeuvre ne prêtaient pas à inquiétude jusqu'ici. Mais depuis les événements de septembre 2001, l'émergence du bioterrorisme et l'application du plan Biotox, une augmentation des taux de chloration a été imposée par la circulaire DGS n°2001/487/DE. Celle-ci exige de maintenir une teneur en chlore libre de 0.3 mg/L en sortie de réservoir, et de 0,1mg/L en tout point du réseau de distribution. De nombreuses DDASS se sont interrogées quant aux conséquences sanitaires potentielles de cette augmentation des taux de chloration.

Face à cette inquiétude croissante, la DGS a saisi l'InVS pour mettre en place une surveillance sanitaire de la population.

La mise en place d'un tel dispositif doit s'appuyer sur une connaissance des effets sanitaires liés ou supposés liés à une exposition aux sous-produits de chloration, et de la puissance statistique nécessaire pour mettre en évidence ces effets. Il s'agit donc en premier lieu de réaliser une évaluation des risques à partir des 4 étapes suivantes :

- L'identification des dangers qui consiste à recenser et sélectionner les substances émises dans les milieux environnementaux ;
- La caractérisation des dangers, qui consiste à déterminer la nature et la gravité des effets néfastes des substances identifiées ainsi que les valeurs toxicologiques de référence ;
- L'évaluation de l'exposition qui consiste à estimer quantitativement ou qualitativement l'exposition des populations à chacune des substances ;
- La caractérisation des risques qui correspond à l'estimation quantitative ou qualitative, tenant compte des incertitudes inhérentes à cet exercice, de la probabilité, de la fréquence et de la gravité des effets néfastes susceptibles de se produire. Elle est établie sur la base des étapes précédentes.

Les étapes d'identification et de caractérisation des dangers ont déjà été réalisées (Vandentorren. 2003).

1.2. Objectifs du mémoire

Le mémoire s'intègre dans une démarche globale d'évaluation des risques préalable à la mise en place d'un système de surveillance en France. Précisément, il s'inscrit dans le cadre de l'évaluation des expositions.

Les connaissances actuelles sur les sous produits de chloration reposent essentiellement sur des études réalisées aux Etats-Unis. Or, ces études doivent être adaptées au contexte français du fait de la différence de niveau d'exposition et de comportements individuels.

L'objectif principal est de pouvoir proposer une méthode d'évaluation de l'exposition aux sous produits de chloration dans le contexte français, en s'appuyant sur des données existantes (mesures des THM dans les eaux effectuées lors du contrôle sanitaire, données relatives à la consommation d'eau en France) et d'autre part sur des modèles prédictifs de formation en sous produits tirés de la littérature.

Pour ce faire, il convient tout d'abord de répondre à des objectifs intermédiaires :

- réaliser le bilan des mesures de sous produits de chloration disponibles en France ;
- évaluer leur aptitude à s'intégrer dans l'estimation de l'exposition ;
- envisager comment les compléter ou les remplacer par des données simulées par modélisation.

Il s'agit enfin de pointer et de hiérarchiser les lacunes dans les connaissances générales qui entravent la production d'une caractérisation des risques pertinente et plus particulièrement l'étape d'estimation de l'exposition.

Typiquement, il s'agit de définir les critères à prendre en compte dans l'élaboration de scénarios d'exposition : voies d'exposition, comportements, individuels, durée et fréquence d'exposition, existence de populations sensibles.

2. Etat des connaissances

2.1. La formation des sous produits de chloration

Le chlore est utilisé en désinfection de l'eau car il possède des propriétés bactéricides : il pénètre à travers la membrane des bactéries et l'action biocide se fait par inhibition des systèmes enzymatiques. L'effet virucide est moins important. Les parasites sont très résistants au chlore.

Les intérêts du chlore sont sa facilité de mise en œuvre ainsi que le fait qu'il possède un pouvoir rémanent qui permet d'assurer un pouvoir désinfectant dans le réseau de distribution.

Le chlore est actif sous sa forme acide hypochloreux HOCl. Cette forme possède des propriétés d'oxydation de la matière organique, ce qui entraîne la formation de sous produits. Cette réaction peut être représentée de la façon suivante:

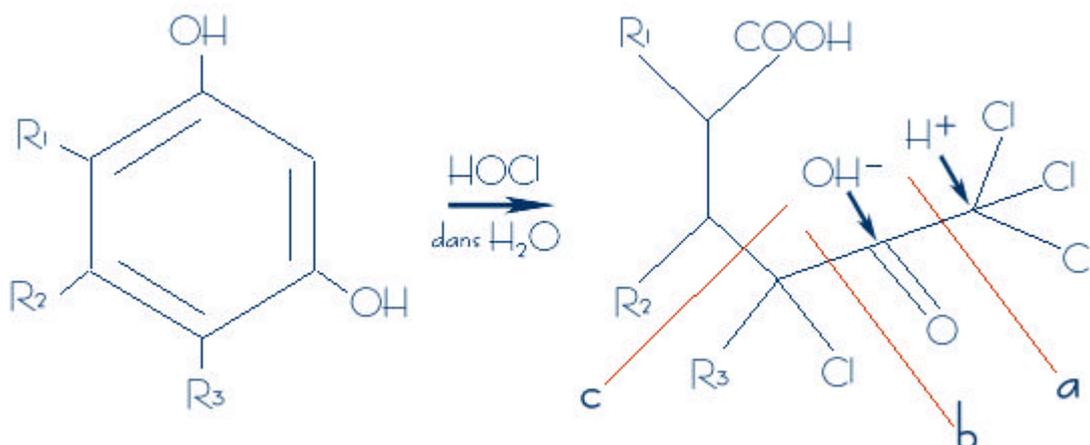
Matière organique + Cl → sous produits

Il existe de nombreux sous produits de chloration. Les principaux et les plus connus sont les Composés Organohalogénés encore appelé COX, parmi lesquels on compte les trihalométhanes (THM), les acides haloacétiques (HAA), les haloacétonitriles (HAN), les haloaldéhydes, les chlorophénols et les hydroxyfuranones. La spéciation des sous produits dépend de la nature de l'eau brute.

Ce sont en particulier les acides humiques et les acides fulviques qui réagissent avec le chlore. En effet, ces substances possèdent des sites métadihydroxybenzéniques très réactifs avec le chlore. Les réactions peuvent être de différentes natures (Hartemann et al, 1992) :

- Des substitutions halogènes sur les cycles et les chaînes aliphatiques des molécules organiques,
- Des oxydations qui peuvent être couplées aux substitutions,
- Des décarboxylations,
- Des hydroxylations.

En 1977, Rook proposa un mécanisme de formation des THM à partir de molécules de type résorcinol:



L'oxydation par l'acide hypochloreux (HOCl) permet une halogénéation et une ouverture du cycle aromatique. Par la suite, un clivage de la molécule en **a** forme les trihalométhanes. Le clivage en **b** par l'insertion d'un hydroxyde permet la formation d'un acide haloacétique tandis qu'un clivage en **c** forme des halocétones.

La réaction de formation des sous produits est affectée par différents paramètres, dont la température et le pH de l'eau, la quantité de matière organique présente dans l'eau, la concentration en ions bromures, la dose de désinfectant et le temps de contact entre le désinfectant et la matière organique (Amy et al., 1987). Ces paramètres seront détaillés plus amplement au chapitre consacré à la description des modèles.

Actuellement on connaît peu les effets sanitaires des sous produits de la chloration. Les études disponibles à ce jour sont de deux types :

- ↳ des études toxicologiques qui étudient les propriétés de chaque produit et testent les effets sanitaires chez l'animal produit par produit ;
- ↳ des études épidémiologiques qui analysent la relation entre la consommation d'eau chlorée et la survenue d'un effet sanitaire chez l'homme.

2.2. Les effets sanitaires des sous produits

Etudes toxicologiques

Les études toxicologiques menées sur des animaux gavés par les différentes substances étudiées ont permis de révéler la toxicité de certains sous produits. Cependant, les études toxicologiques sont longues et coûteuses, et de ce fait, toutes les substances ne sont pas encore documentées. Les substances les plus étudiées sont les COX. Parmi eux, certains THM, HAAs et HANs ont été reconnus comme étant cancérogènes « au laboratoire ». Le chloroforme, par exemple, provoque des lésions hépatiques chez la souris et rénales chez le rat. D'autres sous produits de chloration, comme les acides haloacétiques, provoquent des cancers du foie chez la souris. Certains risques reprotoxiques comme la résorption fœtale ou des anomalies cardiaques et squelettiques ont pu être attribuées à certains sous produits, mais des effets tératogènes n'ont pu être détectés.

Ce sont les études toxicologiques qui ont permis d'établir une classification pour certaines substances.

Etudes épidémiologiques

Plusieurs études épidémiologiques se sont efforcées d'évaluer le risque de cancer résultant de la consommation d'eau chlorée. Bien que limitées, les données actuelles s'accordent avec l'hypothèse selon laquelle la consommation prolongée d'eau chlorée, serait une cause de cancers de la vessie et du côlon. Mais les études ne sont pas unanimes, et les risques relatifs ou odds ratios calculés restent faibles de l'ordre de 1 à 2 (Vandentorren, 2003). Plus récemment, les effets de l'exposition aux THM sur la reproduction et le développement embryo-fœtal ont été étudiés. Les effets recherchés étaient divers : les avortements spontanés, la mortinatalité, les petits poids à la naissance, les malformations congénitales et les altérations du développement mental et physique jusqu'à la puberté. Ces études ont montré une éventuelle association entre une exposition aux THM et les petits poids à la naissance.

La principale faiblesse des études épidémiologiques réside dans l'estimation de l'exposition aux contaminants, qui reste très approximative pour diverses raisons :

- la variabilité des comportements individuels, en général mal évaluée.

- La consommation, ainsi que les usages de l'eau, pas ou peu renseignés. Ceci implique l'utilisation de niveau standard de consommation d'eau (2L par jour - référence OMS).

Ces deux incertitudes impliquent que les estimations qui en résultent peuvent être loin de la réalité, et conduire à une surestimation de l'exposition par ingestion, alors que les autres voies d'exposition ne sont pas explicitement étudiées;

- le niveau de contamination de l'eau mal renseigné. La majorité des études se fondent sur des appréciations qualitatives (eau souterraine non chlorée versus eau de surface chlorée) ou sur la confrontation des effets de la consommation d'une eau de surface chlorée et d'une eau souterraine non chlorée, ou sur la confrontation entre consommation d'eau fortement chargée en THM (>100 µg/L) et d'eau faiblement chargée en THM (<20 µg/L) ;
- s'agissant du risque cancer, il est nécessaire de reconstruire l'exposition sur une longue période. Pour pouvoir établir des corrélations, il est nécessaire d'extrapoler la qualité de l'eau, et en particulier sa contamination sur plusieurs années. De telles estimations aboutissent souvent à des mauvaises quantifications de l'exposition. De plus, ces estimations sur le long terme ne peuvent s'appliquer qu'à des personnes ayant toujours été exposées à la même qualité d'eau.

Il n'y a donc actuellement aucune certitude concernant les effets cancérigènes de la consommation de THM. Les cancers les plus souvent attribués aux sous produits de chloration sont le cancer de la vessie et le cancer colo-rectal. Des soupçons forts pèsent aussi sur les risques liés au développement embryonnaire et à la reproduction.

Aucune relation de type « dose - effet » n'a encore pu être mise en évidence par l'épidémiologie.

Classification

On ne connaît pas la toxicité de chaque sous produit, et encore moins celle du mélange de ces sous produits dans l'eau. Actuellement, il existe une classification concernant la cancérogénicité de certains sous produits. Ce classement est résumé dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Classification de la cancérogénicité des SPD (d'après Vandentorren, 2003)

Substances	IARC	US EPA
Trihalométhanes		
Chloroforme	2B	B2
Bromodichlorométhane	2B	B2
Dibromochlorométhane	3	C
Bromoforme	3	B2
Acides haloacétiques		
Acide dichloroacétique	3	B2
Acide trichloroacétique	3	C
Haloacétonitriles		
Dichloroacétonitrile	3	
Bromochloroacétonitrile	3	
Halohydroxyfuranones		
3-chloro-4-dichlorométhyl-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX)	2B	

Avec :

IARC - 2A / EPA : B1 et B2 : cancérigène probable chez l'homme (indices suffisants chez l'animal et limités chez l'homme) -

IARC - 2B / EPA - C : cancérigène possible chez l'homme (preuves suffisantes chez l'animal, mais preuves non adéquates

chez l'homme) - IARC - 3 / EPA - D : inclassable

Certains risques (comme les risques sur la reproduction et le développement) sont encore peu étudiés, et des sous produits autres que les THM pourraient être impliqués dans la survenue d'effets sanitaires. Or, la quasi-totalité des études recensées portent sur les effets de la consommation de THM, qui sont les sous produits de chloration majoritaires (Krasner et al., 1989). C'est ce qui explique qu'actuellement, il n'existe des valeurs toxicologiques de référence (VTR) que pour les THM (Vandentorren, 2003). L'étude va se focaliser sur ces substances.

2.3. Les THM

Présentation

Les THM sont des composés formés d'un seul atome de carbone lié à des halogènes, de formule générale CHX_3 , où X peut être soit du fluor, du chlore, du brome ou de l'iode, soit une combinaison de ces éléments. En désinfection de l'eau potable, on retrouve 4 trihalométhanes :

- Le chloroforme : CHCl_3
- Le bromodichlorométhane (BDCM) : CHCl_2Br
- Le dibromochlorométhane (DBCM) : CHBr_2Cl
- Le bromoforme : CHBr_3

Le tableau 2 décrit les propriétés physico-chimiques des THM. Les significations des propriétés physico-chimiques sont rappelées car elles conditionnent le potentiel de transfert entre les milieux et donc le potentiel d'exposition de la population :

- la solubilité quantifie l'affinité de la substance pour l'eau ; une substance est hautement hydrosoluble lorsque sa solubilité dans l'eau est supérieure à 1g/L et hydrophobe si sa solubilité dans l'eau est inférieure à 10^{-5} g/L ;
- la tension de vapeur indique la volatilité et donc l'affinité de la substance pour l'air ;
- le coefficient de répartition octanol/eau quantifie la lipophilie des substances, donc leur affinité à passer les membranes biologiques et à s'accumuler. Une substance est dite bioaccumulatrice si $\log K_{ow} > 3,5$ et non bioaccumulatrice si $\log K_{ow} < 3$.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des THM (d'après Vandentorren, 2003)

Substance	Formule	Poids moléculaire (g/mole)	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Pression de vapeur (mmHg)	Log Kow
THM					
Chloroforme (trichlorométhane)	CHCl_3	119,39	7,710 à 25°C (Se+/-)	197 à 25°C (V+++)	1,97
Bromodichlorométhane	CHBrCl_2	163,83	4700 à 22°C (Se+++)	50 à 20°C (V+)	2
Dibromochlorométhane (chlorodibromométhane)	CHBr_2Cl	208,28	4400 à 22°C (Se+++)		2,16
Bromoforme (tribromométhane)	CHBr_3	252,73	3100 à 25°C	7,5 à 35°C	2,4

Il apparaît donc que les THM sont des composés volatils qui passent facilement de l'eau à l'air, ce qui pourra avoir une incidence sur les voies et les vecteurs d'exposition à prendre en compte.

Formation des THM dans les filières de traitement de l'eau potable

Un élément déterminant de la formation des THM dans l'eau potable est le traitement appliqué à l'eau brute avant l'ultime étape qui est la désinfection par le chlore.

Une chaîne de traitement complet de l'eau potable est composée des étapes suivantes: prétraitement, coagulation-floculation, décantation, filtration et désinfection.

Le prétraitement est l'ajout d'un oxydant (chlore, ozone ou permanganate de potassium) à l'entrée de l'usine afin de réduire la charge bactérienne de l'eau et ainsi faciliter les traitements suivants. Cette étape est facultative et dépend de la qualité de la source d'eau brute. Lorsque le chlore y est utilisé, les doses appliquées sont généralement plus faibles que lors de la désinfection finale mais il n'en demeure pas moins qu'il y a alors formation de THM.

L'étape de coagulation-floculation-décantation permet l'élimination de la turbidité et des matières en suspension, mais elle permet aussi d'enlever une certaine quantité de matière organique.

La filtration permet de supprimer les particules encore en suspension dans l'eau, ce qui réduit les concentrations en précurseurs de THM.

La désinfection, généralement par le chlore, vient terminer le traitement en inactivant les organismes pathogènes et en assurant un résiduel dans le réseau de distribution. Si le désinfectant utilisé est autre que du chlore, il est tout de même généralement nécessaire d'ajouter une certaine quantité de chlore après la désinfection afin d'assurer un résiduel dans le réseau de distribution et d'éviter la recroissance des micro-organismes (Morin, 1999).

Il n'existe aucun traitement, applicable dans les conditions du traitement de l'eau potable, permettant d'éliminer les THM une fois ceux-ci formés.

La mesure des THM – Limites de détection

a) Les valeurs rencontrées

C'est en 1974 aux Etats-Unis que du chloroforme était détecté pour la première fois dans une eau traitée au chlore. La recherche s'est d'abord orientée vers l'identification de tous les sous produits existant. Plusieurs études ont ensuite été menées, principalement aux Etats-Unis et au Canada, afin de mieux connaître les niveaux de THM rencontrés. Les résultats de ces études sont présentés succinctement dans le tableau 3.

Tableau 3 : Présentation des résultats des principales études menées sur les niveaux de THM

Année	Pays	Etude	Lieu de prélèvement	Niveau de THMs (î g/L)		Nature des données collectées
				Hiver	Eté	
1987	USA	Mc Guire et Meadow	Usine	médiane : 30	médiane : 44	Représentatif du territoire américain et des types de traitements Recueil de données trimestrielles sur 3 années
1989		Krasner	usine	médiane : 30	médiane : 44	35 installations, représentatives de différents types d'eau Moyennes trimestrielles sur une année
1993		Nieminski et al.	réseau		médiane : 22,4 moyenne : 31,3 médiane : 55,7 moyenne : 60,0	35 installations de l'Utah nombre d'analyses non disponible
1976	Canada	Williams et al.	Usine		chloroforme : 30,8 BDCM : 3,1 DBCm : 0,4	70 installations nombre d'analyses non disponible
			usine	moyenne : 16,8	moyenne : 33,5	53 installations représentatives de l'ensemble du territoire
1995	Canada	Ministère de la Santé	réseau	moyenne : 33,4	moyenne : 62,5	1 mesure en été et 1 mesure en hiver pour chaque site
2003	Royaume Uni	Whitaker et al.	réseau	moyennes annuelles: 48,6 33,7 48,7		3 sites d'études épidémiologiques non représentatifs de l'ensemble du territoire données trimestrielles sur 5 ou 6 ans

Actuellement, en France, il n'existe aucune étude permettant de connaître le niveau moyen des THM dans les eaux distribuées.

Les valeurs recensées sont des indications de ce qu'on pourrait retrouver en France. Ces chiffres sont à nuancer car la législation américaine impose des résiduels de chlore libre plus élevés qu'en France : de l'ordre de 0,5 mg/L en sortie de station, et de 0,3 mg/L sur le réseau de distribution. En pratique, on trouve, en Amérique du Nord, des taux de traitement de l'ordre de 2 à 3 mg/L de chlore, et des niveaux de chlore résiduel en sortie de station de 1 à 1,5 mg/L. Ceci est à comparer avec la situation en France, où le taux maximum de chloration est de l'ordre de 1mg/L, et le taux moyen de 0,5 à 0,6 mg/L.

On peut cependant retenir des études répertoriées que les teneurs en THMs des eaux distribuées sont en général comprises entre 20 et 60 µg/L, et que les valeurs supérieures à 100 µg/L sont des valeurs exceptionnelles. On pourra considérer que des valeurs moyennes supérieures à 60 µg/L sont des valeurs fortes, alors que des valeurs inférieures à 20 µg/L pourront être considérées comme faibles.

Le THM majoritaire est le plus souvent le chloroforme, suivi par le dichlorobromométhane. Le dibromochlorométhane et le bromoforme sont en général très peu présents, sauf dans le cas d'eaux fortement bromées (teneurs supérieures à 5 - 6 mg/L) (Krasner et al., 1989).

Les fluctuations saisonnières sont importantes, puisque les concentrations en THM peuvent doubler entre l'hiver et l'été. Ces variations s'expliquent par l'augmentation de la température. Ainsi c'est en été qu'on risque de trouver des teneurs en THM plus élevées.

b) Les mesures de THM en France

L'EPA a fixé en 1979 une norme sur les THM totaux (la somme des 4 trihalométhanes) à 100 µg/L pour les réseaux d'eau potable desservant des populations de plus de 10 000 habitants. Bien que cette norme ne soit aujourd'hui plus en vigueur (EPA, 1998), c'est celle qui a servi de base à la réglementation française. Le décret 2001-1220 de janvier 2001 impose pour la première fois une limite de qualité concernant les trihalométhanes. Cette limite fixe la concentration maximale admissible à 100 µg/L au niveau du robinet de l'utilisateur. La mise en application de cette norme est progressive, et elle ne sera effective qu'à compter du 25 décembre 2008. En attendant, à compter du 25 décembre 2003, une limite provisoire de qualité est fixée à 150 µg/L.

La mesure de THM ne se fait que sous des conditions particulières:

- ↳ Au point de mise en distribution si la désinfection se fait au chlore (analyse P2)
- ↳ Au robinet du consommateur si la teneur en chlore libre mesurée est > 0.5 mg/L (analyse D2)

Dans tous les cas, la recherche des THM s'inscrit dans les analyses complémentaires aux analyses de routine du fait de son coût. On pourra retenir que :

- ↳ Pour les plus petites installations, c'est-à-dire celles qui desservent moins de 50 habitants, la fréquence d'analyse est d'une fois tous les 10 ans ;
- ↳ Pour des installations desservant de 500 à 5 000 habitants, la fréquence d'analyse est d'une fois par an ;
- ↳ La fréquence maximale d'analyse des THM en sortie de station est de une fois par mois, pour des stations desservant de 500 000 à 625 000 habitants.

Il apparaît donc que la quantité d'information disponible sera hétérogène selon la taille des usines de traitement. En particulier, l'information sera limitée dans le cas des petites et moyennes installations. C'est pourquoi on s'intéresse à la possibilité d'exploiter des modèles de formation de trihalométhanes dans l'eau en complément des données mesurées.

c) Limites analytiques

Les sous produits de chloration sont toujours analysés en laboratoire. La méthode 551.1 de l'US EPA est utilisée (APHA, AWWA and WPCF, 1995). Les échantillons subissent d'abord une extraction au pentane, suivi d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec capture d'électrons. Le chromatogramme obtenu est par la suite analysé et quantifié par un logiciel de gestion du chromatographe à gaz. C'est cette méthode qui permet de détecter les 4 THM,

Il convient ici de souligner les limites des méthodes d'analyse.

D'une part il existe une limite de détection de la méthode (LDM) qui est la plus basse concentration d'un composé analysé produisant un signal détectable avec une fiabilité définie.

D'autre part, il y a une limite de quantification d'une méthode (LQM) qui est la concentration minimale pouvant être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie.

Les données de validation du protocole analytique des THM sont les suivantes (www.crad.ulaval.ca/grepul/) :

	Chloroforme	Dichlorobromométhane	Dibromochlorométhane	Bromoforme
LDM (µg/L)	0.5	0.3	0.3	0.3
LQM (µg/L)	1.4	1.0	1.0	1.0

3. Matériels et méthode

3.1. Evaluation de l'exposition – Définitions et généralités

L'exposition est définie de façon générale comme le contact entre un organisme vivant et une situation ou un agent dangereux. Elle peut dans certains cas être définie comme la concentration d'une substance chimique dans le ou les milieux pollués mis au contact de l'homme.

La dose est la quantité de cette substance présentée à l'une des barrières biologiques de l'individu exposé (dose externe) ou l'ayant traversé (dose interne), ramenée à une unité de poids corporel et de temps (InVS, 2000).

L'évaluation de l'exposition peut se faire à deux échelles : individuelle ou collective, et selon deux approches : directe ou indirecte.

Une évaluation individuelle est réalisée pour une personne, alors qu'une évaluation collective s'applique à une population.

L'évaluation directe est une évaluation qui permet de renseigner la dose de contaminant effectivement absorbée par un individu. L'évaluation indirecte s'intéresse à deux données : la concentration de contaminant dans un vecteur donné (eau, air, sol, aliments...) et l'exposition de la personne au vecteur.

Le tableau 4 détaille les différentes façons d'appréhender l'exposition aux sous produits de chloration de l'eau potable.

Tableau 4 : Les différentes approches d'une évaluation de l'exposition aux sous produits de chloration

Exposition	Individuelle		Collective
	Directe	Indirecte	Indirecte
Cas général	Mesure de dose interne via des biomarqueurs (renseigne la dose interne i.e. la dose effectivement absorbée)	Concentration en contaminant x exposition au vecteur (comportement individuel défini par questionnaire ou capteurs individuels)	Indication qualitative ou Concentration en contaminant x exposition au vecteur
Cas des THM	- concentration de THM exhalé, exprimé en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, - concentration de THM dans le sang, exprimé en $\mu\text{g}/\text{L}$ - concentration en HAA dans l'urine, exprimé en ng/mL (d'après Weisel et al., 1999)	Concentration de THM dans l'eau, mesurée au robinet du consommateur x consommation de l'eau définie à partir de questionnaires	Concentration de THM dans l'eau mesurée pour une population (en sortie de station, de réservoir, ou sur le réseau de distribution) ou donnée qualitative (eau de surface chlorée/eau souterraine non chlorée) x consommation de l'eau obtenue par des données de référence, ou par questionnaire

3.2. La démarche adoptée

L'objectif à terme des travaux engagés par l'InVS sur les sous produits de chloration est d'évaluer les risques attribuables à l'exposition à ces substances pour l'ensemble de la population française. L'objet de ce mémoire est de développer une méthode d'estimation de l'exposition dans le contexte français.

Or le contexte français se caractérise par un nombre très important d'unités de distribution, de tailles très diverses. La fréquence des analyses spécialisées et coûteuses, comme celles de THM, est fonction de la taille de l'unité de distribution. L'évaluateur de risque se trouve ainsi confronté à une situation contrastée :

- Pour les grandes unités de distribution, les mesures sont assez denses pour supporter une évaluation précise de la contamination de l'eau ;
- Pour les petites unités, les données sont insuffisantes pour parvenir à une estimation fiable.

Des méthodes ont été développées pour estimer les teneurs en THM de l'eau distribuée en fonction des caractéristiques de l'eau brute et du traitement. Ce point est développé en section 3.3. Ces méthodes proviennent cependant d'Amérique du Nord où les règles techniques et sanitaires de traitement de l'eau diffèrent sensiblement de celles qui prévalent en France.

Dans ses intentions originelles, ce travail voulait :

- Examiner l'adaptabilité des modèles américains au contexte français. Pour cela, on se proposait de sélectionner des unités de distribution pour lesquelles la contamination par les THM de l'eau produite est bien connue. Pour ces unités, la contamination mesurée devait être confrontée à la contamination simulée par modélisation, selon les différents modèles a priori pertinents. Cette évaluation devait conduire à un choix de modèles utilisables et les conditions d'application dans le contexte français ;
- Proposer selon le type d'eau et de traitement d'une part, et selon la quantité de mesures de THM disponible d'autre part, des préconisations concernant la méthode d'estimation de la contamination par les THM : suffisance / insuffisance de l'échantillon de mesures disponible pour répondre à l'objectif ; le cas échéant, choix du modèle en vue de compléter l'estimation, et modification éventuelle du paramétrage.

Les modèles n'ont pas pu être évalués selon ce schéma du fait d'une panne informatique qui a empêché toute extraction de données de Sise-Eaux entre le 13 juillet et fin août. L'évaluation sera faite ultérieurement. L'analyse des modèles est réduite à l'approche bibliographique et à des simulations visant à repérer les paramètres sensibles.

Il a cependant été possible d'évaluer l'exposition aux THM et le risque pour une dizaine de grandes unités de distribution française sur la base des mesures disponibles (extraites avant la panne de Sise-Eaux). Le risque, du moins l'excès de risque dû à l'ingestion, a aussi été évalué en dépit de réserves très fortes sur la pertinence des VTR et des hypothèses sous-jacentes. Ce calcul est uniquement présenté dans l'optique d'alimenter la discussion concernant les choix méthodologiques futurs.

La démarche adoptée vise à pouvoir confronter deux méthodes d'évaluation de la concentration en THM dans l'eau potable : la mesure et la modélisation.

3.3. Matériels

Les données Sise-Eaux

La seule base de données disponible pour recueillir des données sur la qualité de l'eau distribuée à une échelle nationale est la base Sise-Eaux (Système d'Information Santé/Environnement des Eaux destinées à la consommation humaine), qui est la base de données du contrôle sanitaire des eaux potable, gérée par les DDASS.

La première extraction réalisée a permis de rassembler les données suivantes :

- le code, le nom et le type de l'installation (captage ou station de traitement);
- les unités de distribution rattachées à l'installation ;
- la population desservie ;
- la nature de l'eau (surface, souterraine ou mixte) ;
- la classe de traitement, définie selon 5 modalités : traitement poussé avec affinage, traitement physico-chimique normal, traitement physique simple et désinfection, pas de désinfection et mélange d'eaux brutes ; il convient ici de remarquer que ces classes de traitement doivent en théorie être accompagnées d'un descriptif de la filière, mais que cette description n'existe que dans très peu de cas ;
- les mesures des 4 THM réalisées sur l'eau traitée.

La période considérée s'étend sur 3 années : 2000-2001-2002 : la réglementation impose un contrôle systématique des THM depuis janvier 2001. En pratique il n'y a pas de mesures de THM antérieures à 2000.

L'analyse est réalisée pour chaque trihalométhane. Un bulletin THM est complet si et seulement si chacun des 4 paramètres (chloroforme, bromoforme, bromodichlorométhane et dibromochlorométhane) est renseigné.

Au total, on a recueilli près de 25 000 bulletins complets, correspondant à 9 956 unités de distribution

Sélection des sites d'études

Pour sélectionner des sites d'études, différents critères de sélection ont été avancés :

- La traçabilité de l'eau : les liens hydrauliques (volume/débit) entre installations et unités de distribution sont codés qualitativement dans Sise-Eaux. Or, dans notre étude on ne peut pas estimer la contamination de l'eau au robinet du consommateur, car la base fournie la concentration en THM en sortie de station. Il convient de s'assurer que les unités de distribution sélectionnées ne sont alimentées que par une seule usine,
- Le nombre de mesures sur la période considérée, afin de prendre en compte la variabilité de la qualité de l'eau ; on a finalement sélectionné des sites qui possédaient au moins 10 bulletins THM complets ;
- Le niveau moyen de THM dans l'eau. En effet, la somme des THM mesurés doit être supérieure ou égale à 4,3 à g/L, afin que la mesure soit valide.
La prospection bibliographique a montré que les taux moyens de THM rencontrés dans les pays nord américains étaient de l'ordre d'au moins 20 à g/L.
Certaines études épidémiologiques s'appuient sur des classes de niveaux moyens en THM. Une exposition basse est souvent définie par des concentrations inférieures à 20 à g/L, alors que l'exposition forte est définie pour des concentrations supérieures à 80 à g/L ou 100 à g/L. Ce critère est à prendre en compte dans le cadre de l'estimation d'un effet sanitaire. On sélectionnera des sites dont la teneur moyenne en THM est supérieure à 20 à g/L.

Les modèles prédictifs de formation de THM

a) Paramètres d'entrées des modèles

La prospection bibliographique a permis de recenser une quinzaine de modèles, développés dès le milieu des années 80, visant à déterminer les teneurs en THM d'une eau à partir des données de l'eau brute et des paramètres de traitement.

Différentes études ont permis de mettre en évidence les principaux paramètres influençant la formation des trihalométhanes dans une eau. Ces facteurs peuvent être regroupés en 2 catégories:

- les paramètres directement reliés aux caractéristiques de l'eau brute : la teneur en matière organique et en ions bromures ;
- les paramètres de traitement ou paramètres dits "opérationnels" (pH, température, dose de désinfectant et temps de contact du chlore dans l'eau).

Ces différents paramètres interfèrent dans la formation de sous produits.

- Concernant les paramètres de qualité de l'eau :

La matière organique est le précurseur des sous produits de chloration de l'eau. Les modèles considèrent en général le COT ou le COD comme mesure de la quantité de précurseurs disponibles. La quantité de matière organique peut aussi être caractérisée par la fluorescence ou la concentration en chlorophylle a.

L'absorbance UV à 254 nm, qui caractérise les doubles liaisons carbone – carbone, est utilisée comme indicateur de la réactivité de la matière organique.

La concentration en ions bromures est un paramètre qui influence la spéciation des THM. Une eau fortement chargée en bromures soumise à une chloration formera préférentiellement des espèces bromées (bromoforme et dibromochlorométhane).

- Concernant les paramètres de traitement :

Le pH influence le sens des réactions. Les pH élevés favorisent la formation de THM.

La température, et par ce biais la saison, influent sur la cinétique des réactions. Une élévation de la température favorise la formation des THM.

La dose de chlore injectée intervient comme réactif de la formation des sous produits.

Enfin, le temps de contact, défini comme la durée comprise entre l'injection de chlore pour la désinfection et la distribution de l'eau au robinet du consommateur représente la durée de la réaction.

b) Type de modélisation

Il existe deux approches de modélisation.

Une première approche de type statistique vise à exprimer le niveau de THM comme une fonction linéarisable de différentes variables, qu'on peut exprimer comme suit:

$$\text{THM} = a (\text{MO})^{\alpha} (\text{Cl})^{\beta} (t)^{\gamma} (T)^{\delta} (\text{pH})^{\epsilon} (\text{Br})^{\omega}$$

Avec MO symbolise la teneur en matière organique de l'eau ;

Cl la dose de chlore injecté ;

T la température de l'eau ;

t le temps de contact ;

pH le pH de l'eau ;

Br la concentration en ions bromures.

Une seconde approche se base sur la modélisation des mécanismes réactionnels et des cinétiques de réactions. Ce type de modèle, qualifié de cinétique ou mécaniste, vise à déterminer les concentrations en sites réactionnels des molécules ainsi que la cinétique des réactions successives aboutissant à la synthèse de THM. Ces modèles sont difficiles à mettre en œuvre : si les modèles statistiques conduisent à la formulation d'équations

simples à utiliser, les modèles cinétiques requièrent l'emploi d'outils de calculs plus sophistiqués (WTP de l' EPA). En effet, les mécanismes réactionnels en jeu sont complexes du fait du nombre important de variables influentes, mais aussi du fait du grand nombre de produits générés.

c) Base de données de construction des modèles

Les modèles sont développés à partir de données collectées de deux manières. Une première démarche consiste à prélever des échantillons sur une usine et/ou sur un réseau d'eau potable : on qualifie alors ces modèles de modèles de terrain. Dans ce cas, le niveau de THM mesuré sera relié aux paramètres opérationnels de la station.

Une seconde démarche consiste à collecter toute une gamme d'échantillons d'eau (eaux brutes naturelles ou eaux synthétisées à partir d'eau brute et de solutions d'extraits de matière organique) et à réaliser des essais en laboratoire sur ces échantillons. On les qualifie alors les modèles de modèles de laboratoire.

d) Résultats obtenus

Les résultats obtenus varient selon les modèles : certains donnent la concentration en THM totaux, d'autres arrivent aussi à prédire les concentrations pour chaque espèce de THM. Certains modèles donnent même des concentrations pour certains acides haloacétiques. Les modèles et certaines équations sont présentés en annexe.

Sélection du modèle

a) Les paramètres d'entrée

Plusieurs études s'accordent pour définir les principaux paramètres influençant la formation de trihalométhane dans l'eau. Ces paramètres sont :

- ↳ la quantité de matière organique disponible, exprimée via le COT ou le COD, puisque la matière organique est le précurseur des THM dans l'eau. La réactivité de cette matière organique est quant à elle caractérisée par l'absorbance UV-254
- ↳ la dose de chlore appliquée, qui entre aussi comme précurseur de la réaction
- ↳ le pH et la température, qui influent sur la cinétique des réactions
- ↳ le temps de contact, qui va représenter la durée de la réaction

Il est apparu que des modèles ne nécessitant que 2 ou 3 paramètres d'entrée donnaient des résultats approximatifs, puisqu'ils ne prenaient pas suffisamment en compte la qualité de l'eau traitée (Grepul, 2003). Les modèles qui ne tiennent pas compte de ces paramètres ont été éliminés du cadre de l'étude.

b) L'applicabilité

Selon le type de données collectées (*en laboratoire* ou *sur le terrain*), l'applicabilité et l'utilité des modèles diffèrent. En effet, malgré leur précision, les modèles développés à partir de données *en laboratoire* n'ont pas prouvé leur applicabilité pour les réelles conditions qui prévalent dans les réseaux de distribution. Les modèles développés à l'aide de données *sur le terrain* ne sont applicables que pour le réseau d'eau potable d'où proviennent lesdites données et ne peuvent pas être appliqués à d'autres réseaux.

c) Le domaine de validité du modèle

Un modèle n'est valide que si on l'applique sur la plage de données sur laquelle il a été construit. Plus les bases de données sont larges, plus la gamme d'applicabilité du modèle l'est aussi. Par contre, certains modèles sont paramétrés de telle sorte qu'ils ne peuvent

s'appliquer qu'à des types d'eau très précis (par exemple des eaux très chlorées, ou alors des eaux très chargées en bromures).

Choix du scénario d'exposition

De façon générale, la dose d'exposition pour une voie d'exposition se calcule de la façon suivante :

$$DJE_i = \frac{C_i * Q_i * T}{P} \left(\frac{DE}{TP} \right)$$

Avec DJE_i la dose d'exposition pour la voie d'exposition i
C_i la concentration du polluant dans le milieu i (
Q_i la quantité de milieu pollué entrant en contact avec l'organisme (kg/jour, L/jour..)
T la fréquence d'exposition (fraction de jours par an, d'heures par jour ...)
P le poids corporel
DE la durée d'exposition (années)
TP la période sur laquelle l'exposition est moyennée (années)

Pour caractériser une exposition, il faut donc renseigner toutes les inconnues de l'équation, ce qui implique de définir un scénario d'exposition.

Le scénario retenu dans l'étude est le suivant :

- La population cible est celle desservie par les unités de distribution raccordée aux usines sélectionnées.
- On s'intéresse au risque cancer : la durée d'exposition est donc la durée de vie entière estimée dans cette étude à 70 ans.
- La fréquence d'exposition quotidienne, puisqu'un individu utilise l'eau du robinet tous les jours.
- La contamination est la concentration moyenne en contaminants (les quatre THM) sur chaque site.
- On considère que la voie d'exposition aux THM de l'eau potable est la voie de l'ingestion. Pour estimer les consommations d'eau du robinet, on se servira des données d'une étude récente (Beaudeau et al., 2003), basée sur les résultats de l'enquête alimentaire INCA1 de 1999.
On considère deux types de consommateurs : des consommateurs moyens auxquels on attribue la consommation de 2,8L/semaine (consommation médiane sur la France entière) et des gros consommateurs auxquels on attribue une consommation hebdomadaire de 9,53 L (percentile 95 de la population française).
On considère que la consommation est la même pendant toute la vie.
- Le poids corporel retenu est celui d'un adulte (70 kg)

4. Résultats

4.1. Les modèles retenus

Les modèles nécessitant l'utilisation d'outils informatiques spécifiques, tels que des logiciels de modélisation non accessibles au public, ont été écartés de l'étude. C'est pourquoi seuls les modèles statistiques rentrent dans le cadre de l'étude.

Les modèles ne tenant pas compte des paramètres présentés au paragraphe précédent ont été éliminés.

Les modèles basés sur des données collectées en laboratoire ont été préférés, en s'assurant que le nombre de données ayant servi à l'ajustement était suffisant et que la gamme d'eaux testées correspondait aux conditions rencontrées en France.

Deux modèles ont été retenus comme pouvant être facilement mis en œuvre dans le contexte français. Ils sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Les modèles retenus et leurs principales caractéristiques

Pays	Etats-Unis	Canada
Année	1987	2000
Auteur	Amy	Rodriguez
Type de modèle	statistique en laboratoire	statistique en laboratoire
Base de donnée	base de données constituée à partir d'échantillons prélevés sur 9 eaux brutes distinctes	base de données triple: Amy (1987), Montgomery Watson (1991) et Rathbun (1996)
Paramètres statistiques	n = 995 $R^2 = 0,903$	n = 1483 $R^2 = 0,896$
Molécules renseignées	THM	THM
Paramètres d'entrées	7	5
Domaine de validité du modèle	pH: 4,6 à 8 T: 10-30 t: 0,1 à 168 Cl: de 1,5 à 69 COT: de 3,0 à 13,8 UV : de 0,063 à 0,489	pH: de 4,6 à 10 T = de 10 à 30 t: 0,1 à 168 Cl: de 1,5 à 50 COD = de 2,2 à 7,7

4.2. Les sites retenus

Les données fournies initialement correspondaient à près de 10 000 stations de traitement.

L'application du premier critère, qui était de ne prendre que des réseaux desservis par une seule unité de traitement, a permis de sélectionner 1 458 installations.

Sur ces 1458 stations, 168 utilisent de l'eau de surface, 1 221 de l'eau souterraine, 37 de l'eau « mixte » (surface + souterraine) et 32 n'étaient pas renseignées sur ce critère.

L'application des différents critères concernant le nombre d'analyses disponibles et le niveau moyen de THM a réduit le nombre de sites étudiés à 11. Ces sites sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Les sites retenus

Nom	Usine SSE Toulouse	Usine banlieue ouest Toulouse	Usine SO Toulouse	Station des Tuileries	Station de Pritz
Nature de l'eau	ESU	ESU	ESU	ESU	ESU
Classe de traitement	Traitement physico-chimique normal	Traitement physico-chimique normal	Traitement physico-chimique normal	Traitement poussé avec affinage	Traitement poussé avec affinage
Population desservie	45.905	84.413	36.522	50.967	70.941

Nom	Station de la Boussardière	Station E.Imbeaux	Station Vilcloy-Longwy	Usine de l'Epau	Usine de La Martinière	Station d'Apremont
Nature de l'eau	ESU	ESU	ESU	ESU	ESU	ESU
Classe de traitement	Traitement poussé avec affinage	Traitement poussé avec affinage	Traitement poussé avec affinage	Traitement physico-chimique normal	Traitement poussé avec affinage	Traitement physico-chimique normal
Population desservie	10.600	282.129	27.705	211.902	18.204	59.464

La distribution des valeurs est étudiée, ainsi que la répartition par espèce. Une attention particulière est portée sur l'évolution dans le temps de ces paramètres.

4.3. La contamination des sites

Distribution des niveaux de THM sur les différents sites

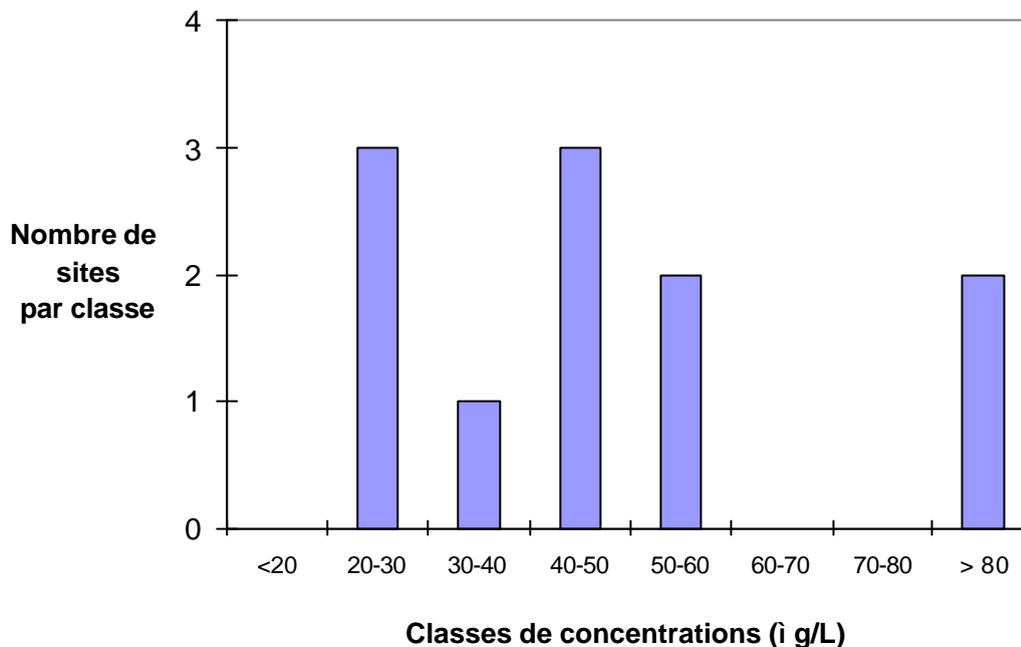


Figure 1 : La distribution des concentrations moyennes en THM sur les sites sélectionnés

Le critère de sélection a induit l'élimination des sites présentant une concentration moyenne inférieure ou égale à 20 g/L.

On constate que sur les 11 sites, 9 présentent des concentrations moyennes comprises entre 20 et 60 g/L, c'est-à-dire qu'elles présentent des niveaux comparables à ceux détectés aux Etats-Unis ou au Canada. Seuls deux sites présentent des concentrations moyennes supérieures ou égales à 80 g/L.

Variation de concentrations des espèces de THM rencontrés

On a calculé la teneur moyenne de chaque THM sur chacun des sites.

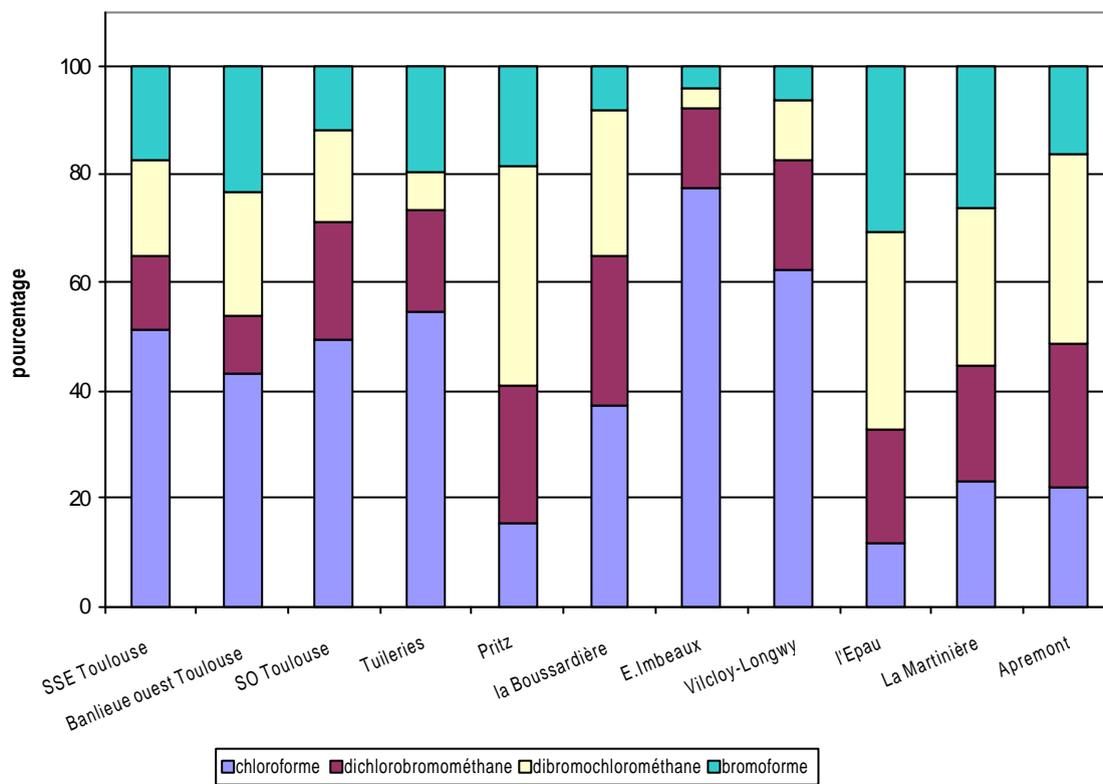


Figure 2 : Répartition des différentes espèces de THM en pourcentage des THM totaux sur les différents sites d'études

Alors que la littérature indiquait que le THM majoritairement présent dans les eaux chlorées était le chloroforme, suivi du dichlorobromométhane, on constate que les sites sélectionnés présentent une plus grande variabilité : cette répartition est vérifiée sur 6 sites (E.Imbeaux, Tuileries, Longwy et les 3 usines de Toulouse), soit un peu plus de la moitié des sites. Deux sites (La Martinière et Apremont) présentent des concentrations équivalentes pour les 4 espèces, et pour trois sites (Pritz, la Boussardière et l'usine de l'Epau) les espèces bromées, bromoforme ou dibromochlorométhane, sont les espèces prépondérantes.

Variation temporelle des concentrations en THM sur chaque site

Les résultats pour chacun des sites sont donnés en annexe. Le résultat présenté est celui de l'usine du Sud Ouest de Toulouse, pour laquelle on possède 16 mesures de THM sur la période du 8 février 2000 au 16 décembre 2002, soit environ une mesure tous les deux mois. On ne présente ici que les variations des THM totaux et des deux espèces de THM prépondérantes, le chloroforme et le dichlorobromométhane.

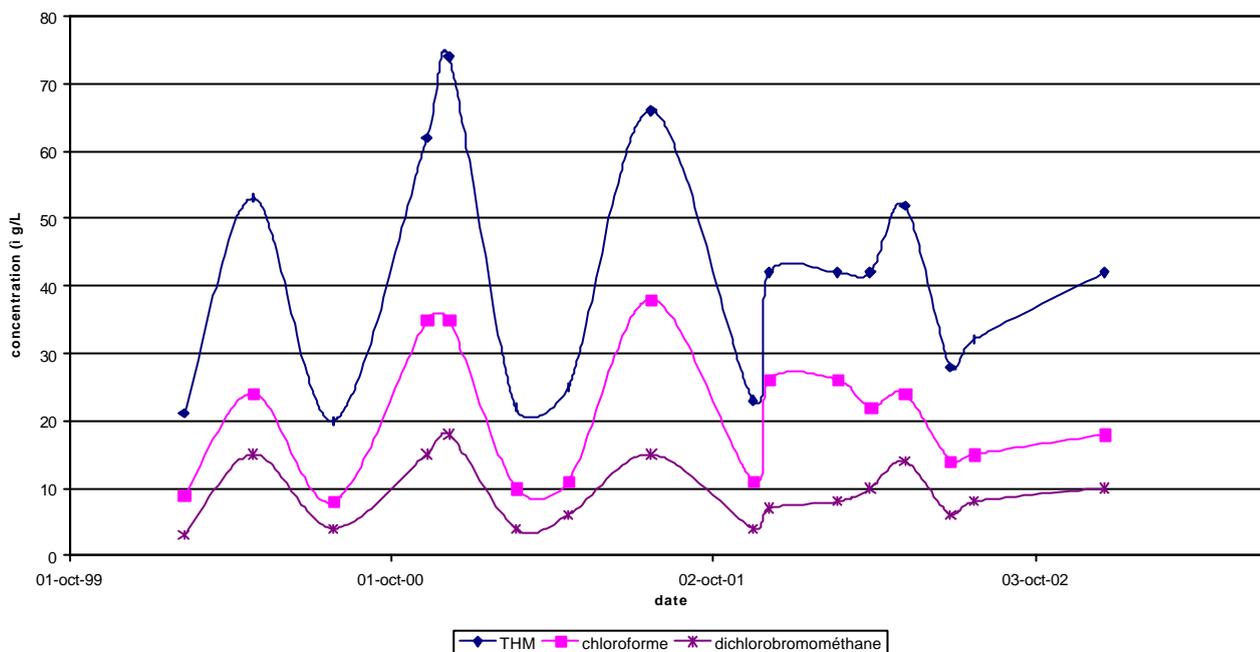


Figure 3 : Evolution de la concentration en contaminants dans le temps – Usine SO de Toulouse

On constate que la concentration en THM suit les variations de l'espèce prépondérante, ici le chloroforme, mais ce n'est pas le cas dans tous les sites.

Il existe une grande variabilité interannuelle dans l'évolution de la concentration en THM. Il est difficile d'établir une saisonnalité tranchée, comme celle présentée dans la littérature, à savoir des concentrations presque doublées en été par rapport aux valeurs hivernales. On note cependant une périodicité de la contamination.

L'étendue des valeurs est importante (de 20 à plus de 70 g/L) et les niveaux moyen ou médian (40,4 et 42 g/L respectivement) ne reflètent pas cette variabilité.

Les effets de la surchloration imposée par Biotox et une éventuelle augmentation des teneurs en THM ne se détectent pas visuellement.

Comparaison entre types d'eau

La sélection des sites n'a pas permis de retenir des usines de traitement d'eau souterraine. Cependant, la recherche bibliographique a montré qu'on considérait toujours que les eaux souterraines étaient moins chargées en sous produits de désinfection que les eaux de surface.

Pour pouvoir tout de même comparer les niveaux de THM rencontrés selon l'origine de l'eau, on a repris les données des 1 458 sites retenus en première sélection.

Sur les 1 859 mesures de THM disponibles pour les eaux souterraines, 239 (13%) dépassaient la valeur de 20 g/L, avec des valeurs restant toujours en dessous de la valeur réglementaire de 100 g/L, mais s'en rapprochant parfois. La plus forte valeur en

THM mesurée sur une eau souterraine traitée est de 92 à g/L. Pour comparaison, sur les 478 mesures de THM disponibles pour les eaux de surface, 297 (62%) étaient supérieures à 20 à g/L.

4.4. Calcul d'une exposition -Caractérisation du risque

Le calcul de l'exposition a été mené sur chaque site, pour chaque espèce de THM. On considère l'exposition globale aux THM comme la somme des expositions et pour l'ensemble des THM. Les résultats sont présentés dans l'annexe D.

Le niveau d'exposition calculé est 3 fois plus élevé dans le scénario 2 (forte consommation d'eau) que dans le scénario 1 (consommation moyenne). Les différents niveaux d'exposition correspondent aux différents niveaux de contamination.

Ceci s'explique car l'exposition est fonction de la contamination de l'eau et de la quantité d'eau consommée.

Sur la base de ce calcul d'exposition, on a essayé de calculer le risque, en considérant le risque comme le produit de la VTR par l'exposition. Les résultats sont présentés dans l'annexe F. Ce calcul est uniquement présenté dans l'optique d'alimenter la discussion concernant les choix méthodologiques futurs. En effet, compte tenu des incertitudes portant sur les VTR (manque de cohérence animal/homme), il est difficile d'interpréter les résultats. Certains experts considèrent même qu'un tel calcul n'a pas lieu d'être tant qu'on n'a pas clairement établi les dangers.

Cependant, un tel calcul a le mérite de montrer que quand on considère l'exposition sur des sites où les concentrations en THM sont élevées, l'exposition est forte et le risque correspondant l'est aussi. On peut alors aboutir à des niveaux de risques à partir desquels la question de l'acceptabilité du risque peut être soulevée.

Ceci souligne aussi la nécessité de continuer d'étudier la toxicité des sous produits de chloration, ainsi que du mélange des sous produits. Un programme d'étude (National Toxicological Plan) est actuellement mené conjointement par l'US EPA, l'Institut National de Sciences Environnementales américain et l'Armée américaine dans le but de créer une base de données conséquente sur les différentes molécules détectées en désinfection de l'eau potable (Boorman et al., 1999).

4.5. La modélisation de la formation des THM

La seconde partie des extractions de Sise-Eaux qui consistait à recueillir les co-variables nécessaires à l'application des modèles (pH, température et concentration en matière organique via le COT et le COD, concentration en bromures) n'a pu être exécutée du fait d'une panne informatique qui a rendu le système indisponible du 13 juillet jusqu'à ce jour. De ce fait, l'application des modèles sur les paramètres de l'eau n'a pu être réalisée.

Des simulations ont été réalisées, sur deux logiciels : Excel et S-plus (logiciel statistique).

Afin d'effectuer ces modélisations, il a fallu poser des hypothèses quant à la qualité de l'eau et du traitement qui lui est appliqué. Ces hypothèses sont basées sur des valeurs standard recueillies dans la littérature.

On a retenu :

pH compris entre 7 et 8

COT = COD, compris entre 0,5 et 2 mg/L

UV = f (COT) (d'après Rathbun, 1996)

Une dose de chlore injecté de 0,5 ou 1 mg/L

Une concentration en bromures de 10, 10 ou 1000 à g/L

Un temps de contact de 12 h, 24 h ou 48 h

On a mené une étude de sensibilité en confrontant deux paramètres à la fois, les autres restant fixes. Plus spécifiquement, on a confronté :

- Les paramètres du traitement (temps de contact et dose de chlore)
- Les paramètres de qualité de l'eau brute (matière organique et bromures)

On a pu constater que les deux variables les plus sensibles sont la teneur en matière organique, ainsi que la dose de chlore injecté.

Les deux modèles donnent de bonnes tendances, mais les niveaux de THM calculés sous nos hypothèses restent en deçà de ceux mesurés.

Le manque de données d'entrée ne permet pas de modéliser les valeurs extrêmes de la chronique. On peut supposer que ces valeurs sont le résultat de conditions exceptionnelles sur la station de traitement (forte teneur en matière organique et/ou dose de chlore appliquée très forte).

5. Discussion

5.1. L'application des modèles

L'impossibilité de récupérer les données nécessaires à l'application des modèles n'a pas permis de réaliser l'ensemble du travail envisagé.

Il faut cependant souligner que les modèles semblent donner les bonnes tendances, même si les concentrations prédites restent en dessous des concentrations détectées sur le terrain. De plus, leur utilisation par des traiteurs d'eau sur des sites pilotes donnent de bons résultats : la connaissance des paramètres de traitement et de qualité d'eau, surveillés en continu, permet de déterminer des coefficients correcteurs pour ajuster le modèle.

C'est donc ce travail d'ajustement qu'il reste à exécuter sur quelques sites. De fortes concentrations en THM ont été détectées quelques soient la nature de l'eau (de surface notamment mais aussi souterraine si l'aquifère est vulnérable) et quelque soit son traitement, même si le nombre de données est parfois insuffisant pour tirer des conclusions sur la représentativité des valeurs mesurées. Le travail de calibration du modèle doit porter sur différents types d'eau et de traitement.

5.2. L'utilisation de Sise-Eaux

La sélection de sites d'études et la mise en oeuvre des modèles est indissociable de l'acquisition de données de terrain. A ce titre, l'utilisation de la base Sise-Eaux pourrait être optimisée sur plusieurs points.

Le travail réalisé a permis de détecter deux lacunes majeures :

- Il manque un descriptif précis du traitement. Théoriquement, cette description est censée accompagner la classe de traitement. En pratique, faute d'un codage imposé, les renseignements fournis sont de natures diverses et inexploitable. Les temps de contact eau / désinfectant devrait aussi être indiqués par l'exploitant, même de façon approximative, étant donné l'importance de ce paramètre en situation de routine (efficacité de la désinfection, formation des SPD) comme en urgence (temps de parcours d'une pollution jusqu'au premier robinet).
- L'absence de quantification des flux (en débit ou en volume) entre les unités de traitement et les unités de distribution. Une répartition moyenne annuelle du volume distribué par unité de production suffirait pourtant pour estimer la contamination au robinet en cas d'alimentations multiples. Dans la situation actuelle, l'estimation de la contamination se limite aux unités de distribution alimentées par une seule usine.

En plus de ces deux insuffisances majeures, on peut s'interroger sur la nécessité de rajouter des paramètres à ceux existants dans la base, comme par exemple l'absorbance UV à 254 nanomètres. Nous n'avons pas pu vérifier que les paramètres entrant dans les modèles étaient mesurés de façon synchrone avec les mesures de THM. Cet appariement est bien sûr nécessaire pour un ajustement correct des modèles, étant donné la variabilité de la qualité des eaux (matière organique) et du niveau de traitement (dose de chlore).

Cette évolution potentielle du contenu de Sise-eaux implique donc une collaboration resserrée avec les traiteurs d'eau. La mise en place de l'autocontrôle qui devrait aboutir à la collecte et à la mise à disposition d'information sur l'exploitation, constitue une opportunité dans ce sens.

5.3. Les voies d'exposition et les usages de l'eau

Importance des différentes voies d'exposition

Les législations concernant les contaminants de l'eau potable sont basées sur l'hypothèse que la principale voie d'exposition aux contaminants de l'eau est l'ingestion. Le niveau de référence d'ingestion d'eau généralement considéré est de 2L par jour pour un adulte de 70 kg (OMS).

Cependant, le caractère volatil de certains sous produits, comme les THM et en particulier le chloroforme, soulève la question de la contribution relative de chaque voie d'exposition à la dose ingérée.

Le département de Sciences Environnementales de l'Université du New Jersey, sous l'égide de l'EPA, a commencé à mener des études dans ce but dès le début des années 1990. Ces études portent sur des petits groupes de personnes. L'exposition y est évaluée par différentes méthodes : des questionnaires sur les habitudes concernant les usages de l'eau, l'analyse de biomarqueurs et des mesures de qualité de l'eau du robinet et de l'air ambiant.

Les conclusions sont que l'inhalation et le contact lors d'une douche contribuent au moins autant, si ce n'est plus, à la dose interne de chloroforme que l'ingestion de 2 L d'eau par jour. En effet, il a été démontré que la dose de chloroforme apportée par une douche de 10 min (inhalation et contact) était la même que celle apportée par l'ingestion quotidienne de 2L d'eau (Jo et al., 1990).

De ce fait, il convient de considérer les trois voies d'exposition comme étant d'égale importance. Les usages domestiques de l'eau à prendre en compte pour une évaluation de risques ou une étude épidémiologique sont donc diversifiés : il s'agit de considérer non seulement l'ingestion d'eau du robinet, mais aussi, la douche, le bain. Certains auteurs évoquent même des usages comme le lavage du linge ou encore l'utilisation d'humidificateurs.

Concernant les autres sous produits non volatils, et notamment les acides haloacétiques, peu de recherches ont encore été menées pour savoir quelles sont les voies d'exposition à privilégier. Cependant, on peut considérer que leur caractère moins volatil diminue la part de l'exposition par inhalation (Arbuckle et al., 2002).

Les effets de la température

La température est un paramètre influant sur la cinétique et la thermodynamique des réactions chimiques. Des études ont tenté d'estimer l'influence du chauffage de l'eau quant aux éventuelles variations de concentrations en SPD.

Concernant les THM, les analyses ne sont pas concordantes. Ainsi, si Weisel et Chen (1994) observent un doublement de la concentration en THM dans l'eau chauffée pendant 8 heures à 65°C, une autre étude (Kuo et al., 1997) observe au contraire que la concentration en THM diminue tandis que celle en COV dans l'air ambiant augmente, ce qui laisse penser que l'ébullition de l'eau permettrait la volatilisation des THM. Ceci implique que l'inhalation de THM pourrait alors se produire non seulement lors de douches et de bains, mais aussi en faisant la cuisine ou en lavant le linge à l'eau chaude (Lin et Hoang, 1998).

Les mêmes études sont par contre unanimes quant à l'effet du chauffage de l'eau sur les autres sous produits : les concentrations en HAAs et HANs diminuent quand l'eau est chauffée.

Concernant les effets biologiques, Gordon et al. (1998) ont observé que l'absorption cutanée des THMs était d'autant plus importante que la température de l'eau était élevée.

Quoiqu'il en soit, l'effet de l'augmentation de la température de l'eau sur la teneur en THM est un processus complexe, qui dépend des caractéristiques de l'eau et de la durée de chauffage. Cependant, il semble que l'augmentation de la température de l'eau accroisse l'exposition aux THM, au moins pour la voie d'inhalation, tandis qu'elle diminue celle aux autres SPC.

Le cas des piscines : un paramètre important pour les femmes enceintes

L'étude ne s'est intéressée qu'à un seul vecteur d'exposition: l'eau distribuée. Or, il existe une autre source d'eau désinfectée en contact direct avec l'homme : il s'agit des eaux de piscines. La réglementation (décret 81-324 du 7 avril 1981) prévoit des dispositions spécifiques concernant le traitement, la recirculation et le renouvellement de l'eau des bassins : le traitement désinfectant des eaux vise à détruire les algues, champignons et bactéries susceptibles de se développer en milieu aquatique. Pour des raisons de coût et de commodités d'utilisation, le chlore est l'unique désinfectant utilisé pour les eaux de piscines. Pour permettre de maintenir des normes de qualité concernant la présence d'un résiduel de désinfectant et l'absence d'organismes pathogènes, la teneur en chlore libre actif doit être comprise entre 0,4 et 1,4 mg/L, teneur nettement supérieure à celle exigée de traitement de l'eau potable.

Une prospection bibliographique a permis de recenser des valeurs mesurées lors d'études réalisées dans différents pays. Les résultats sont synthétisés dans les tableaux 7 et 8.

Tableau 7 : Concentrations en chloroforme dans des eaux de piscines

Année	Pays	Etude	Lieu de prélèvement	Concentration en chloroforme dans l'eau (µg/L)
1995	Italie	Aggazotti	piscine	37,2 et 36
1998	Italie	Aggazotti	piscine	33,7
1994	USA	Weisel et Shepard	piscine	85
1997	USA	Lindstrom et al.	piscine	68 et 73
1994	Hollande	Aiking et al.	piscine intérieure	18,4
			piscine extérieure	24

Tableau 8 : Concentration en SPD divers dans des eaux de piscines

Année	Pays	Etude	Lieu de prélèvement	Concentration en divers SPD dans l'eau (µg/L)
1995	Allemagne	Camman et Hubner	Piscine	dibromochlorométhane : 6,51
1998	USA	Kim et Weisel	Piscine	Acide dichloroacétique: 419 Acide trichloroacétique: 420
1999	Allemagne	Matthiessen et Jentsch	Piscine	THM : 29,7

Les concentrations en THM dans les eaux de piscine sont au moins aussi élevées que celles rencontrées en eau potable.

En ce qui concerne les acides haloacétiques, les concentrations détectées dans les bassins sont très nettement supérieures à ce qui se retrouve habituellement en eau potable, où les niveaux détectés sont de l'ordre de la dizaine de microgrammes par litre (Krasner et al., 1989 ; Williams et al., 1997 ; Chen et Weisel, 1998).

Compte tenu de l'immersion totale du corps dans l'eau, de l'agitation de l'eau et des aérosols ainsi produits, les voies du contact cutané et de l'inhalation deviennent alors prépondérantes. La fréquentation de piscine apparaît donc être un vecteur important de l'exposition aux sous produits de chloration (Barbone et al., 2002).

Bilan – Préconisations sur les voies et les vecteurs d'exposition

Dès lors, pour caractériser l'exposition aux sous produits de chloration, il faut tenir compte non seulement de la concentration en ces produits, mais aussi de leurs caractéristiques physico-chimiques et des différents usages de l'eau pouvant être impliqués. Le tableau 9 récapitule brièvement l'état des connaissances actuelles.

Tableau 9 : Voies d'exposition et usages de l'eau à considérer pour une évaluation de l'exposition aux SPD (d'après Arbuckle et al., 2002)

Substances	Voies d'exposition	Usages de l'eau impliqués
Trihalométhanes	Ingestion Inhalation Contact	Ingestion d'eau du robinet (froide) Douche - bains Piscine
Acides Haloacétiques	Ingestion	Ingestion d'eau du robinet (froide)

La connaissance des comportements individuels est donc un facteur indispensable à l'évaluation des expositions, en particulier pour des populations sensibles comme les femmes enceintes (Barbone et al., 2002).

5.4. Quelle durée d'exposition pour quel risque ?

La prospection bibliographique a montré que l'évaluation des expositions devait être différente selon la nature du risque envisagé : il convient de distinguer le risque « cancer » et le risque « reproduction /développement ».

Si on s'intéresse au risque cancer, la durée d'exposition est la vie entière. Une évaluation de l'exposition à partir de données trimestrielles a été considéré comme adéquate par un groupe d'experts (Arbuckle et al., 2002). L'essentiel du travail consiste alors à reconstruire l'exposition a posteriori sur une longue période, surtout si la qualité et le traitement de l'eau ont évolué au fil du temps. Il faut aussi souligner qu'un tel historique ne pourra s'appliquer qu'à une population ayant toujours été exposée à la même eau.

Si on s'intéresse aux risques sur la reproduction et le développement embryo-foetal, la durée d'exposition à considérer n'est que de quelques mois. On considère qu'il faut surveiller les 3 premiers mois de grossesse dans le cas d'étude sur des effets comme les malformations congénitales, alors que ce sont les 3 derniers mois qui semblent être

significatifs pour des effets comme le faible poids à la naissance ou les avortements spontanés (Nieuwenhuijsen et al., 2000). Dans ce cas précis, il devient essentiel de connaître les niveaux de contaminants dans l'eau, mais aussi d'appréhender de façon précise les différents usages de l'eau. En effet, une étude a observé que la fréquentation de piscine était un facteur déterminant dans l'exposition des femmes enceintes (Whitaker et al., 2003). La confrontation de données obtenues par la mesure de biomarqueurs et des réponses aux questionnaires a permis de révéler une bonne association entre les résultats des deux méthodes d'évaluation de l'exposition (Barbone et al., 2002). L'utilisation de questionnaires apparaît comme une bonne alternative aux biomarqueurs.

5.5. Les substances prises en compte

Ce mémoire s'est focalisé sur les THM. Or, une étude récente (Vandentorren, 2003) a montré que si les substances les plus renseignées à l'heure actuelle sont les THM, d'autres substances moins connues peuvent elles aussi générer des effets. Par exemple, une problématique émergente est celle des acides haloacétiques : Il s'agit de la classe de sous produits majoritaires avec les THM, puisqu'on estime que le chloroforme, l'acide dichloroacétique et l'acide trichloroacétique peuvent représenter jusqu'à la moitié des sous produits en poids (Krasner et al., 1989). Les soupçons concernant les acides haloacétiques ont poussé l'EPA à fixer une limite de qualité concernant ces substances (voir paragraphe suivant).

On peut alors soulever la question de la représentativité des THM, qui sont les seuls à être mesurés, par rapport aux autres sous produits de chloration. Dans son étude, Krasner (1989) a tenté de mettre en place des corrélations entre les concentrations en différents THM. Il a trouvé une bonne corrélation entre la somme des THM et les autres sous produits que les THM ($r = 0,76$).

Une corrélation entre THM et HANs a aussi été détectée ($r = 0,91$). Des résultats concernant un rapport entre THM et HAA n'étaient pas présentés.

Pour l'instant, on n'a pas pu établir de relations précises entre THM et HAA, ou THM et d'autres catégories de sous produits de chloration. La modélisation peut alors être un bon moyen d'estimer les concentrations de ces sous produits. Aujourd'hui il existe seulement deux modèles de formation pour les 5 acides haloacétiques prépondérants. Il paraît difficile de les appliquer car leur étalonnage par rapport à des données mesurées paraît peu envisageable, les acides haloacétiques ne rentrant pas encore dans le cadre du contrôle sanitaire.

Comme il n'est pas possible d'éliminer les THM une fois ceux-ci formés, on préconise souvent de diminuer la dose de chlore injecté en le couplant à un autre traitement désinfectant, ou en changeant de technique de désinfection.

Cependant, le chlore ne peut être totalement supprimé d'une chaîne de traitement, puisqu'il faut garantir un résiduel de désinfectant sur le réseau. De plus, il faut rappeler que le bioxyde de chlore et l'ozone, qui sont les deux autres désinfectants chimiques utilisés en France, génèrent aussi la formation de sous produits.

Sur l'ensemble de sous produits générés, seuls quelques uns sont connus quant à leurs toxicologie et leurs effets sanitaires, et seuls 3 paramètres sont réglementés en France, et 4 aux Etats-Unis (EPA-1998). Des limites ou des références de qualité existent pour les THM, ainsi que pour les chlorites, sous produits de la désinfection au bioxyde de chlore et connues pour leurs effets sur les cellules sanguines chez l'homme, et les bromates, sous produits engendrés par l'ozonation et classé en catégorie 2B par l'EPA (peut être cancérigène pour l'homme). Les Etats-Unis considèrent depuis peu une limite pour les HAA.

Face au nombre de sous produits existants et au manque de données les concernant, il apparaît pour le moment difficile d'aborder le thème de l'exposition à l'ensemble des sous produits de désinfection.
Il serait cependant intéressant de pouvoir évaluer les risques liés aux différentes techniques de désinfection.

6. Conclusion

A l'issue de ce travail, on peut établir des préconisations quant à la méthode à mettre en œuvre pour évaluer l'exposition aux sous produits de chloration de l'eau potable.

Toutes les voies d'exposition sont à prendre en compte. Il faut donc connaître précisément les usages de l'eau de la population étudiée, et en particulier :

- la quantité d'eau du robinet ingérée ;
- la fréquence et la durée des douches et des bains.

Cependant, on manque de données à l'heure actuelle pour estimer la concentration en THM dans l'air lors d'une douche ou d'un bain. En attendant que des recherches puissent renseigner les coefficients de transfert des sous produits de l'eau à l'air, on peut considérer en première approximation que la dose apportée par une douche de 10 minutes est équivalente à celle apportée par l'ingestion de 2 litres d'eau du robinet.

Bien que n'entrant pas dans le cadre de l'eau potable, la fréquentation de piscines constitue une part de l'exposition qu'on ne peut pas négliger.

La durée d'exposition est variable selon le type de risque auquel on s'intéresse : pour le risque cancer, la durée d'exposition est la vie entière. Pour le risque reprotoxique, la durée d'exposition n'est que de quelques mois. Pour le premier risque, il faut s'attacher à retracer l'historique de la contamination en eau. L'utilisation de modèles en complément de mesures pourra être envisagée dans ce sens, après calibration des modèles. Pour les femmes enceintes, il faut en plus connaître de façon détaillée les usages de l'eau précédemment définis.

La quasi totalité de la population française est desservie par les réseaux publics d'eau potable. C'est donc toute la population qui est exposée aux sous produits. Cependant, compte tenu de l'hétérogénéité des contaminations, de l'information disponible et des niveaux de consommations d'eau, l'évaluation doit se faire au cas par cas. Une évaluation à l'échelle nationale diluerait trop les contrastes observés régionalement.

L'étude permet aussi de détecter des populations sensibles : les professionnels des piscines et les femmes enceintes fréquentant régulièrement les piscines pendant leur grossesse.

Déterminer la contamination de l'eau via les données de la base Sise-eaux est possible pour des usines où ces données sont nombreuses (au moins une tous les deux mois) et où le traitement de l'eau est connu. Cependant, on ne peut accéder qu'aux concentrations en contaminants en sortie d'usine, et non au robinet du consommateur. Dans le cadre de l'évaluation des risques, il est indispensable de s'assurer de la traçabilité de l'eau distribuée. SISE-EAUX devra être améliorée dans ce sens.

Le cadre d'utilisation de modèles prédictifs de concentration en THM reste à définir.

Enfin, il faut encourager la recherche pour améliorer les connaissances sur d'autres substances que les THM, et en particulier sur les mélanges de sous produits, car aujourd'hui, les données toxicologiques et épidémiologiques ne sont pas suffisamment cohérentes pour permettre une bonne caractérisation du danger.

Annexes

Liste des annexes

Annexe A : Présentation des différents modèles prédictifs de formation de THM _____ *III*

Annexe B : Analyses statistiques sommaires réalisées à partir des mesures collectées sur les différents sites _____ *VII*

Annexe C : Présentation des résultats de l'exploitation des mesures de THM sur chaque site _____ *VIII*

Annexe D : Calcul de l'exposition _____ *XXXI*

Annexe E : Résultats des calculs de caractérisation du risque _____ *XXXIII*

Annexe F : Les sous produits générés par les différentes techniques de désinfection (d'après IPCS-2000) _____ *XXXIII*

Annexe A : Présentation des différents modèles prédictifs de formation de THM

Auteurs	Origines des données	Exploitation des données	Paramètres statistiques	Equations
Urano et al., 1983	Eau de rivière + solution d'acides humiques	Banc d'essai en laboratoire à différents taux de chloration et temps de contact	NP	$THM=0.82 (pH - 2.8)(COT)(Cl)^{0.25} (t)^{0.36}$
Amy et al, 1987 Harrington et al, 1992	Eaux brutes de 8 réseaux d'eau potable aux USA	Banc d'essai en laboratoire à différents taux de chloration, température et temps de contact	n=995 R ² =0.903	$THM=0.00309*(UV \times COT)^{0.440} (Cl)^{0.409} (t)^{0.265} (T)^{1.06} (pH-2.6)^{0.715} (Br+1)^{0.0358}$
Adin et al., 1991	Eau du lac Kinneret (Israël)	Banc d'essai au laboratoire Paramètres des essais non présentés	NP	$THM = (K1)(K2)(COT)[1/((K1+K3)(K2+0.19))] + (1/(K1+K3-K2-0.19)) \times (((1/(K1+K3)) \exp-(K1+K3)(tc) - ((1/(K2+0.19)) \exp-(K2+0.19)(tc))))$ <p>où K1=4.38x10⁻⁸(Cl), K2=11.36x10⁻⁷(Cl) et K3=7.14x10⁻¹³(Cl)²</p>

Montgomery Watson, 1991	Eaux de rivières	ND	n=864 R ² =0.877	$(*)CHCl_3=0.064(COT)^{0.329}(UV)^{0.874}(Br+0.01)^{-0.404}$ $(pH)^{1.161}(Cl)^{0.561}(t)^{0.269}(T)^{1.018}$
Rathbun, 1996	Eaux de rivières (Mississippi et deux affluents)	Banc d'essai en laboratoire à température constante et différents taux de chloration et temps de contact	n=669 R ² =0.98	$THM=14.6(pH-.8)^{1.01}(Cl)^{0.206}(UV)^{0.849}(t)^{0.306}$ $THM=D[CH((CL(1-K))/(1-K \exp - u(t))))]$ où $D=\exp(1.49(Cl)-0.48(COT)^{0.18}(pH)^{0.96}(T)^{0.28})$ $K=\exp(0.32(Cl)^{-0.44}(COT)^{0.63}(pH)^{-0.29}(T)^{0.14})$ $u=M(1-K)$ $\ln(M)=-2.46-(0.19COT)-(0.14pH)-(0.07T)+(0.01(T)(pH))$
Clark and Sivaganesan, 1998	Eaux de synthèse, préparées avec différentes solutions d'acides humiques	Banc d'essai en laboratoire à différents taux de chloration et temps de contact	n: R ² =0.71, 0.78 et 0.42 pour K, D et M respectivement	
Rodriguez et al., 2000	Regroupe 3 bases de données : Amy, Montgomery et Rathbun	Banc d'essai	n=1483 R ² =0.896	$THM=0.044(COD)^{1.03}(t)^{0.262}(pH)^{1.149}$ $(Cl)^{0.277}(T)^{0.968}$
Clark et al., 1994	Données recueillies sur un réseau	ND	n : R ² =0.975	$THM=2.056+1648.2(UV)$

Lou and Chiang, 1994	Eau d'un réseau de distribution	2 mesures en 8 points du réseau sur 6 mois	n=16 R ² présenté	non	THM = [THM] ₀ +7.01(pH-2.3) ^{0.11} (COTNV) ^{1.06} (t) ^{0.748} (Cl)(a)
Ibarluzea et al., 1994	Eau de la station de San Sebastian	Echantillonnage sur la station et à la sortie	n=12 R ² =0.82		CHCl ₃ =10.8+0.04(flu)+1.16(pH) +0.12(T)+1.91(Cl ₀)
Garcia-Villanova et al., 1997	Eau de la station de Salamanca	11 prélèvements en 6 points de la station	n=66 R ² =0.86		ln (CHCl ₃)=0.81+0.63(Y)+6.02x10 ⁻⁴ (T) ³ -2.4(T) ⁴ +0.029(pH) ² +a+a
Goulinopoulos et al, 1998	Station de traitement d'Athènes	Prélèvements sur 9 points de la station 2 fois par mois sur une durée totale de 34 mois, répartis sur 4 ans	n= 117 R ² =0.52		(*) THM = -0.26 Cloa + 1.57 pH + 28.74 Br +-66.72 Br ² +-43.63 S +1.13 Sp +2.62 T*S -0.72T* Cl
Malcolm Pinnie Inc., 1992	ND	ND	ND		ND - équations pour le chloroforme, le bromodichlorométhane, le dibromochlorométhane, et les acides di- et tri haloacétiques

Avec : THM : la concentration en trihalométhanes (i g/L), THM0 la concentration en THM au temps 0 (i g/L), CHCl₃ la concentration en chloroforme produit (mg/L), T la température (°C), t le temps de contact (heures), COT la concentration en carbone organique total (mg/L), COD la concentration en carbone organique dissous (mg/L), UV l'absorbance UV à 254nm, flu la fluorescence (%), NVCOT le carbone organique total non volatil (mg/L), Cloa la chlorophylle a(mg/L), Br, la concentration en bromures (mg/L), Cl : la dose de chlore appliquée (mg/L), Cl₀ le chlore résiduel libre après post-chloration, Sp et S variables représentant la saison (printemps et été respectivement) et prenant la

valeur 0 ou 1, à variable dépendante de la distribution de l'eau dans le réseau (sans dimension), à variable catégorielle dépendant du site de prélèvement (sans dimension), à erreur aléatoire (sans dimension)

* : les modèles présentent des équations pour différents sous produits, seule la plus représentative est ici présentée

Annexe B : Analyses statistiques sommaires réalisées à partir des mesures collectées sur les différents sites

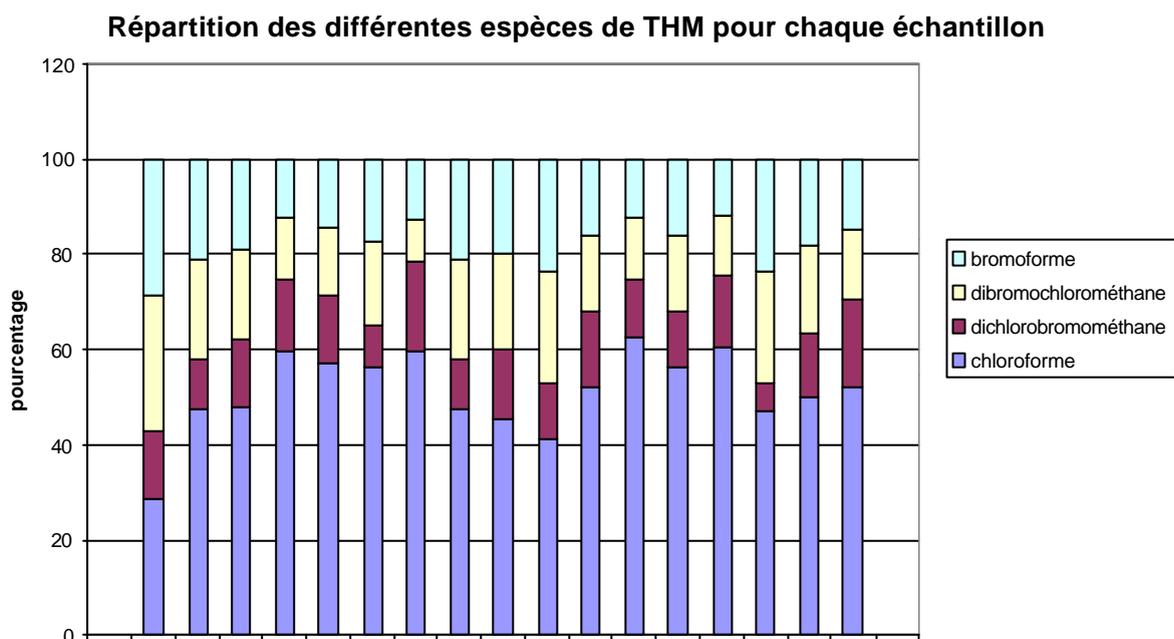
Nom	SSE Toulouse	Banlieue ouest Toulouse	SO Toulouse	Station des Tuileries	Station de Pritz	La Bouscardière	E.Imbeaux	Villoy-Longwy	Usine de l'Epaule	La Martinière	Apremont
Nature de l'eau	ESU	ESU	ESU	ESU	ESU	ESU	ESU	ESU	ESU	ESU	ESU
Classe de Traitement	physico-chimique normal	physico-chimique normal	physico-chimique normal	pousse avec affinage	pousse avec affinage	pousse avec affinage	pousse avec affinage	pousse avec affinage	physico-chimique normal	pousse avec affinage	physico-chimique normal
Population desservie	45 905	84 413	36 522	50 967	70 941	10 600	282 129	27 705	211 902	18 204	59 464
Nombre d'analyses	17	19	16	38	22	14	23	12	19	13	44
Moyenne des THM	24,76	21,16	40,38	28,1	38,1	49,17	88,16	56,2	46,9	54,14	89,3
Médiane	23,00	19,00	42	27,9	39,2	50,85	85,2	48,35	55	55	87,6
Ecart type	8,0	9,9	17,22	9,5	9,4	19,3	41,67	27,54	16,2	16,22	18,85
Etendue	[14 ; 47,0]	[10,0 ; 44,0]	[20,00 ; 74,00]	[9,3 ; 50,0]	[14,80 ; 53,20]	[9,4 ; 75,6]	[42,60 ; 230,00]	[26,3 ; 124,2]	[13,2 ; 63,6]	[28,60 ; 85,30]	[46,70 ; 139,80]
Moyenne en en chloroforme (i g/L)	13,2	10,7	20,4	16,0	6,2	20,4	69,4	35,0	5,4	13,0	19,6
Moyenne en dichlorobromométhane (i g/L)	3,5	2,5	9,2	5,3	9,7	13,9	12,5	11,9	9,1	11,0	23,4
Niveau moyen de dibromochlorométhane (i g/L)	4,1	4,0	6,8	1,9	15,1	11,5	3,1	6,4	16,6	15,5	31,4
Niveau moyen de bromoforme (i g/L)	4,0	4,0	4,0	4,8	7,2	3,4	3,1	3,0	15,8	14,5	14,9

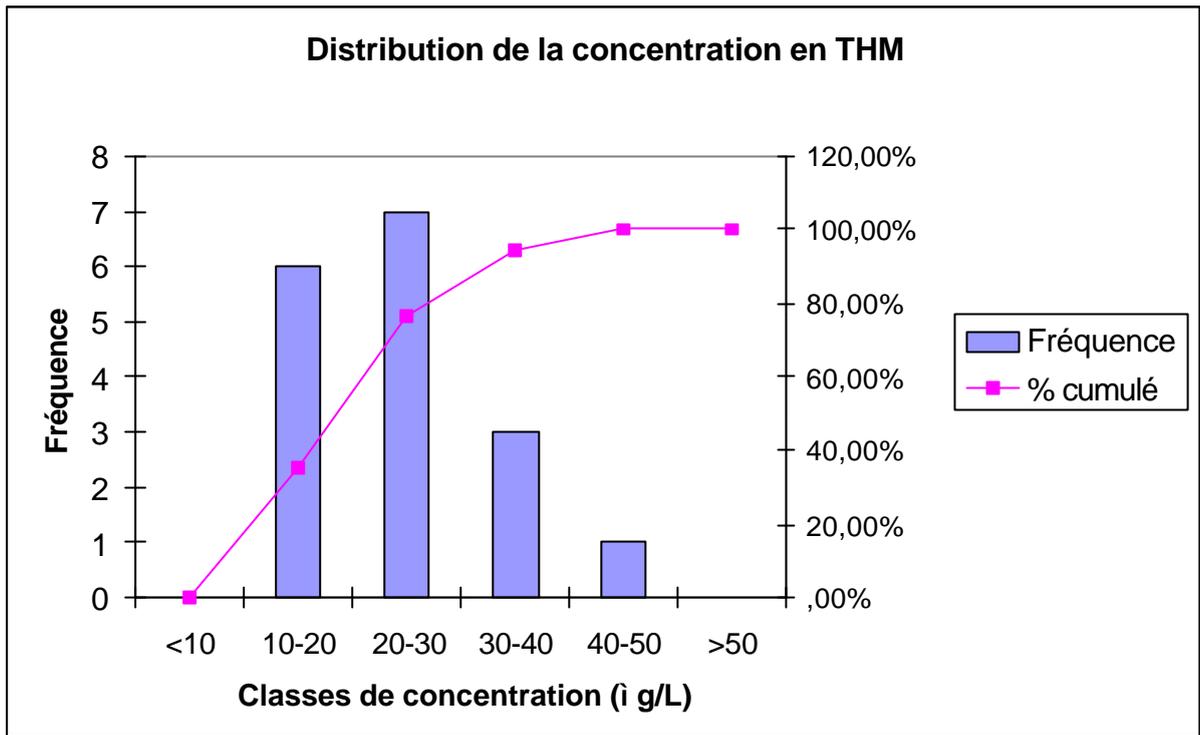
Annexe C : Présentation des résultats de l'exploitation des mesures de THM sur chaque site

Pour chaque site on présente :

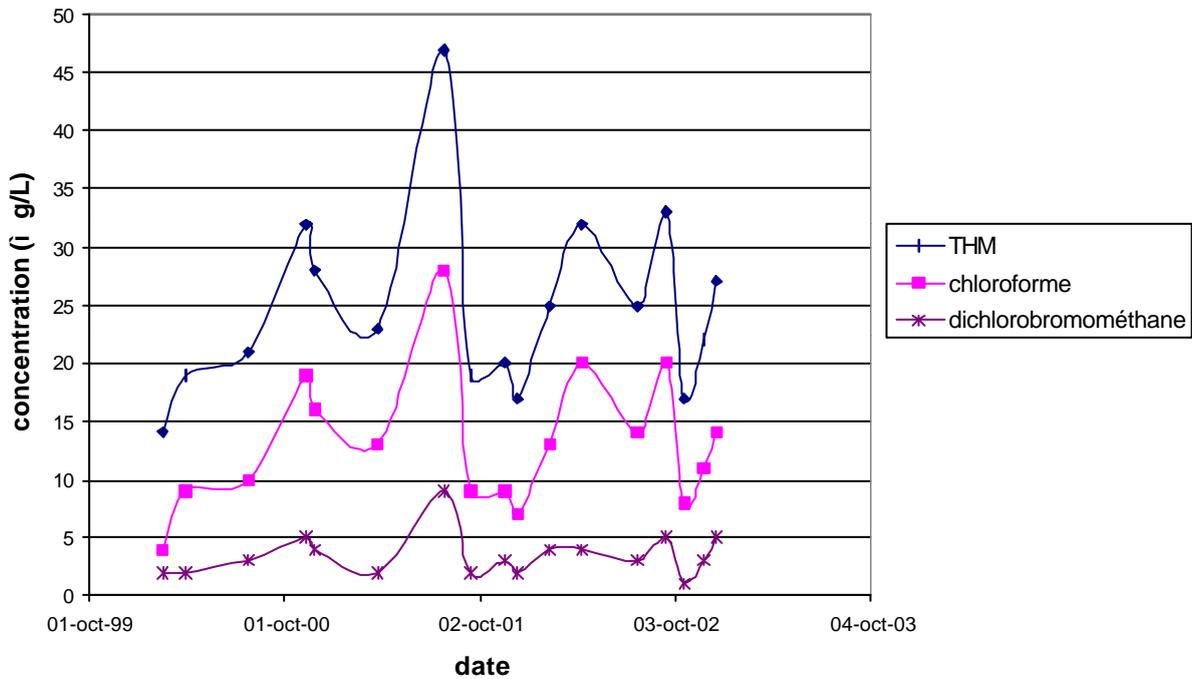
- la répartition des différentes espèces de THM, réalisée sur chaque mesure disponible
- la distribution de la contamination
- l'évolution de la concentration des contaminants (THM + les deux espèces prédominantes) dans le temps

Site de l'usine SSE de Toulouse



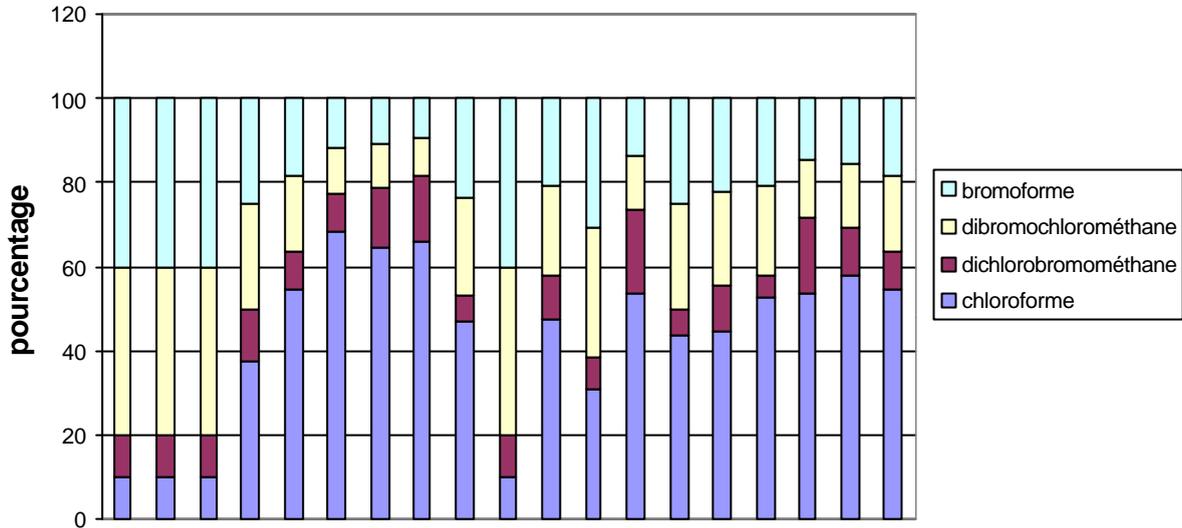


Evolution des concentrations en contaminants au cours du temps

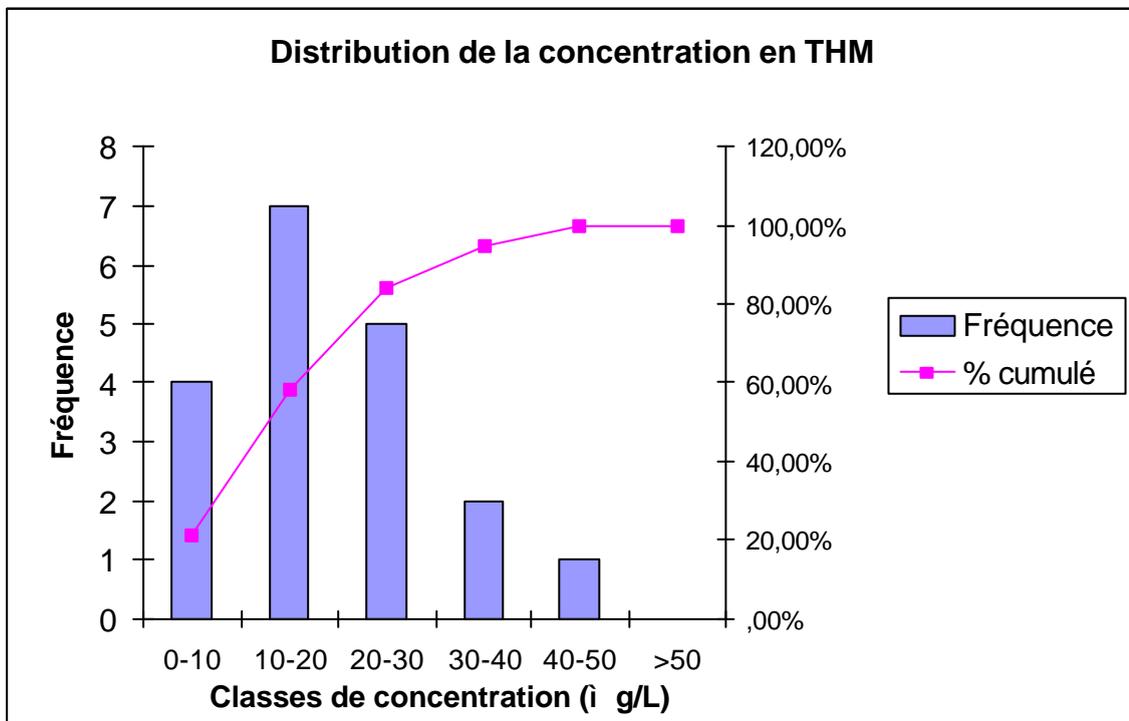


Site banlieue Ouest Toulouse

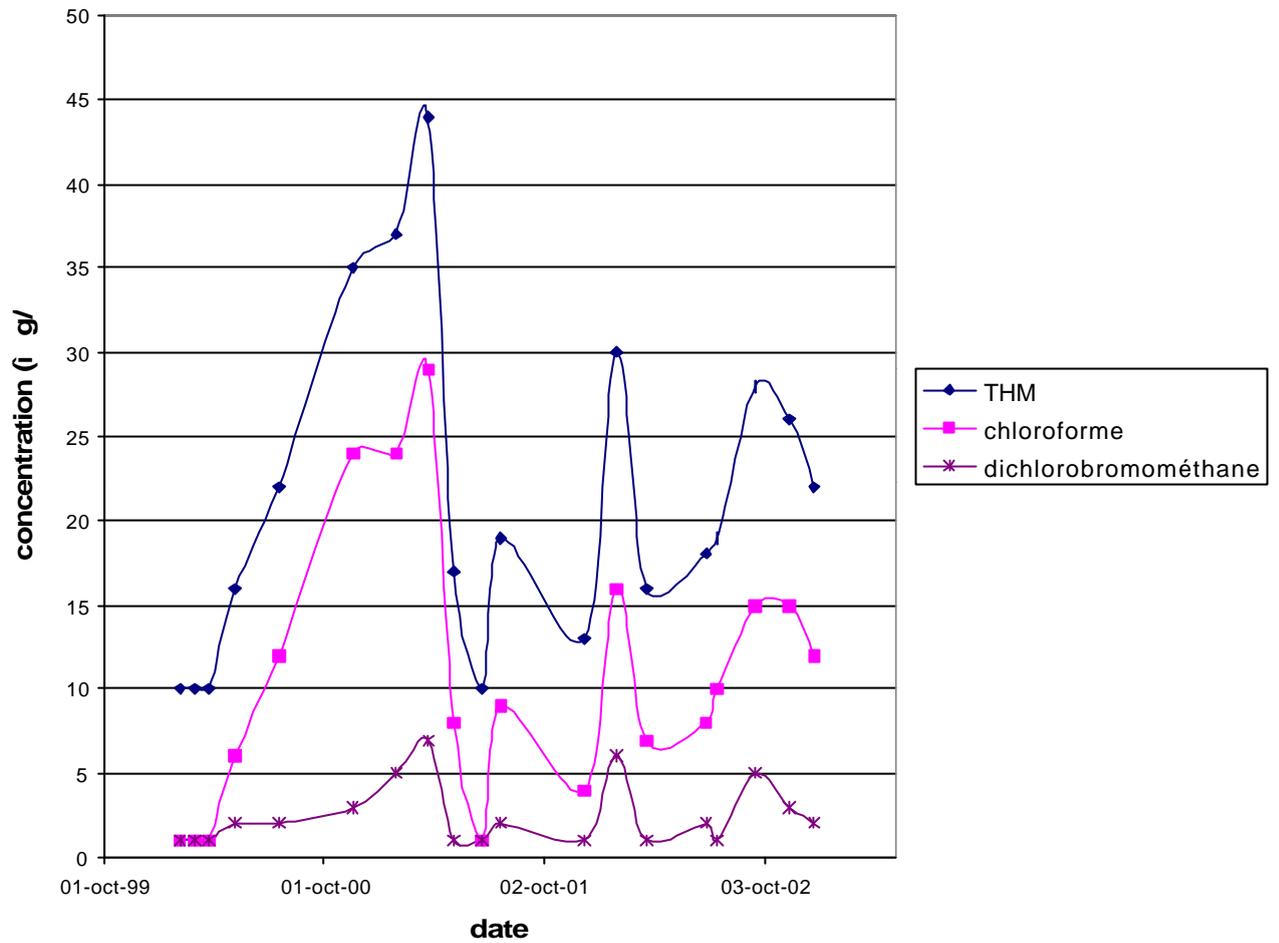
Répartition des différentes espèces de THM pour chaque échantillon



Distribution de la concentration en THM

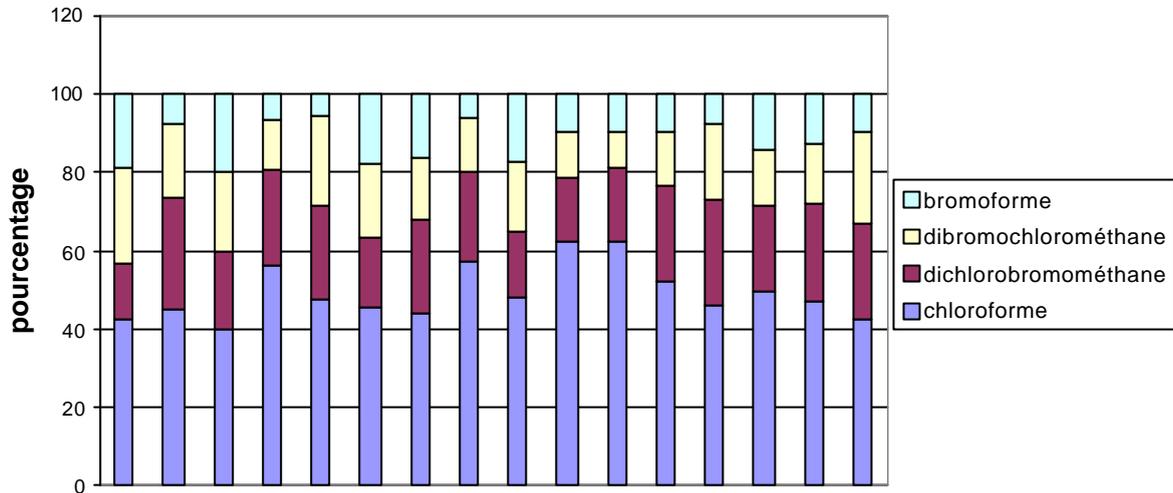


Evolution des concentrations en contaminants au cours du temps

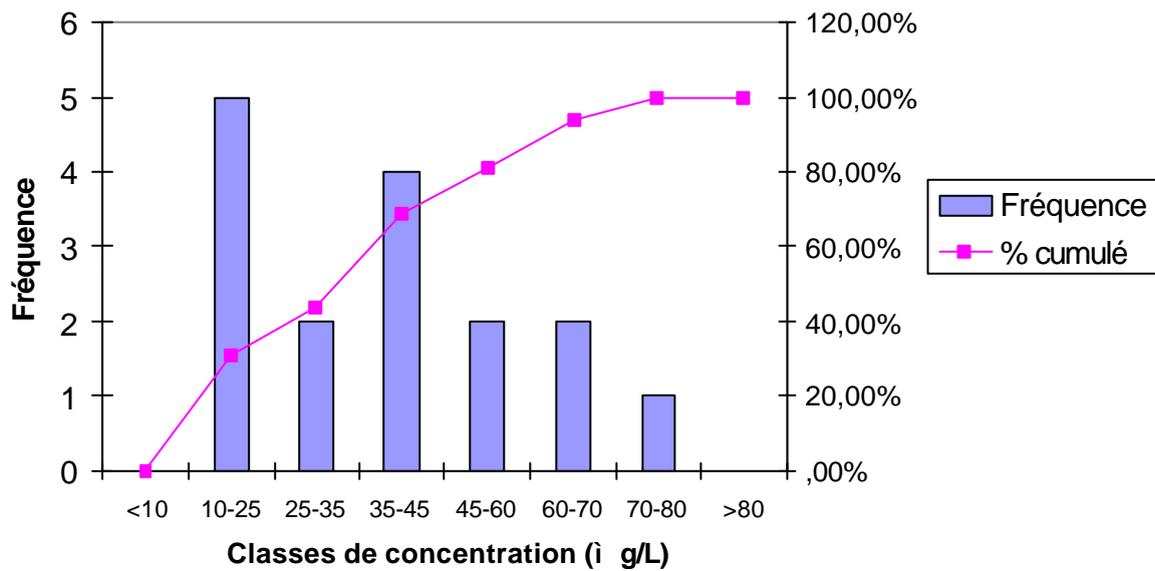


Usine SO Toulouse

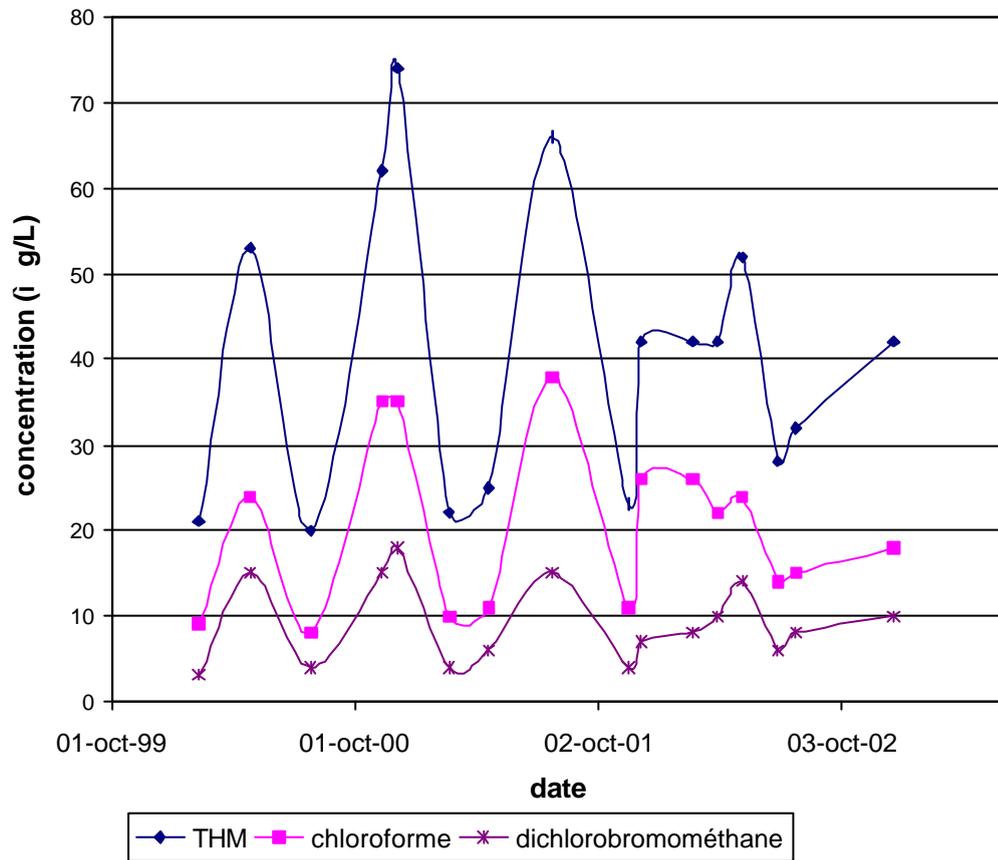
Répartition des différentes espèces de THM pour chaque échantillon

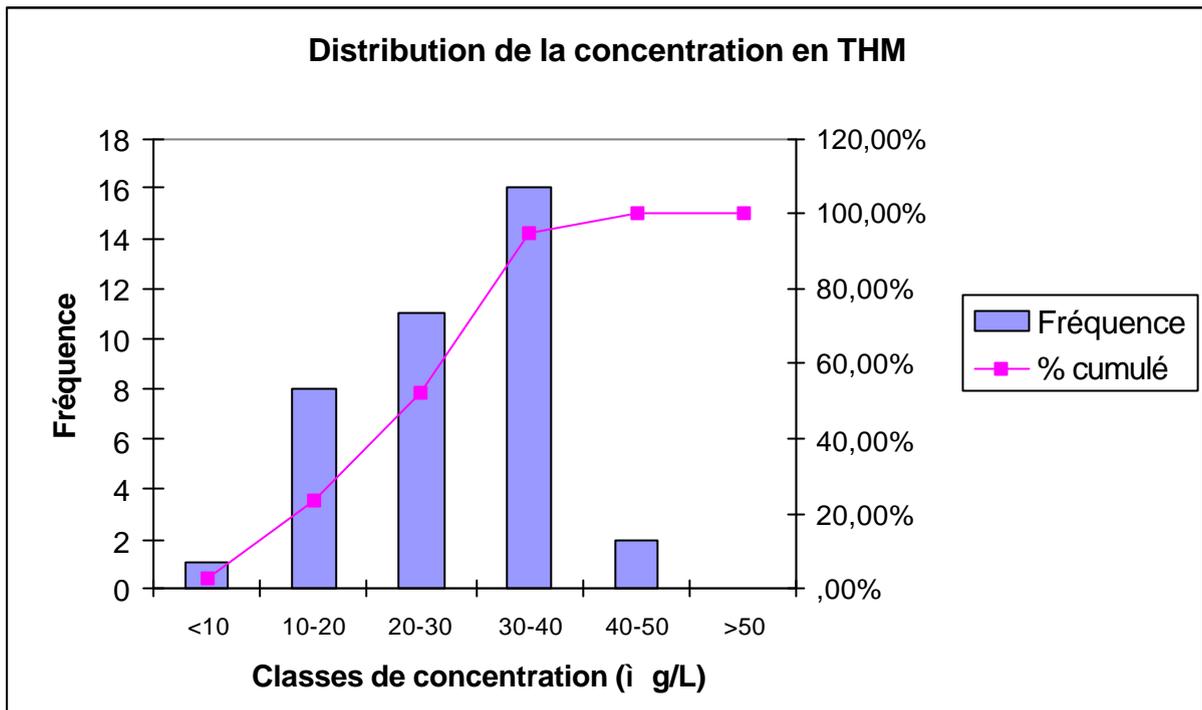


Distribution de la concentration en THM

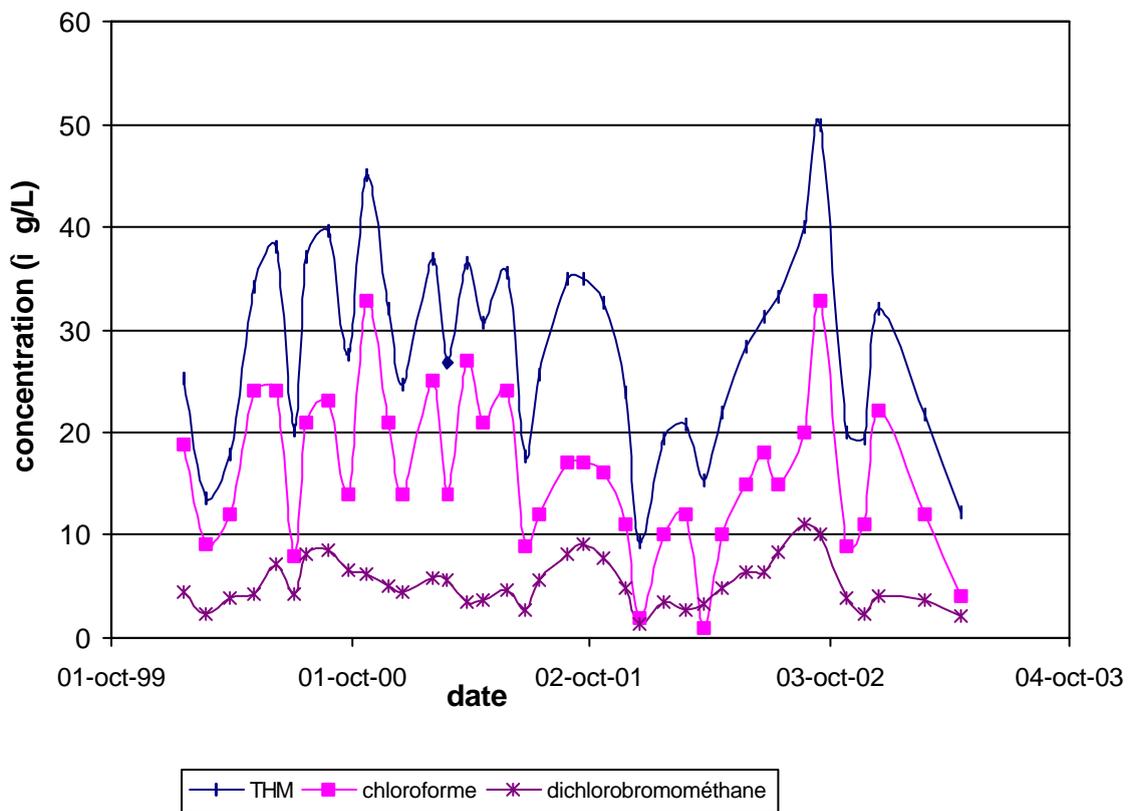


Evolution des concentrations en contaminants au cours du temps



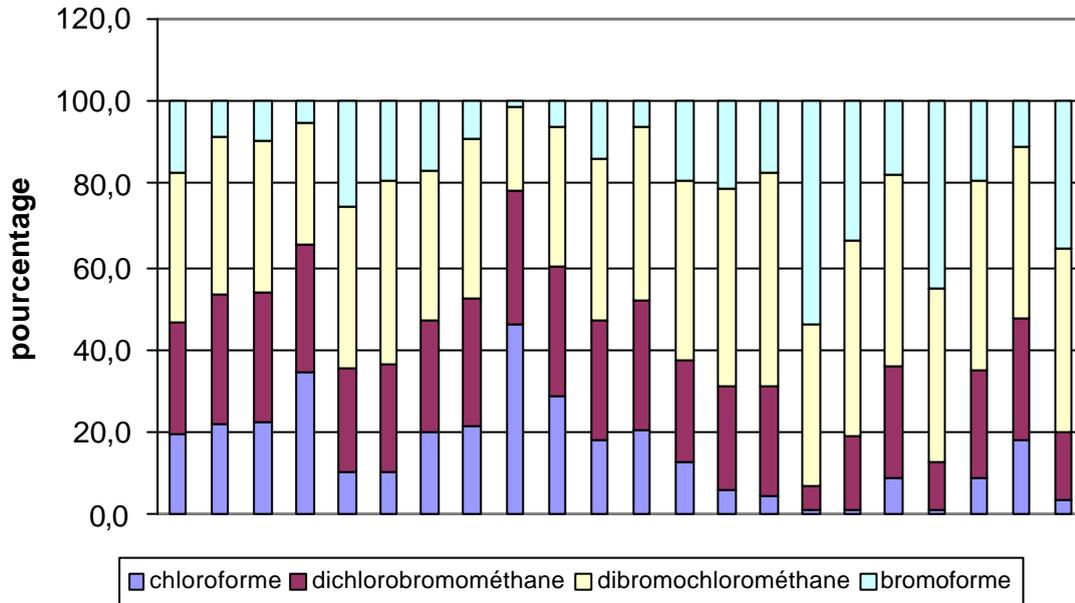


Evolution des concentrations en contaminants au cours du temps

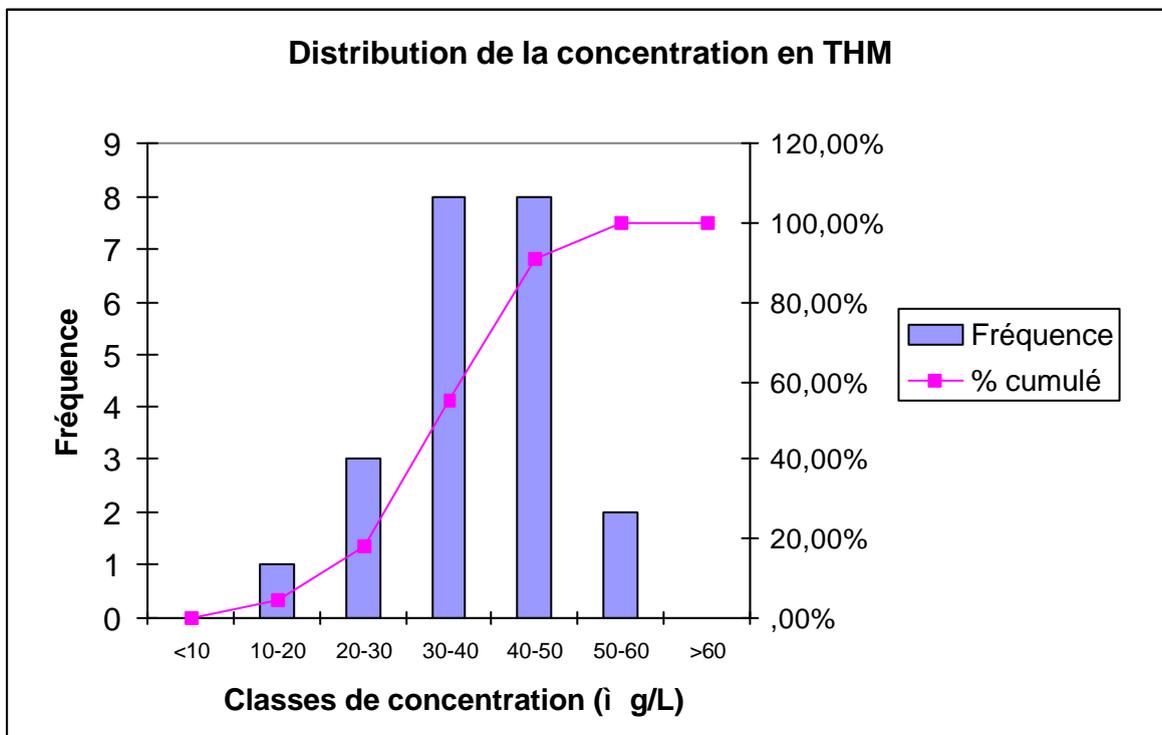


Station de Pritz

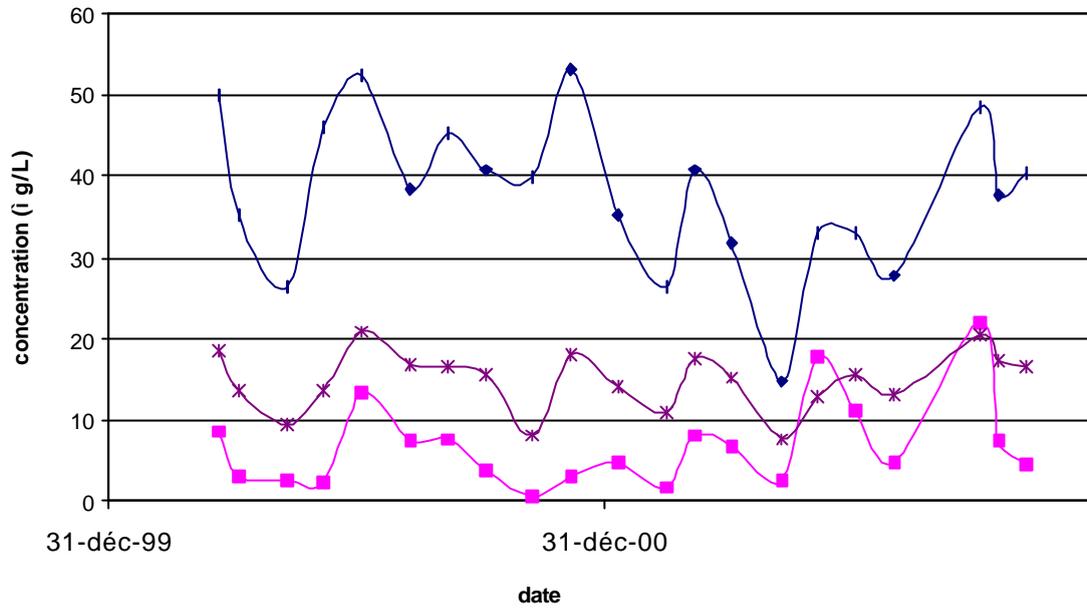
Répartition des différentes espèces de THM pour chaque échantillon



Distribution de la concentration en THM

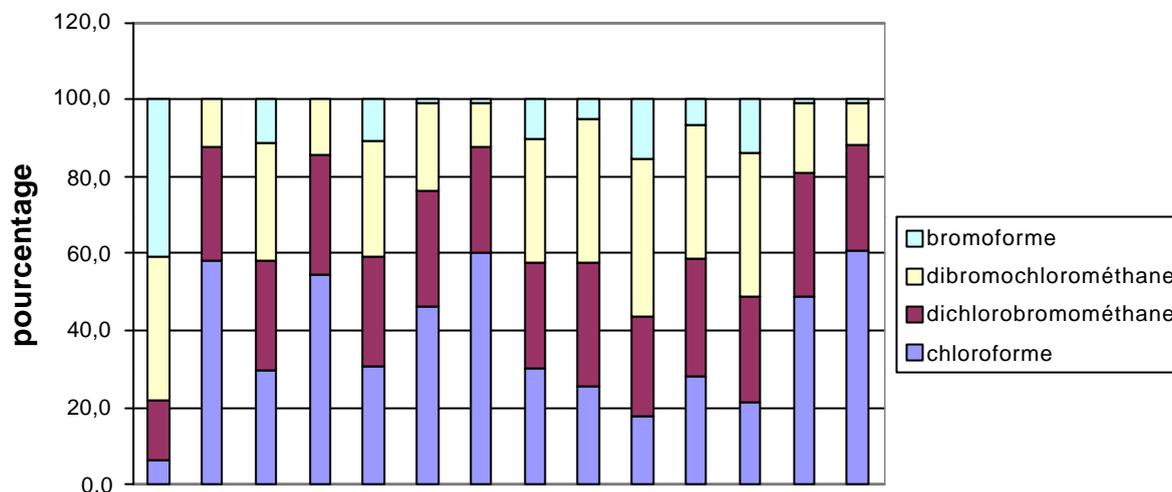


Evolution des concentrations en contaminants au cours du temps

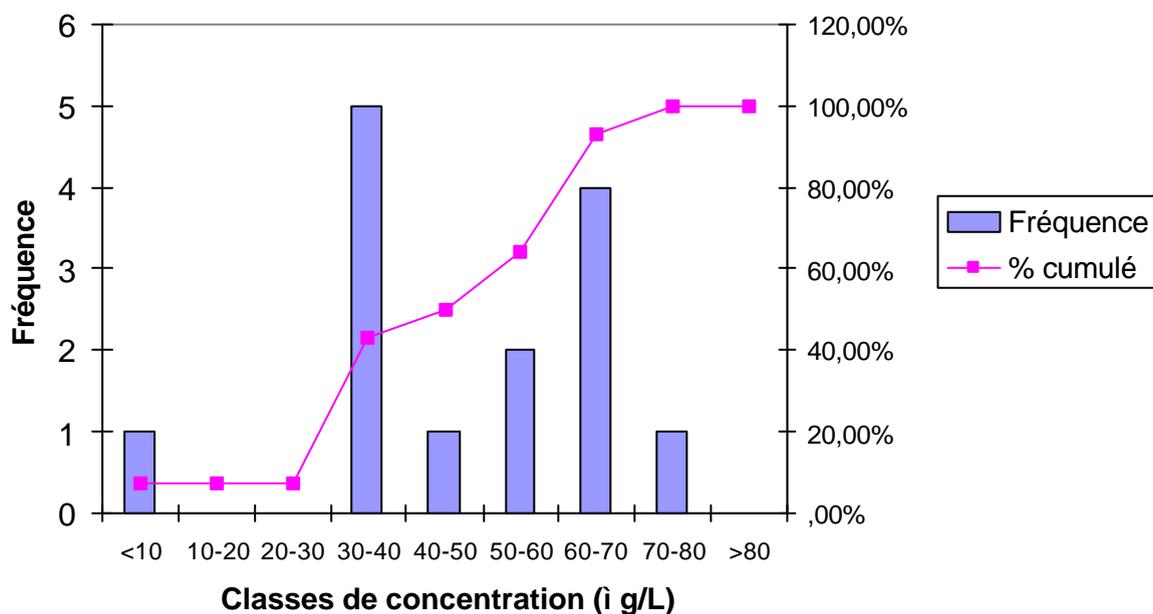


Station de La Boussardière

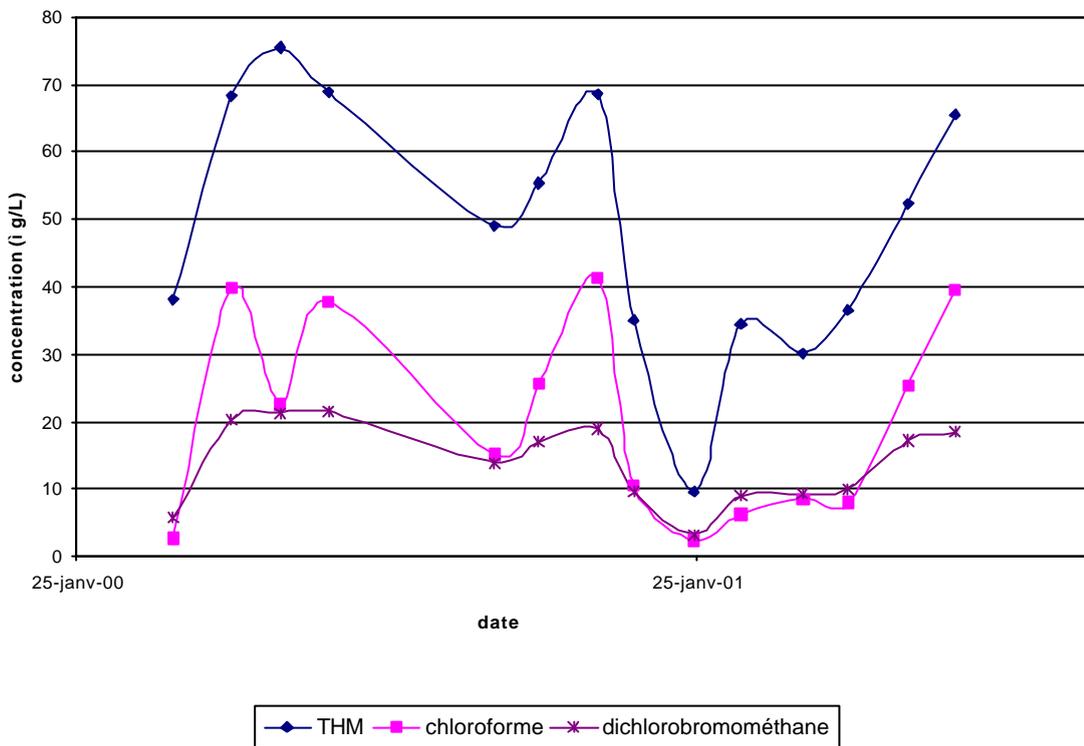
Répartition des différentes espèces de THM pour chaque échantillon



Distribution de la concentration en THM

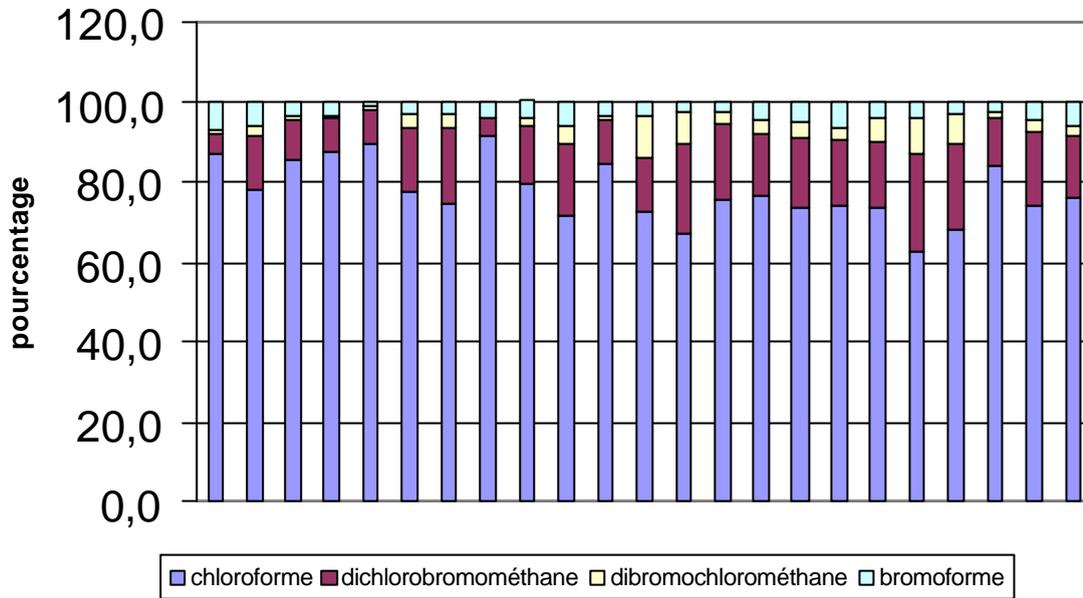


Evolution des concentrations en contaminants au cours du temps

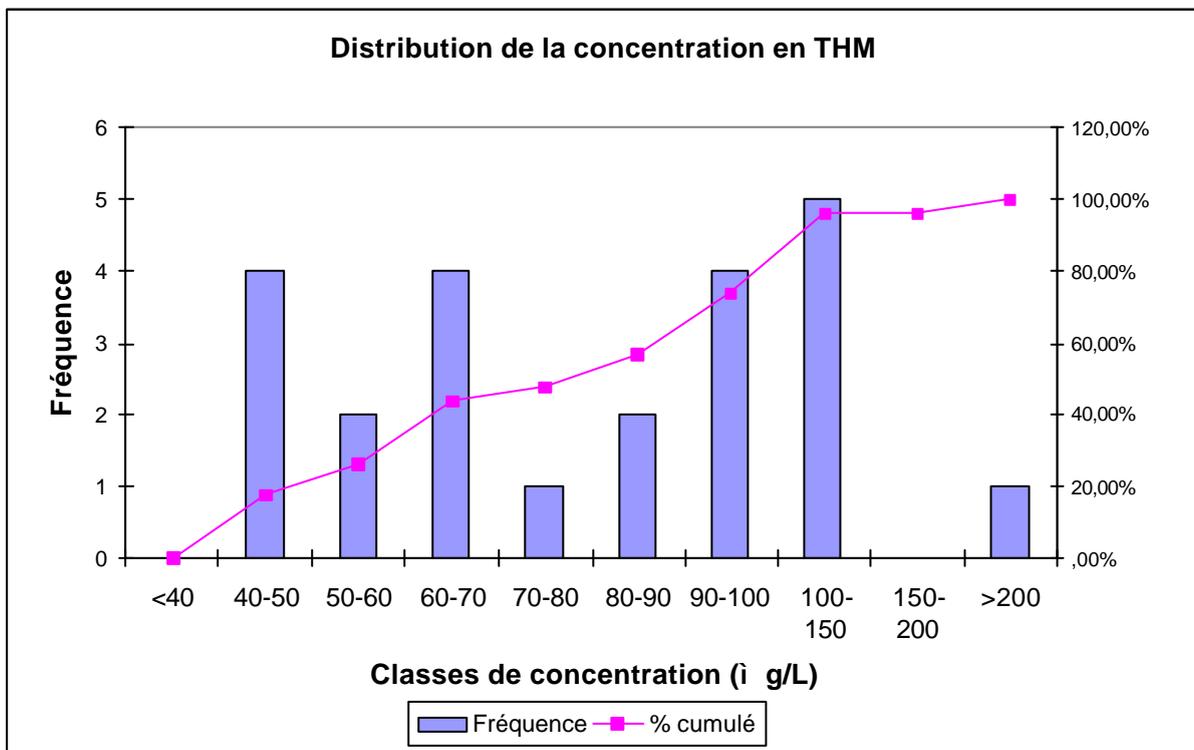


Station E.Imbeaux

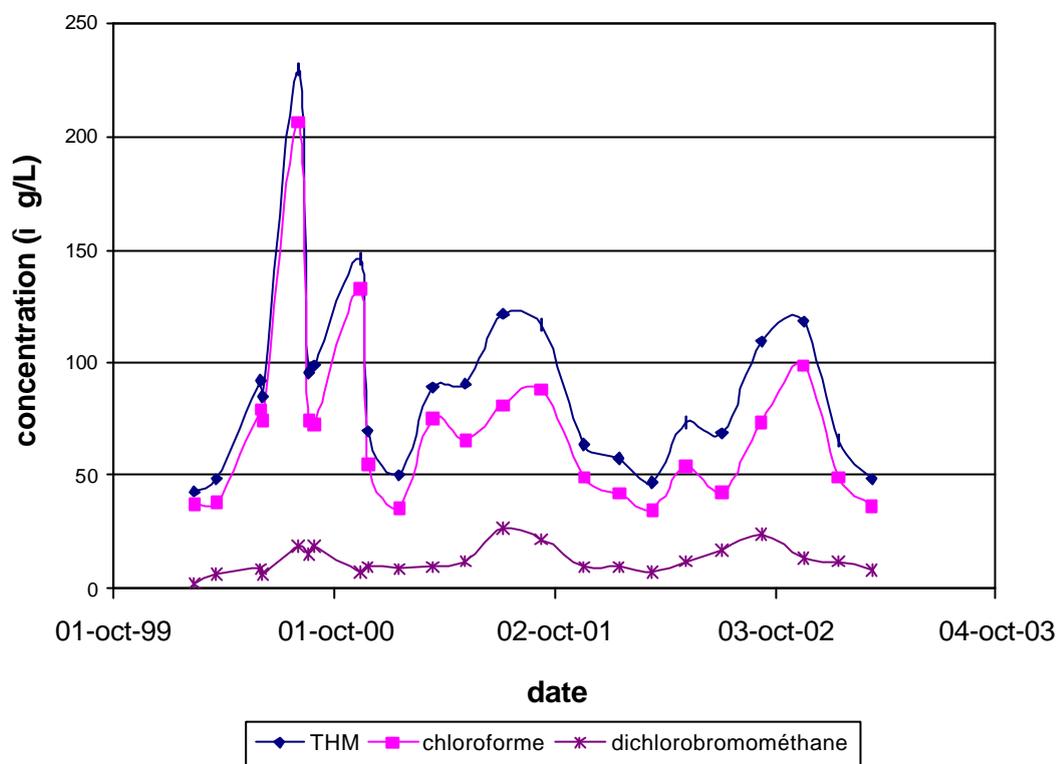
Répartition des différentes espèces de THM pour chaque échantillon



Distribution de la concentration en THM

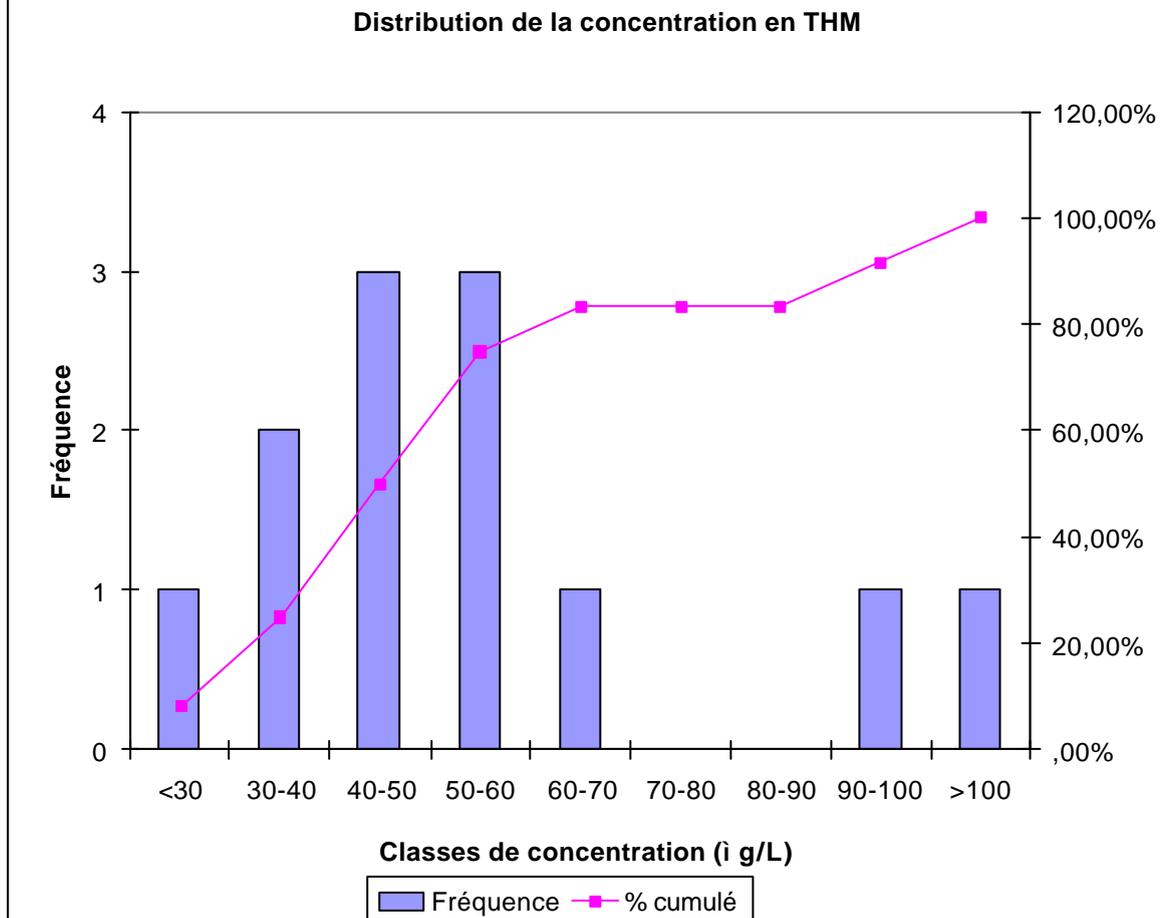
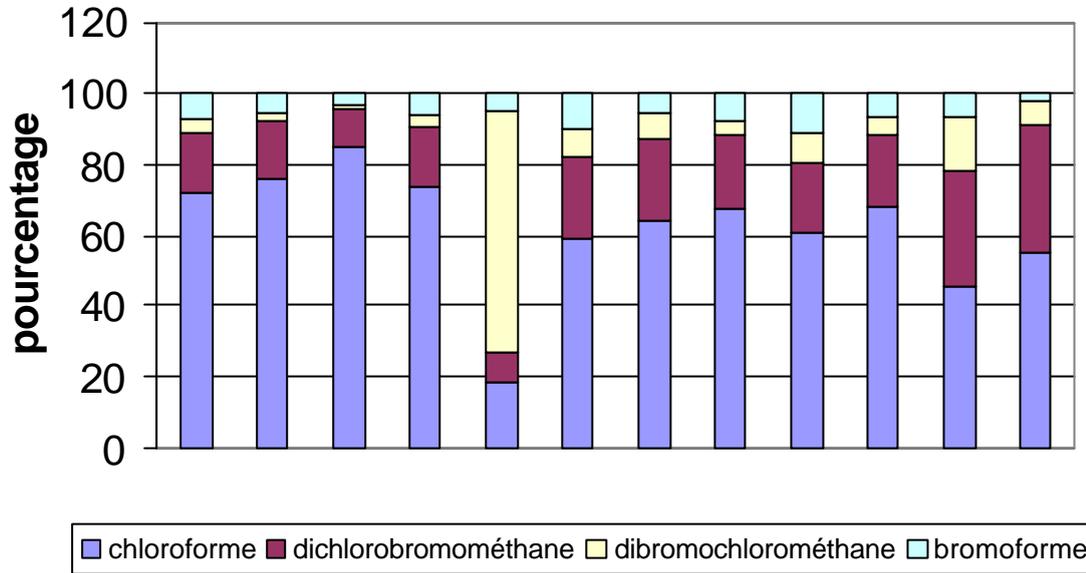


Evolution des concentrations en contaminants au cours du temps

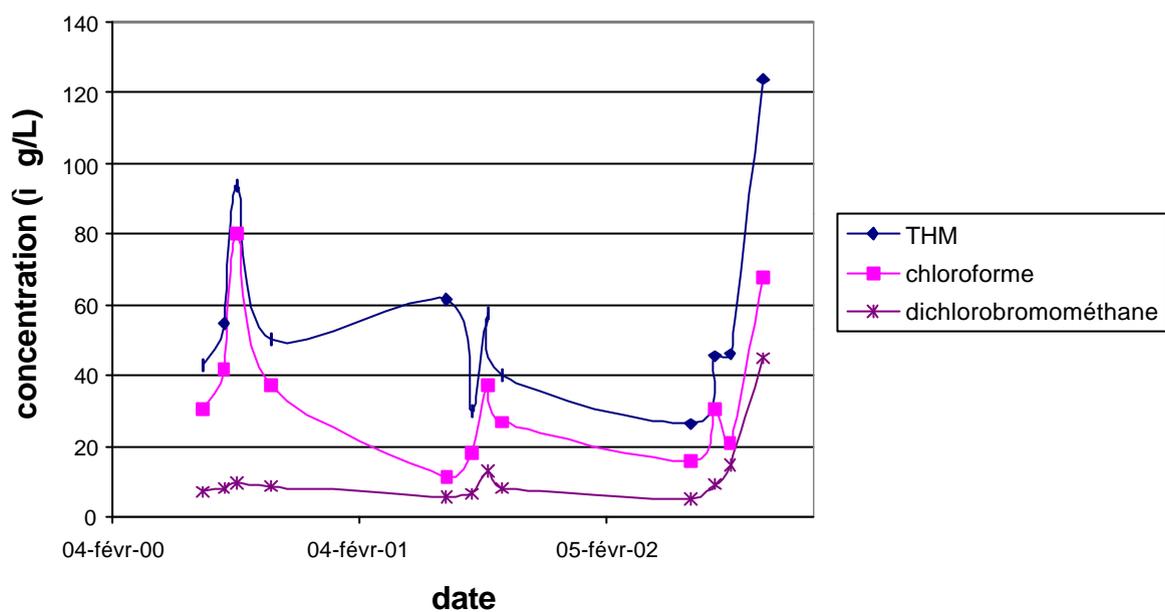


Station Vilcloy-Longwy

Répartition des différentes espèces de THM pour chaque échantillon

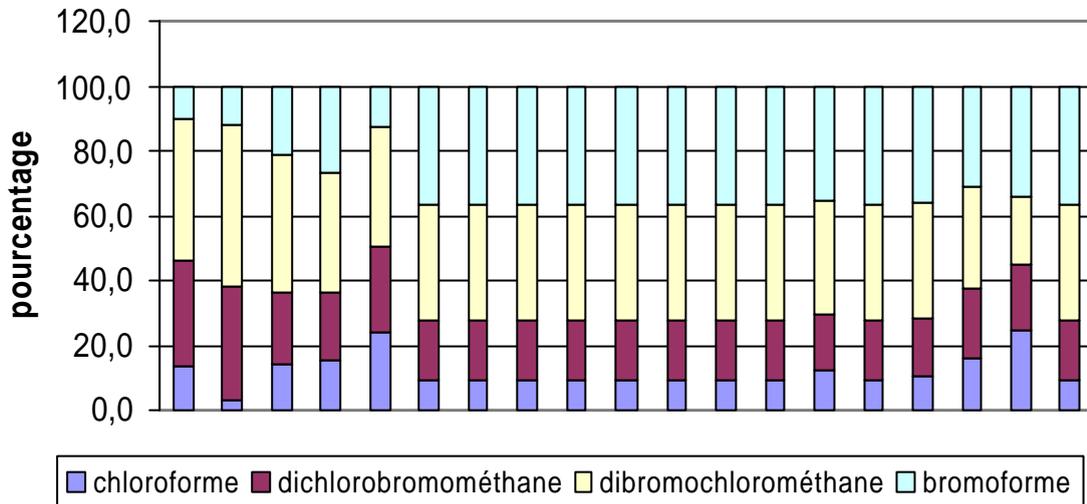


Evolution des concentrations en contaminants au cours du temps

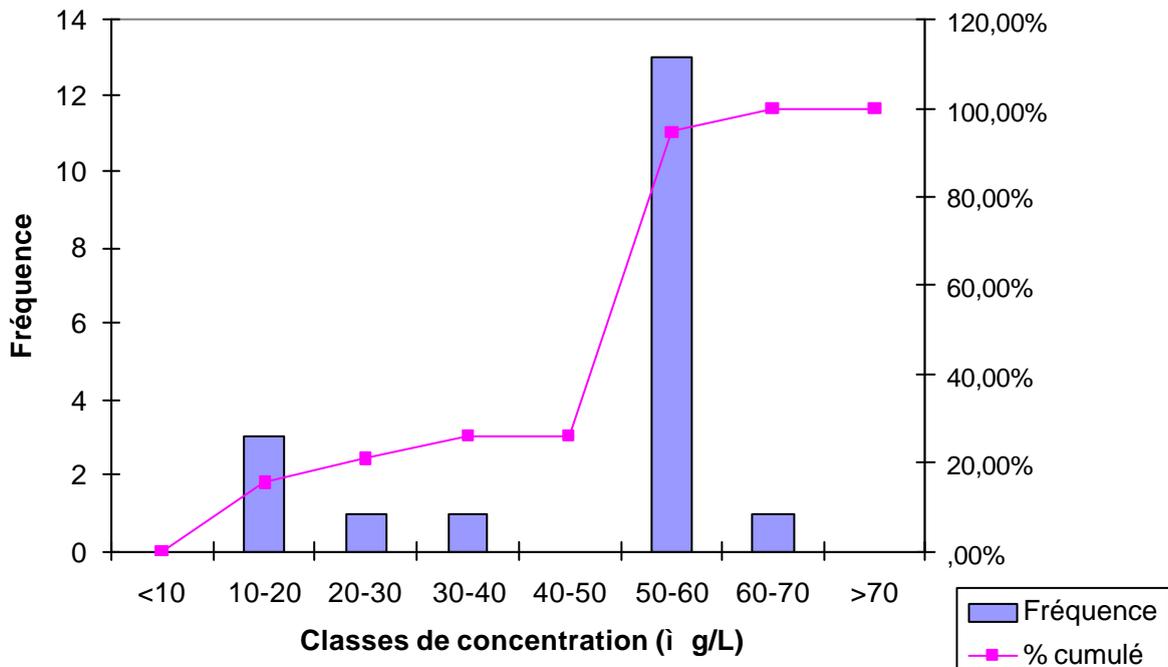


Usine de l'Epau

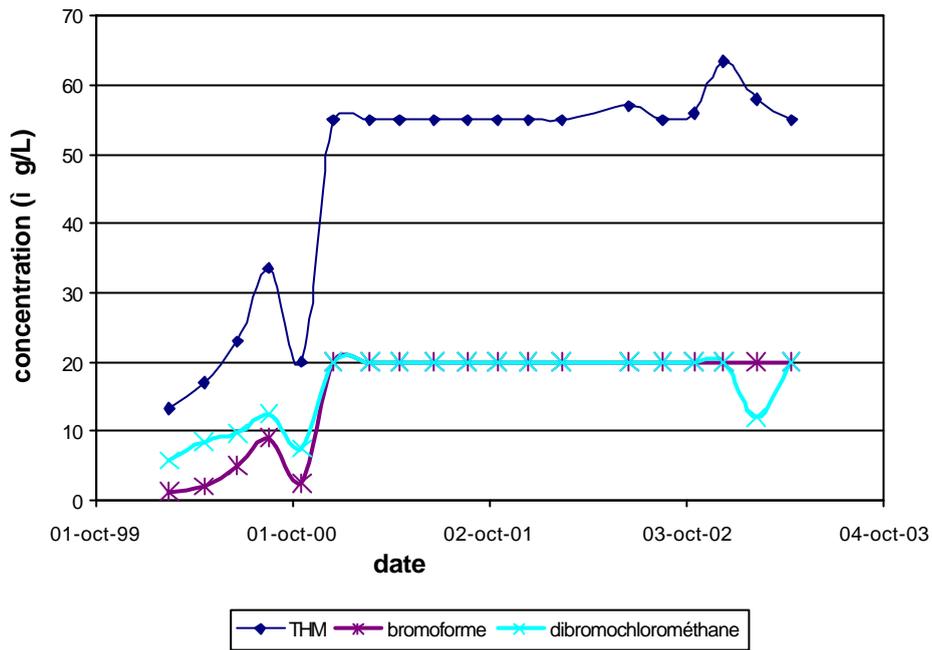
Répartition des différentes espèces de THM pour chaque échantillon



Distribution de la concentration en THM

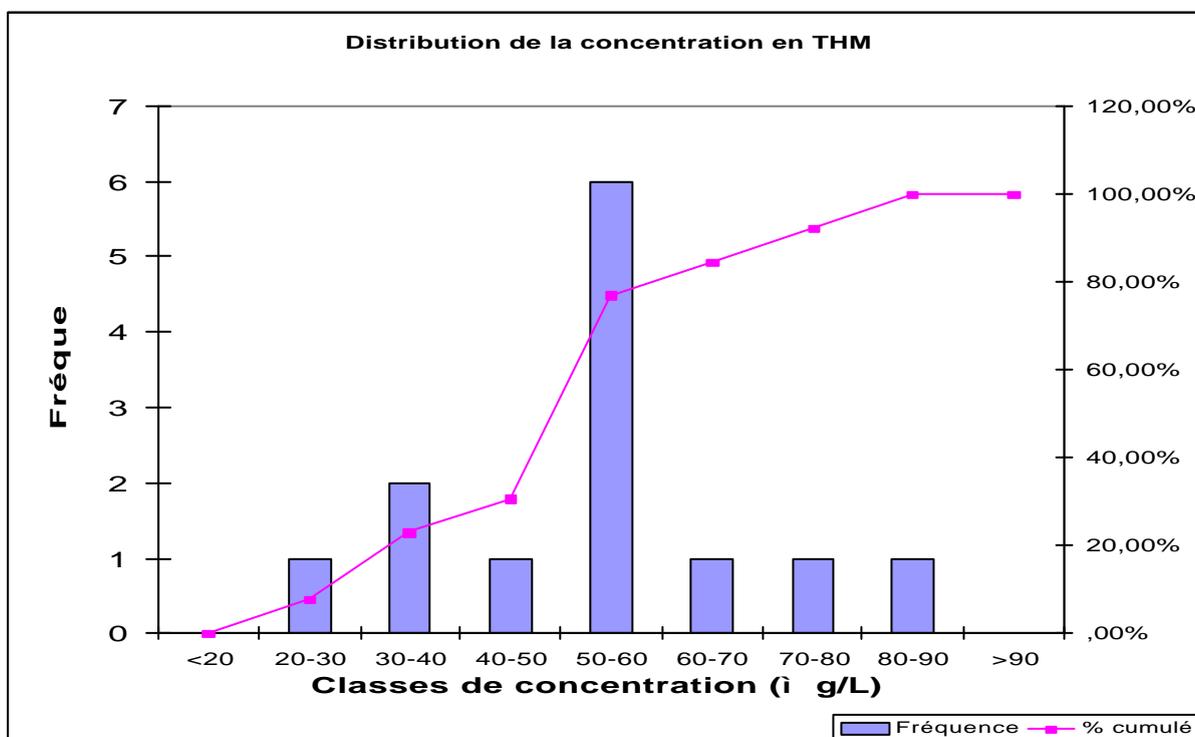
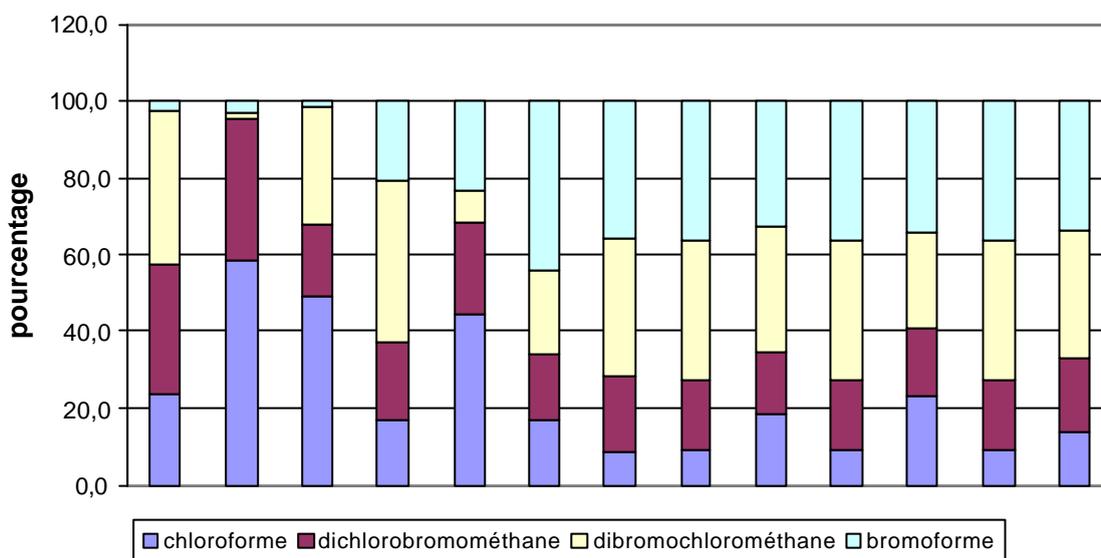


Evolution des concentrations en contaminants au cours du temps

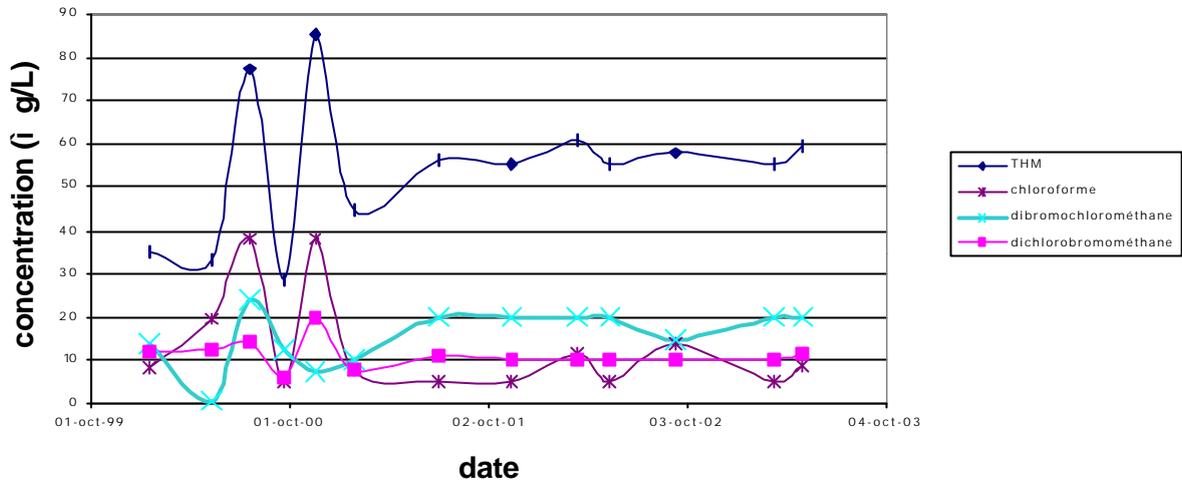


Usine de La Martinière

Répartition des différentes espèces de THM pour chaque échantillon

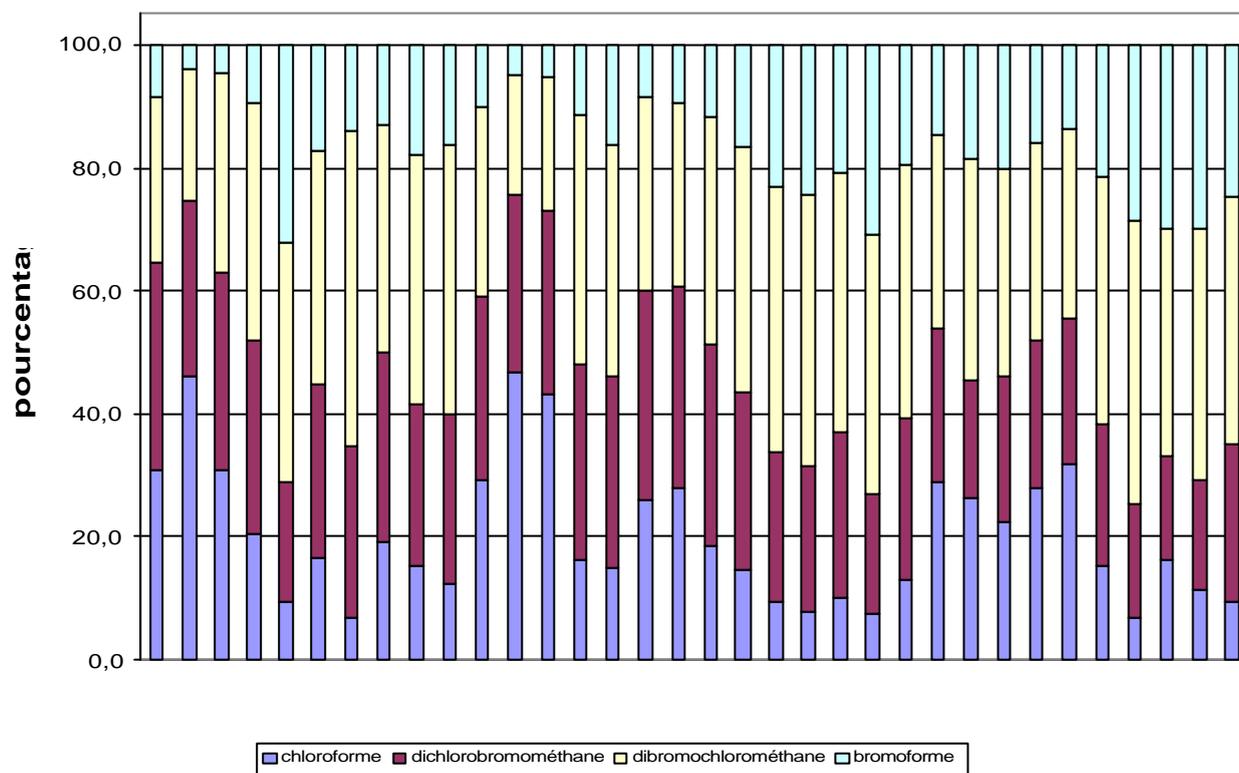


Evolution des concentrations en contaminants au cours du temps

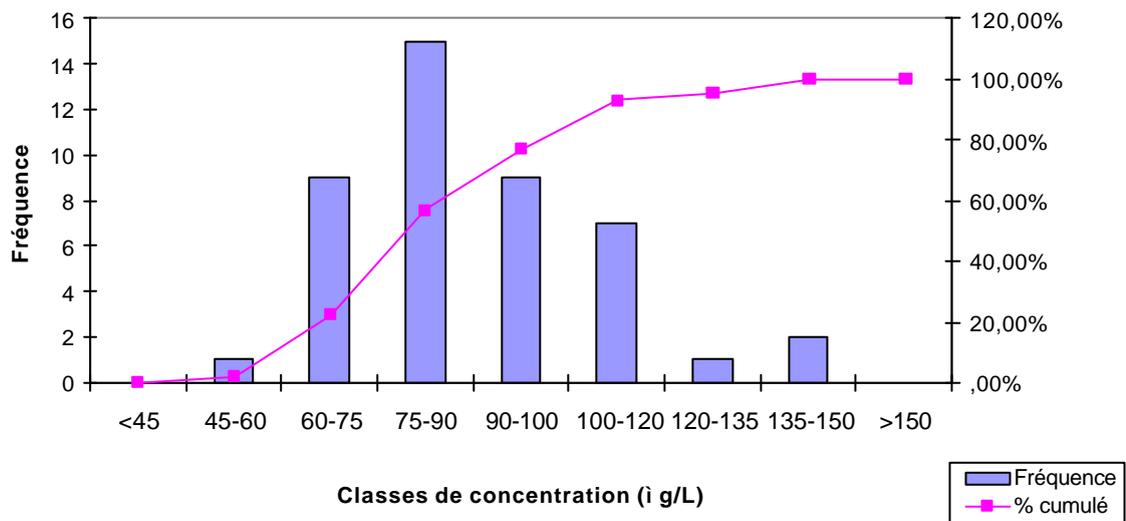


Station d'Apremont

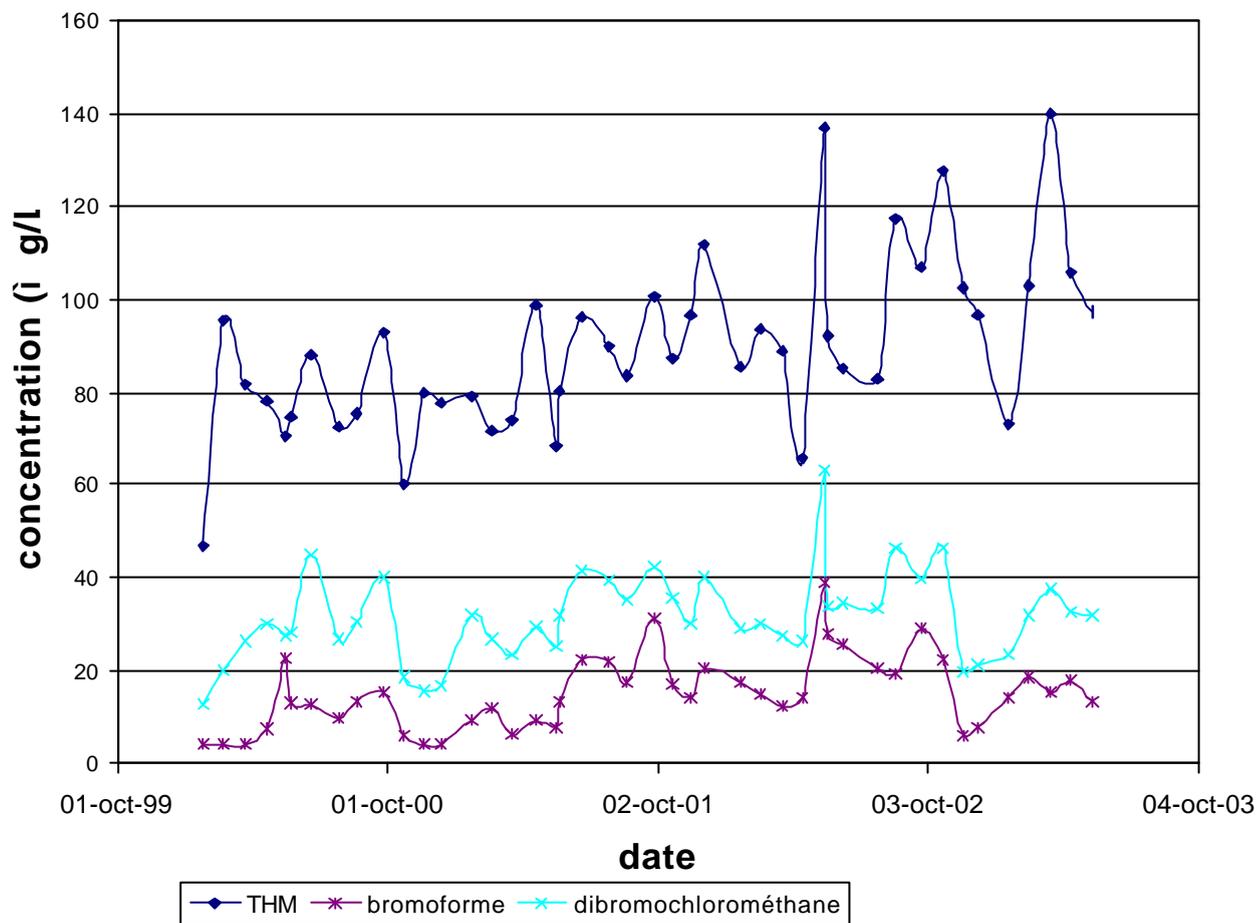
Répartition des différentes espèces de THM pour chaque échantillon



Distribution de la concentration en THM



Evolution des concentrations en contaminants au cours du temps



Annexe D : Calcul de l'exposition

Scénario 1 : consommation moyenne

Exposition au chloroforme (i g/kg.j)	SSE Toulouse	Banlieue ouest Toulouse	SO Toulouse	Tuileries	Pritz	La Boussardière	E.Imbeaux	Vilcloy-Longwy	I'Epau	La Martinière	Apremont
	0,08	0,06	0,12	0,09	0,04	0,12	0,40	0,20	0,03	0,07	0,11
Exposition au dichlorobromo-méthane (i g/kg.j)	0,02	0,01	0,05	0,03	0,06	0,08	0,07	0,07	0,05	0,06	0,13
Exposition au dibromochlorométhane (i g/kg.j)	0,02	0,02	0,04	0,01	0,09	0,07	0,02	0,04	0,10	0,09	0,18
Exposition au bromoforme (i g/kg.j)	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,09	0,08	0,09
Exposition aux THM (i g/jour/kg)	0,14	0,12	0,23	0,16	0,22	0,28	0,50	0,32	0,27	0,31	0,51

Scénario 2 : consommation forte

	SSE Toulouse	Banlieue ouest Toulouse	SO Toulouse	Tuileries	Pritz	La Boussardière	E.Imbeaux	Vilcloy- Longwy	I'Epaux	La Martinière	Apremont
Exposition au chloroforme (i g/kg.j)	0,26	0,21	0,41	0,32	0,12	0,41	1,39	0,70	0,11	0,26	0,39
Exposition au dichlorobromo- méthane (i g/kg.j)	0,07	0,05	0,18	0,11	0,19	0,28	0,25	0,24	0,18	0,22	0,47
Exposition au dibromochloro- méthane (i g/kg.j)	0,08	0,08	0,14	0,04	0,30	0,23	0,06	0,13	0,33	0,31	0,63
Exposition au bromoforme (i g/kg.j)	0,08	0,08	0,08	0,10	0,14	0,07	0,06	0,06	0,32	0,29	0,30
Exposition aux THM (i g/jour/kg)	0,50	0,42	0,81	0,56	0,76	0,98	1,76	1,12	0,94	1,08	1,79

Annexe E : Résultats des calculs de caractérisation du risque

	Chloroforme		Dichlorobromométhane		Dibromochlorométhane		Bromoforme	
VTR	0,01 mg/kg.j		6,20E-02 (mg/kg.j) ⁻¹		8,40E-02 (mg/kg.j) ⁻¹		7,90E-03 (mg/kg.j) ⁻¹	
Niveau de consommation	Moyen	Elevé	Moyen	Elevé	Moyen	Elevé	Moyen	Elevé
Usine SSE Toulouse	7,8E-03	2,5E-02	1,2E-06	4,1E-06	2,0E-06	6,6E-06	1,8E-07	6,0E-07
Usine Banlieue ouest Toulouse	6,3E-03	2,0E-02	8,8E-07	2,9E-06	1,9E-06	6,4E-06	1,8E-07	6,0E-07
Usine SO Toulouse	1,2E-02	3,9E-02	3,3E-06	1,1E-05	3,3E-06	1,1E-05	1,8E-07	6,0E-07
Station des Tuileries	9,5E-03	3,1E-02	1,9E-06	6,3E-06	9,3E-07	3,1E-06	2,2E-07	7,3E-07
Station de Pritz	3,7E-03	1,2E-02	3,4E-06	1,2E-05	7,2E-06	2,4E-05	3,2E-07	1,1E-06
Station de la Boussardière	1,2E-02	3,9E-02	4,9E-06	1,6E-05	5,5E-06	1,8E-05	1,5E-07	5,2E-07
Station E.Imbeaux	4,1E-02	1,3E-01	4,4E-06	1,5E-05	1,5E-06	4,9E-06	1,4E-07	4,7E-07
Stations Vilcloy-Longwy	2,1E-02	6,7E-02	4,2E-06	1,4E-05	3,1E-06	1,0E-05	1,4E-07	4,5E-07
Usine de l'Epau	3,2E-03	1,0E-02	3,2E-06	1,1E-05	8,0E-06	2,7E-05	7,1E-07	2,4E-06
Usine de La Martinière	7,7E-03	2,5E-02	3,9E-06	1,3E-05	7,5E-06	2,5E-05	6,6E-07	2,2E-06
Station d'Anremont	1,2E-02	3,8E-02	8,3E-06	2,8E-05	1,5E-05	5,0E-05	6,7E-07	2,3E-06

L'interprétation des résultats est rendue difficile du fait des lacunes concernant les VTR existantes. En effet, celles-ci sont établies à partir d'effets observés sur des animaux. Or, les effets observés chez les animaux ne sont cohérents avec ceux attendus chez l'homme et définis à partir des études épidémiologiques.

Ceci souligne la nécessité de continuer d'étudier la toxicité des sous produits de chloration, ainsi que du mélange des sous produits.

Un programme d'étude (National Toxicological Plan) est actuellement mené conjointement par l'US EPA, l'Institut de Sciences Environnementales et l'Armée américaine dans le but de créer une base de données conséquente sur les différentes molécules détectées en désinfection de l'eau potable (Boorman et al., 1999).

Annexe F : Les sous produits générés par les différentes techniques de désinfection

(D'après IPCS-2000)

Désinfectant utilisé	Sous Produits organohalogénés	Sous Produits inorganiques	Sous Produits non halogénés
Chlore/acide hypochloreux Cl₂/HOCl	Trihalométhanes (THM) Acides haloacétiques (HAA) Haloacétonitriles (HAN) Chloropicrine Chlorophénols Chloramines Halofuranones	Chlorate	Aldéhydes Acides cyanoalcoï des Acides carboxyliques Benzène
Dioxyde de chlore ClO₂		Chlorite Chlorate	
Ozone O₃	Bromoforme Acides bromoacétiques Dibromoacétone Bromure cyanogène	Chlorate Iodate Bromate Acide de hypobromeux Epoxydes	Aldéhydes Acides cétoniques Cétones Acides carboxyliques
UV	Aucun sous produit connu à ce jour		

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- Adin A., Katzhendler, J., Alkaslassy, D., and Rav-Acha, Ch., (1991)
Trihalomethanes- formation in chlorinated drinking water: a kinetic model
Water Research, 25 (7): 797-805
- Aggazotti G., Fantuzzi G., Righi E., Predieri G. (1995)
Environmental and biological monitoring of chloroform in indoor swimming pools
Journal of chromatography. A., 710: 181-190
- Aggazotti G., Fantuzzi G., Righi E., Predieri G. (1998)
Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalométhanes in indoor swimming pools
Science of total environment. 217: 155-163
- Aiking H., Ackert van M.B., Scholten R.J.P.M, Feenstra J.F., Valkenburg H.A. (1994)
Swimming pool chlorination: a health hazard?
Toxicology Letter. 72: 375-380
- Amy G, Chadik PA, & Chowdhury ZK. (1987)
Developing models for predicting THM formation potential and kinetics.
Journal of American Water Works Association: 79 (7):89-97
- Amy G, Siddiqui M, Ozekin K, Zhu HW, Wang C.
Empirically Based Models for predicting chlorination and ozonation By-products: Trihalomethanes, Haloacetic Acids, Chloral Hydrate, and Bromate.
EPA-815-R-98-005 - 1998
U.S. EPA, Cincinnati
- Arbuckle T., Hrudey S.E., Krasner S., Nuckols J., Richardson S., Singer P., Mendola P., Dodds L., Weisel C., Ashley D., Froese K., Pegram R., Schultz I., Reif J., Bachand A., Benoit F., Lynberg M., Poole C., Waller K. (2002)
Assessing exposure in epidemiologic studies to disinfection by products in drinking water: report from an international workshop.
Environmental Health Perspectives: 110 (1): 53-60
- Barbone F., Valent F., Brussi V, Tomasella L., Triasi M., Di Liteo A., Scognamiglio G., Righi E., Fantuzzi G., Casolari L., Aggazotti G. (2002)
Assessing the exposure of pregnant women to drinking water byproducts
Epidemiology, 13 (5): 540-544
- Bellar TA, Lichtenberg JJ (1974)
Determining volatile organics at microgram-per-liter levels by gas chromatography.
Journal of American Water Works Association; 66 (12): 739-744
- Bove, F.J., M.C. Fulcomer, J.B. Klotz, J. Esmart, E.M. Dufficy and J.E. Savrin (1995)
Public drinking water contamination and birth outcomes
American Journal of Epidemiology, 141(9): 850-862
- Boorman G., Dellarco V., Dunnick J., Chapin R., Huter S., Hauchman F., Gardner H., Cox M., Sills R. (1999)
Drinking water disinfection by products: review and approach to toxicity evaluation.
Environmental Health Perspectives: 107 (1): 207-217

- Camman K., Hubner K. (1995)
Trihalomethanes concentrations in swimmers' and bath attendants' blood and urine after swimming or working in indoor swimming pool
Archives of environmental health, 50: 61-65
- Cantor, K.P., Hoover R., Hartge P., Mason T.J., Silverman D.T., Altman R., Austin D.F., Child M.A., Key C.R., Marrett L.D., Myers M.H., Narayana A.S., Levin L.I., Sullivan J.W., Swanson G.M., Thomas D.B. and West D.W. (1987)
Bladder cancer, drinking water source and tap consumption: a case-control study.
Journal of the National Cancer Institute, 79(6): 1269-1279.
- Cantor, K.P., Lynch C.F., Hildesheim M.E., Dosemeci M., Lubin J., Alavanja M. and Craun G. (1998)
Drinking water source and chlorination by-products I. Risk of bladder cancer.
Epidemiology, 9(1): 21-28.
- Chen W., Weisel C.P. (1998)
Halogenated DBP concentrations in a distribution system
Journal of American Water Works Association: 90 (4):151-163
- Clark R.M., Rossman Lewis A., Sivagesean M., Schenck K.
Modeling chlorine decay and the formation of DBPs in drinking water
In *Controlling disinfection by products and microbial contaminants in drinking water*
EPA-600-R-01-110 chapter12 – December 2001
U.S. EPA, Cincinnati
- Clark R.M., Sivaganesan M., (1994)
Predicting chlorine residuals and formation of TTHMs in drinking water
Journal of environmental engineering, 124(12): 1203-1210
- Décret 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles
JO "Lois et Décrets" 297 du 22 décembre 2001 page 20381
- Engerholm, B.A., and Amy G.L. (1983)
A predictive model for chloroform formation from humic acid
Journal of American Water Works Association, August 1983
- Glaze WH, Henderson JE, Smith G. (1975)
Analysis of new chlorinated organic compounds formed by chlorination of municipal wastewater.
In *Water chlorination, Environmental Impact and Health Effects*, 1.
Ann Arbor Science Publishers Inc, 139-159
- Golfinopoulos SK, Arhonditsis GB. (2002)
Multiple regression models: a methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics.
Chemosphere, 2002 Jun; 47(9):1007-18
- Gordon S.M., Wallace L., Callaghan P., Kenny D., Brinkman M. (1998)
Effect of water temperature on dermal exposure to chloroform
Environmental Health Perspectives, 106:337-345
- Greiner, A.D., Obolensky, A., and Singer, P.C., (1992)
Technical note: Comparing predicted and observed concentrations of DBP's.
Journal of American Water Works Association, nov. 1992

Groupe de Recherches en Eau Potable de l'Université Laval (GREPUL)
<http://www.crad.ulaval.ca/grepul/>

Harrington, G.W., Chowdurry, Z.K., and Owen, D.M., (1992)
Developing a computer model to simulate DBP formation during water-treatment
Journal of American Water Works Association, 84 (11): 78-87

Hutton Paul (1993)
Trihalomethane formation potential modelling
In *Methodology for flow and salinity estimates in the Sacramento-San Joaquin delta and Suisun Marsh*- 14th Annual congress report – June 1993 – Chapter 7
Disponible sur Internet:
<http://modeling.water.ca.gov/delta/reports/annrpt/1993/1993Ch7.pdf>

Hartemann P. Meyer I. Français T. et Morlot M. (1992)
Les sous-produits de la désinfection des eaux potables.
Santé Publique : 5 : 84-90.

IPCS- WHO (1993)
Guidelines for drinking water quality.
2nd edition, volume 1: Recommendations, WHO, Geneva.

IPCS- WHO (1996)
Guidelines for drinking water quality
2nd edition – volume 2: Health criteria and other supporting information, WHO, Geneva.

IPCS- WHO (2000)
Disinfectant and disinfectant by products
Environmental Health Criteria 216

Jo WK, Weisel CP, Liroy PJ. (1990)
Routes of chloroform exposure and body burden from showering with chlorinated tap water.
Risk Analysis; 10(4):575-80.

Jo WK, Weisel CP, Liroy PJ. (1990)
Chloroform exposure and the health risk associated with multiple uses of chlorinated tap water.
Risk Analyses; 10(4):581-585.

King W.D. and Marrett L.D. (1996)
Case-control study of bladder cancer and chlorination by-products in treated water (Ontario, Canada).
Cancer Causes and Control, 7: 596-604.

King W.D., Dodds L. and Allen A.C. (2000)
Relation between stillbirth and specific chlorination by-products in public water supplies.
Environmental Health Perspectives, 108(9): 883-886

Krasner SW, McGuire WH, Jacangelo JG, Patania NL, Reagan KM, Aieta ME (1989)
The occurrence of disinfection by-products in US drinking water
Journal of American Water Works Association, 81 (8): 41-53

Kim H., Weisel C.P., (1998)
Dermal absorption of dichloro- and trichloroacids from chlorinated water
Journal of exposure analysis and environmental epidemiology: 8: 555-575

Kuo H.W., Chiang T.F., Lo I., Lai J.S., Chan C.C. et Whang J.D. (1997)
VOC concentration in Taiwan's household water
Science of total Environment: 208:41-47

Lin T.F., Hoang S.W. (1998)
Inhalation exposure to THMs from drinking water
Proceedings 11th IWSA-ASPA regional conference "Integrating the Urban water cycle"
Sydney Australia, 2-5 November 1998

Lindstrom A.B., Pleil J.D., Beerhoff D.C. (1997)
Alveolar breath sampling and analysis to assess trihalomethanes exposures during competitive swimming training
Environmental Health Perspectives: 105: (6): 636-642

Malcolm Pirnie Inc. (1992)
Water treatment plant simulation program, version 1.21, User's manual, U.S. EPA, Washington D.C.

Malcolm Pirnie Inc.
Developing a computer model to simulate DBP formation during water treatment
Journal of American Water Works Association, 84 (11):78

Matthiessen A. et Jentsch F. (1999)
Trihalomethanes in air of indoor swimming pool and uptake by swimmers
Proceedings indoor air conference 99, Edinburgh 1999

Mc Guire M.J. and Meadow R.G. (1988)
AWWARF Trihalomethanes survey
Journal of American Water Works Association, 80(1): 61

Montgomery Watson
Mathematical modeling of the formation of THMs and HAAs in chlorinated natural waters
American Water Works Association, Denver, Colorado

Morris R.D., Audet A-M., Angelillo I.F., Chalmers T.C., Mostellers Frederick (1992)
Chlorination, chlorination by products and cancer: a meta analysis.
American journal of public health, 82 (7): 955-962
Erratum published in September 1993, 83 (9): 1257

Nieminski E.C., Chaudhuri S., Lamoreaux T. (1993)
The occurrence of DBP in Utah drinking waters
Journal of American Water Works Association, 85(9):98-105

Nieuwenhuijsen M.J., Toledano M.B., Elliott P. (2000)
Uptake of chlorination disinfection by-products; a review and a discussion of its implication for exposure assessment in epidemiological studies
Journal of exposure analysis and environmental epidemiology, 10: 586-599

Rathbun R.E. (1996)
Regression equations for disinfection by products for the Mississippi, Ohio and Missouri rivers
The Science of the total Environment, 191: 235-244

Reckow D.A., Singer, P.C., and Malcolm R.L. (1990)
Chlorination of humic materials: by-products formation and chemical interpretations
Environmental science & technology, 24, 1655

Rodier Jean

L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer

8^{ème} édition - p.393

Edition Dunod

Rodriguez, M.J., Serodes J.B., Morin M., (2000)

Estimation of water utility compliance with trihalomethane regulations using a modelling approach

Journal of water supply research and technology-aqua, 49(2): 57-73

Santé Canada – Direction de l'hygiène et du milieu, Direction Générale de la protection de la santé – 1995

Etude nationale sur les sous produits de désinfection chlorés dans l'eau potable au Canada

Direction de la communication et de la consultation

Publications, Santé Canada, Ottawa, Ontario, K1A 0K9

Disponible sur Internet : <http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/pdf/dhm-197.pdf>

Savitz D.A., Andrews K.W. and Pastore L.M. (1995)

Drinking water and pregnancy outcome in Central North Carolina: sources, amount and trihalomethane levels.

Environmental Health Perspectives, 103(6): 592-596

Swan, S.H., Waller K., Hopkins B., Windham G., Fenster L., Schaefer C. and Neutra R.R. (1998)

A prospective study of spontaneous abortion: relation to amount and source of drinking water consumed in early pregnancy.

Epidemiology, 9(2): 126-133

TERA

Health Risk Assessment/characterization of the drinking water disinfection by product chloroform

Under purchase order No. 8W-0767-NTLX

November 4, 1998

Disponible sur Internet : www.tera.org/news/chloroform.pdf

Urano, K., Wada and T. Takemasa (1983)

Empirical rate equation for trihalomethane formation with chlorination of humic substance in water

Water Research, 17 (12): 1797-1802

USEPA (1979)

National Interim Primary Drinking Water Regulations; control of trihalomethanes in drinking water

Federal Register: 44: 231:68624-68707

USEPA (1994)

National primary drinking water regulations; Disinfectants and disinfection by-products: Proposed rule.

Federal register, 59: 145: 38667.

USEPA December (1998)

National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts 815-F-98-010

Federal Register: 63: 241:69389-69476

USEPA (1999)

Alternative disinfectants and oxidants guidance manual
EPA-815-R-99-014

Vandentorren S.

Les effets sanitaires des sous produits de chloration de l'eau potable
InVS – 2003- non publié

Waller, K., Swan S.H., De Lorenze G. and Hopkins B. (1998)
Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion.
Epidemiology, 9(2): 134-140

Weisel CP, Kim H, Haltmeier P, JB Klotz (1999)
Exposure estimates to disinfection by-product of chlorinated drinking water
Environmental Health Perspectives, 107 (2):103-110

Weisel CP, Jo WK.(1996)
Ingestion, inhalation, and dermal exposures to chloroform and trichloroethene from tap water.
Environmental Health Perspectives; 104(1):48-51.

Weisel CP, Chen WJ. (1994)
Exposure to chlorination by-products from hot water uses.
Risk Analysis; 14(1):101-6.

Weisel C.P., Shepard T.A.
Chloroform exposure and the body burden associated with swimming in chlorinated pools
In: Wang R.G.M. (Ed.), Water contamination and health. Marcel Dekker, New York, 1994

Williams D.T., LeBel G.L., Benoit F.M. (1996)
Disinfection by products in Canadian drinking water
Chemosphere: 34: 299-316

Whitaker H., Nieuwenhuijsen M.J., Best N., Fawell J., Gowers A., Elliott P. (2003)
Description of trihalomethanes in three water suppliers
Journal of exposure analysis and epidemiology, 13: 17-23

Wilkes C, Nuckols JR.
Comparing exposure classification by three alternative methods: measured blood levels, questionnaire results and model predictions.
Presented at the International Society of Exposure Analysis, 24-27 October 2000, Monterey, California

Williams D.T., Otson R. (1978)
Trihalomethane levels in Canadian drinking water
Environmental Health Review, 22(1): 9-10