

EVOLUTION DE LA POLLUTION APPORTEE PAR LES BAINEURS DANS LES EAUX DE PISCINES SOUS L'ACTION DU CHLORE

POLLUTION DEVELOPMENT BROUGHT BY SWIMMERS IN SWIMMING-POOL WATER WITH THE EFFECT OF FREE CHLORINE

R. SEUX

Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé
Ecole Nationale de la Santé Publique
Avenue du Professeur Léon Bernard
35043 Rennes cedex

RESUME :

Le suivi de l'évolution, sur plusieurs cycles journaliers, du carbone organique total (C.O.T.), de l'azote organique (N_K) et de quelques paramètres spécifiques dans l'eau des bassins de piscines, nous a permis de déterminer les flux de pollution apportée par les baigneurs, et amenés à définir une unité de fréquentation : l'équivalent-baigneur.

Le flux spécifique de COT émis par équivalent baigneur, est de 0,55 g en l'absence ou lorsque la chloration de l'eau est faible. Il s'élève à 1 g lorsque la teneur en chlore libre est régulièrement supérieure à 1 mg/l. Par contre, le flux spécifique d'azote organique reste stable et voisin de 0,85 g/éq.baigneur. Cette pollution organique est essentiellement due à l'urée (env. 60 % du N_K), à la créatinine et, dans une moindre mesure, aux acides aminés. Ces molécules présentent une très grande réactivité vis à vis du chlore. Les composés N-chloro formés se dégradent plus ou moins lentement, selon des réactions complexes, pour donner des chloramines minérales, notamment du NCl_2 , facilement transférable dans l'atmosphère.

La demande en chlore, après une heure, appelée "demande spécifique", est de $7,0 \pm 0,5$ g de Cl_2 /éq.baigneur. Pour tenir compte des réactions les plus lentes, on a également déterminé la demande en chlore après 24 h. Sa moyenne, indicatrice de la demande totale, s'élève à $10,5 \pm 0,5$ g de Cl_2 /éq. baigneur.

Enfin, l'étude de l'évolution des teneurs en chlore combiné, dans plusieurs piscines, a montré que ce paramètre est très dépendant du volume d'eau disponible par baigneur.

SUMMARY :

In this paper we have established the flows of organic pollution brought by swimmers in swimming pool water according to pools frequentation. To make it possible we had to create a frequentation unit : the "equivalent bather".

The total organic carbon (T.O.C.) specific flow depends on the free chlorine concentration : 0,55 g per equivalent bather (eq.b.) without chlorination and 1 g/eq.b. when free chlorine is regularly above 1 mg/l. The Kjeldahl nitrogen (N_K) specific flow stays stable about 0,85 g/eq.b. The components of N_K are : urea (60 %) creatinine and amino-acids. Those compounds react very quickly with chlorine and undergo complex reactions with formation of NCl_2 in pool waters.

The resulting chlorine consumption after 1 hour is called "specific demand" and is about $7,0 \pm 0,5$ g Cl_2 /eq.b.. To take slower reactions into consideration, we have determined the chlorine demand after 24 hours : which is about $10,5 \pm 0,5$ Cl_2 /eq.b. and indicates the total consumption.

In our study, it appears that the evolution of combined chlorine in swimming pools depends on the available volume of water per swimmer.

Afin d'assurer des conditions de sécurité, d'hygiène et de confort satisfaisantes, les eaux de piscines doivent être traitées pour réduire au maximum la pollution apportée par les baigneurs.

Les traitements mis en œuvre ont pour but essentiel de conserver à l'eau des bassins une excellente limpidité et une bonne qualité microbiologique.

Des désinfectants dont l'emploi est autorisé par le Ministère chargé de la Santé, c'est le chlore, sous différentes formes, qui est le plus utilisé. Or, l'acide hypochloreux réagit avec la pollution apportée par les baigneurs et donne des sous-produits chlorés globalement désignés sous le nom de "chlore combiné". Les observations faites dans les établissements montrent que les plaintes des usagers, en raison d'irritations oculaires ou cutanées, sont d'autant plus nombreuses que le niveau de chlore combiné s'élève dans les bassins. C'est sans doute une des raisons qui a conduit le Ministère chargé de la Santé à limiter la concentration de ce paramètre à 0,6 mg/l.

Dans le but de mieux maîtriser la gestion des eaux de piscines, il nous a paru nécessaire de préciser la nature et les flux spécifiques des principales substances apportées par les baigneurs, puis d'étudier leurs réactions avec le chlore afin d'identifier les composés secondaires formés.

I. CARACTERISTIQUES DE LA POLLUTION REJETEE PAR UN BAIGNEUR

Si la pollution microbiologique a retenu depuis longtemps l'attention en raison du risque sanitaire immédiat qu'elle représente, très peu d'auteurs se sont intéressés à la pollution organique et minérale. On sait bien sûr que les composants les plus importants de la pollution soluble sont l'urine et la sueur. Mais il ne faut pas oublier la salive, les sécrétions rhino-pharyngées, les lipides de la peau, du cuir chevelu, les cosmétiques, etc...

1. Composition de la sueur et de l'urine.

Il est très difficile d'en déterminer leur composition, car elle varie avec chaque individu et dépend de son mode de vie, de son alimentation, de son état physiologique.

D'après une synthèse établie par Consolazio (1), la quantité de sueur secrétée par un homme peut varier de 0,1 à 1 litre/heure en fonction de l'intensité de son activité. Ses constituants majeurs sont : l'urée (de 0,24 à 1,2 g/l), les acides aminés dont la gamme est étendue, mais certains dominent comme l'asparagine (sa concentration peut atteindre 170 mg/l). Parmi les minéraux, on note surtout la présence de chlorure (0,3 à 2,5 g/l)

On retrouve dans les urines tous ces constituants, mais à des concentrations souvent plus élevées. Ainsi, la concentration en urée varie de 20 à 40 g/l. Les acides aminés sont nombreux et plusieurs s'y trouvent à plus de 100 mg/l. La teneur en chlorure évolue de 10 à 20 g/l et celle de l'azote ammoniacal fluctue autour de 3 g/l.

Certains auteurs (2)(3) ont essayé d'évaluer les volumes horaires moyens des rejets en urine d'un baigneur. Leurs estimations sont relativement convergentes et vont de 25 à 60 ml. De son côté, KUNO indique qu'un nageur de compétition peut perdre jusqu'à 1 l/h de sueur et BEECH (4) propose une estimation quantitative des principaux éléments ainsi apportés dans les eaux (cf. tableau 1).

Composants	Urine en mg	Sueur en mg	Total en mg
Na ⁺	150	280	430
Cl ⁻	250	300	550
Phosphate	190	40	230
SO ₄ ⁻	180	60	240
K ⁺	90	60	150
Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺	15	30	45
NH ₄ ⁺	50	20	70
Urée	1 200	140	1 340
Créatinine	80	2	82
Acides aminés	50	60	110
Acide hippurique	40	-	40
Acide urique	20	2	22
Créatine	5	-	5

Tableau 1 : Apport pour 50 ml d'urine et 200 ml de sueur (quantité émise en 2h par un baigneur)(selon BEECH (4)).

2. Approche expérimentale

L'examen des substances qui sont susceptibles d'être rejetées par un baigneur montre que l'on peut apprécier globalement la charge polluante par l'évaluation des apports en azote et en carbone, et spécifiquement par la recherche des composés les plus représentatifs comme l'urée, les acides aminés et certains éléments minéraux.

Les apports globaux ont été déterminés en dosant le carbone organique total (COT) et l'azote Kjeldahl (N_K) qui représente l'azote organique (largement majoritaire) et ammoniacal.

Parmi les paramètres spécifiques, nous avons dosé l'ammoniaque, l'urée, les acides aminés majoritaires, les chlorures et les nitrates.

Evolution des paramètres mesurés.

La quantification de la pollution apportée par les baigneurs dans les eaux de piscine pose des problèmes d'ordre méthodologique car la plupart des substances dosées évoluent en présence de chlore.

Ceci nous a conduit à travailler sur une eau de piscine non chlorée (procédé cuivre, argent) et pour les eaux de piscines chlorées, nous avons au préalable examiné l'évolution des paramètres pour définir des protocoles expérimentaux qui permettent d'obtenir des résultats exploitables.

Ainsi, les apports d'ammoniaque et des acides aminés ont été étudiés sur des eaux non chlorées, car la cinétique des réactions avec l'acide hypochloreux est très rapide.

Par contre, la dégradation de l'urée et de beaucoup d'autres substances formant l'essentiel de l'azote et du carbone organique est beaucoup moins rapide. Si bien qu'en prenant des précautions pour leur détermination, nous avons pu suivre les paramètres dans les deux cas.

L'examen de l'évolution du COT sur une eau de piscine chlorée (figure 1) montre que la perte de carbone observée au cours de la première heure est de l'ordre de 10 %. On a ensuite une très bonne stabilité de ce paramètre.

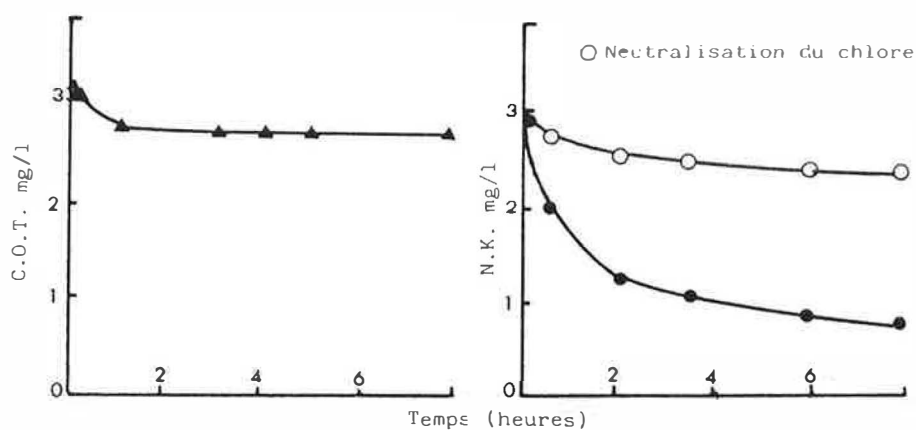


Figure 1 Evolution du COT
Figure 2 Evolution du N_k
d'une eau de piscine chlorée

Figure 1 : Evolution du C.O.T. et du N_k. à 4°C.

Par contre, l'évolution de l'azote organique est plus complexe et les pertes peuvent être importantes. Ceci nous a conduit à neutraliser le chlore résiduel au moment du prélèvement par du thiosulfate de sodium.

Dans ces conditions, on observe malgré tout une légère diminution dans le temps, comme le montre la figure 2, mais en effectuant les analyses dans les deux heures qui suivent le prélèvement et en prenant la précaution de refroidir et de conserver les échantillons au-dessous de 10° C, on obtient des résultats analytiques reproductibles.

Contrairement aux substances organiques, les éléments minéraux sont facilement dosables, mais la quantification des flux n'est malgré tout pas facile, car il faut pour eux, tenir compte des apports de l'eau et des réactifs.

II. MODALITES DE DETERMINATION DES APPORTS SPECIFIQUES PAR BAI-GNEUR

La quantification des sécrétions rejetées par les baigneurs ne peut se faire qu'en suivant l'évolution de leur concentration dans les bassins. Mais il faut, d'une part s'assurer de l'homogénéité des résultats au sein de la masse d'eau, et préciser d'autre part l'influence de la chaîne de traitement sur le paramètre considéré.

Les nombreuses déterminations que nous avons réalisées nous ont montré que, même pour des bassins de volume modeste (de l'ordre de 300 m³), les courants préférentiels conduisent à une certaine hétérogénéité de l'eau.

Ceci nous a conduit à définir des partitions de volume à l'intérieur d'un bassin et à représenter chacun d'eux pour un point de prélèvement et un volume unitaire. On a pu ainsi suivre l'évolution d'un paramètre en effectuant, pour chaque série de mesures, une moyenne pondérée de la concentration.

$$V \cdot X_M = V_1 X_1 + V_2 X_2 + \dots + V_i X_i$$

X_i étant la concentration du paramètre M au point de prélèvement i et
 V_i le volume élémentaire considéré comme homogène.

Le volume du bassin étant égal à la somme des volumes élémentaires.

1. Incidence de la filtration sur les concentrations en COT et en N organique dans l'eau.

Pour déterminer les flux de pollution apportée par les baigneurs, il est, a priori, nécessaire de prendre en compte les flux de pollution retenus sur les filtres.

Mais le suivi, dans plusieurs piscines, du COT et du N_o, avant et après filtration, nous a montré que les différences observées sont du même ordre de grandeur que les incertitudes expérimentales. Elles ne sont donc pas significatives, ce qui prouve que la pollution organique carbonée est essentiellement soluble (cf. figure 3) et que la détermination des flux peut se faire directement à partir de l'évolution de la concentration de chaque paramètre dans les bassins.

Mais, pour le constructeur comme pour le gestionnaire d'une piscine, ce qu'il est important de connaître c'est le flux de pollution spécifique apporté par chaque baigneur. Pour le calculer, nous avons été amenés à définir une unité de base : "l'équivalent baigneur".

2. Notion "d'équivalent baigneur".

Pour déterminer les flux spécifiques, il est nécessaire de rapporter les flux mesurés à la fréquentation des bassins. Or, celle-ci n'est pas proportionnelle aux entrées

car l'activité des baigneurs est très variable. Pour obtenir des données objectives et stables, nous avons défini "l'équivalent baigneur" comme étant l'activité statistique de n baigneurs, équivalente à celle d'un individu qui se baignerait seul, sans interruption, pendant une heure. Pour suivre ce paramètre de fréquentation, nous avons utilisé la photographie et le comptage visuel à intervalles de temps régulier (10 à 15 mn). Il s'est avéré que seul le comptage est fiable et la moyenne arithmétique des résultats obtenus sur une heure donne le nombre d'équivalent baigneurs.

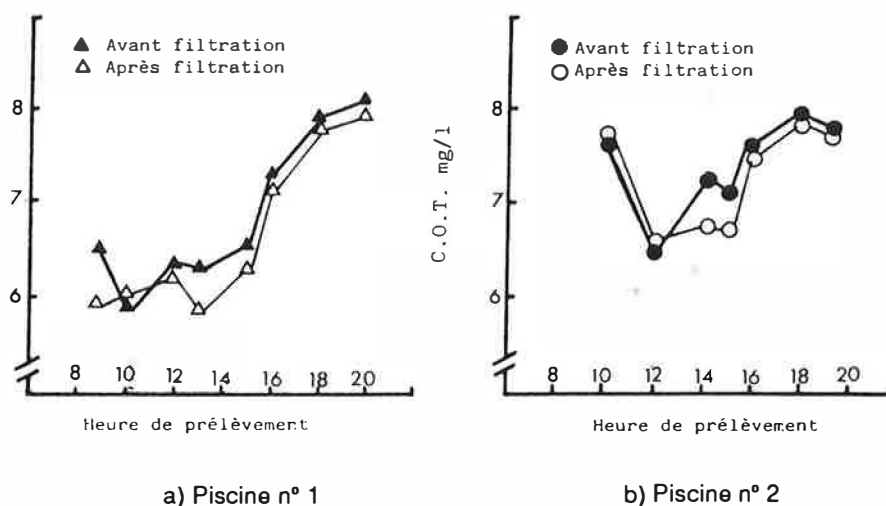


Figure 3 : Evolution du COT avant et après filtration.

III. RESULTATS

1. Flux spécifiques horaires en COT et en N_k .

Pour les déterminer, nous avons suivi à plusieurs reprises, dans les piscines que nous avons retenues, l'évolution du COT, du N_k et de la fréquentation des bassins sur plusieurs heures. Les conditions de traitement de l'eau ont été, à chaque fois, relevées et le dosage des différentes formes de chlore régulièrement effectué. Ceci nous a permis de mettre en évidence que les apports en COT sont plus importants lorsque la concentration en chlore libre des eaux est élevée alors que les apports en azote sont constants.

Ceci est probablement dû au fait que l'action détersive du chlore accroît la mise en solution des lipides de la peau et du cuir chevelu. GLOOR et KELLERMAN (5) ont d'ailleurs bien mis en évidence la présence d'acides gras et de triglycérides dans de l'eau chlorée avec laquelle ils effectuaient un simple rinçage des cheveux de jeunes enfants.

Nous avons rassemblé, dans le tableau 2, la charge polluante moyenne en COT et en N_K apportée par les baigneurs en fonction du niveau de chloration de l'eau.

Piscine ou ref.	B.	C.		BEECH (4)
Niveau de chloration mg/l de Cl_2 libre	> 1	< 0,5	sans	
C.O.T. g	1,0	0,56	0,55	0,36
N_K g	0,87	0,81	0,90	0,70
C/N	1,15	0,70	0,61	0,51

Tableau 2 : Pollution apportée par équivalent baigneur.

S'il est absolument nécessaire de maintenir dans l'eau des bassins une concentration suffisante en désinfectant pour lui assurer une bonne qualité microbiologique, ces résultats montrent qu'il n'est pas souhaitable d'avoir des concentrations en chlore libre supérieures à 1 mg/l. D'où la nécessité d'avoir une bonne régulation de l'injection et d'une capacité suffisante des dispositifs d'injection pour répondre rapidement à des fluctuations de la demande en chlore qui évolue directement avec la fréquentation, comme nous le verrons plus loin.

2. Flux spécifiques horaires de différents paramètres.

L'étude des apports d'ammoniacal, d'urée et de chlorure a été effectuée dans des eaux non chlorées, selon la même méthode expérimentale que celle mise en œuvre pour le COT et le N_K , mais pour ces paramètres, nous nous sommes limités à trois séries de mesure. En conséquence, nous pensons que les résultats que nous avons obtenus doivent être considérés comme un ordre de grandeur et non comme des données définitives.

Les apports en azote ammoniacal par équivalent baigneur varient de 0,15 à 0,20 g alors que ceux de l'urée se situent au niveau de 1,3 g (de 1 à 1,6 g), ce qui représente plus de 50 % de l'azote organique rejeté par les baigneurs. Par ailleurs, nous avons pu chiffrer à 1,3-1,4 g les apports en chlorure. Si on se reporte à la composition moyenne de la sueur et de l'urine, on constate que nos résultats sont cohérents entre eux et compatibles avec les volumes d'émission proposés par BEECH.

Enfin, nous avons constaté une augmentation de la teneur en nitrate dans les eaux de piscines chlorées. La quantification des apports qui, eux, ne proviennent pas directement des sécrétions des baigneurs mais d'une oxydation des substances azotées, a été réalisée sur plusieurs campagnes et sur plusieurs jours consécutifs. Pendant toute la durée des mesures, aucune eau neuve n'a été apportée dans les

bassins, ceci dans le but d'assurer une meilleure fiabilité et une précision acceptable à nos résultats. Les chiffres obtenus sont relativement peu dispersés et, en moyenne, chaque équivalent baigneur entraîne la formation de 1,3 g de nitrate. Ceci peut se traduire par une augmentation très nette de cet ion dans l'eau des bassins.

Dans l'une des piscines que nous avons étudiées, la concentration en nitrate est passée de 12 mg/l (teneur de l'eau d'alimentation) à 25 mg/l trois mois plus tard, malgré un renouvellement journalier de l'eau 3 à 4 fois plus important que celui exigé par la réglementation.

Quant aux acides aminés, nous nous sommes limités à l'identification et au dosage, dans une eau non chlorée, des plus abondants (onze d'entre eux : *acide aspartique, alanine, arginine, asparagine, glycine, histidine, lysine, phenylalanine, thréonine, tyrosine, valine*). Car, avec un facteur de dilution de 10^4 à 10^5 des sécrétions physiologiques, la concentration de ces composés ne peut qu'être de l'ordre de quelques $\mu\text{g/l}$ au plus dans l'eau des bassins. A ce niveau, nos observations nous ont permis de classer, par ordre décroissant de concentration, l'histidine, suivi de la glycine à égalité avec la thréonine et de la lysine.

IV. REACTIONS DU CHLORE AVEC LES SUBSTANCES AZOTEES.

Lors de la désinfection des eaux par le chlore, on observe des consommations de réactifs qui dépendent essentiellement de la nature et des concentrations en substances organiques qu'elles contiennent. On sait, en particulier, que les fonctions azotées présentent une grande réactivité avec l'acide hypochloreux ou l'ion hypochlorite. Elles conduisent à des chloramines organiques dont l'évolution a été bien étudiée pour quelques molécules, comme les acides aminés par exemple (7)(8). Mais les substances azotées sont nombreuses et certaines d'entre elles, pourtant en concentrations non négligeables dans les eaux de surface ou dans les eaux de piscines, ont beaucoup moins retenu l'attention des chercheurs. Ceci nous a conduit à étudier également l'évolution de l'urée, de la créatinine et de la créatine sous l'action de l'hypochlorite.

C'est LOMAS qui, le premier, en 1967, s'est intéressé à ces réactions en constatant que la chloration d'une eau, additionnée d'urine, entraînait une réponse de la diéthylparaphénylène diamine (D.P.D.) analogue à celle de la dichloramine.

1. Réactions avec les acides α aminés

Le premier stade de la réaction conduit aux α (N-chloro) ou α (N-N-dichloro amino) acides qui, instables, se décomposent par la suite.

Pour un rapport molaire $R = (\text{Cl}_2)/(\text{acide } \alpha \text{ aminé}) = 1$ et à des pH compris entre 7 et 9, on observe la formation instantanée du α (N-chloroamino) acide avec un rendement voisin de 100 %. Alors que, pour un pH de 4, c'est le α (N-N-dichloroamino) acide qui se forme avec un rendement de 45 % et le dérivé monochloré ne dépasse pas 5 %.

L'un et l'autre subissent, par la suite, une dégradation lente. Ainsi, la N chlorovaline conduit à la formation d'isobutyraldéhyde avec un rendement de 90 % après 2 h à pH = 8,2, alors que la N-N-dichlorovaline conduit dans le même temps à la formation de l'isobutyronitrile avec un rendement de l'ordre de 45 %. L'aldéhyde étant, dans ce dernier cas, minoritaire. Dans les deux situations, la décomposition du dérivé chloré commence par une décarbonylation qui conduit à une imine intermédiaire instable. L'hydrolyse de la fonction imine (chlorée ou non) permet la formation d'un aldéhyde alors que le nitrile est obtenu par déshydrohalogénéation.

Une étude complète de ces réactions (7) a montré leur réversibilité et il est possible de passer de l'aldéhyde au nitrile en milieu acide, comme le montre le schéma réactionnel synthétique suivant. Ainsi les α -chloroamino acides formés lors de la chloration des eaux de piscines se dégradent en quelques heures. La vitesse de décomposition dépend surtout de la température et dans une moindre mesure du pH qui, dans la situation considérée, reste au voisinage de 7.

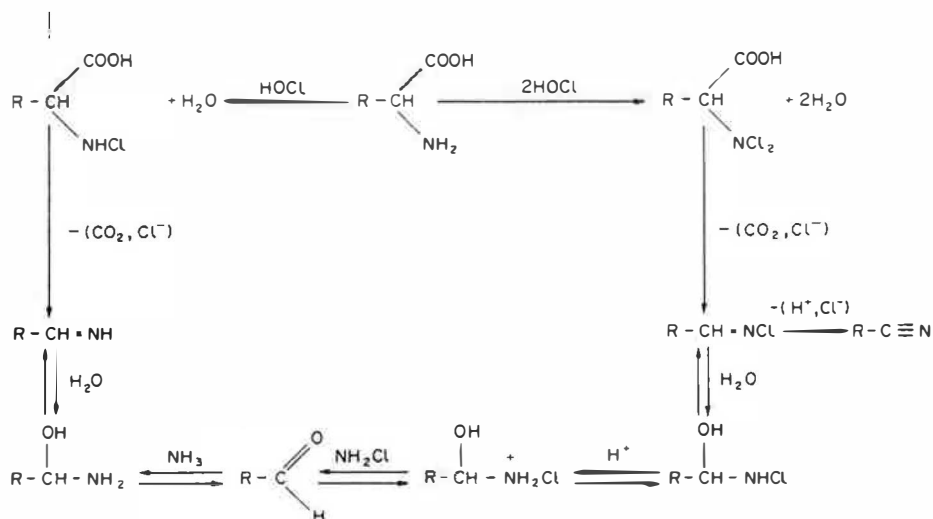


Figure 4 : Mécanismes de l'action oxydative des acides α -aminés par l'hypochlorite.

2. Evolution de l'urée sous l'action du chlore.

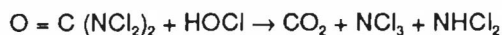
L'analyse des différents substrats produits lors de la chloration de l'urée montre que, quelles que soient les valeurs du pH et du rapport molaire $R = (Cl_2)/(urée)$, on obtient des chloramines minérales et du gaz carbonique avec acidification du milieu (8). Les réactions de dégradation de l'urée sous l'action du chlore sont plus lentes que celles que nous avons décrites pour les acides aminés. Nous avons rassemblé, dans le tableau 3, les rendements des produits formés à la température ambiante pour différentes valeurs du pH et du rapport R.

Substrats	3,5≤pH≤5			5,5≤pH≤8		
	0,5≤R≤4	R=5	5<R≤10	0,5≤R≤3	R=4	4<R≤10
Urée résiduelle	80-30	-	-	85-20	-	-
Hydrazine	-	-	-	2-0	-	-
CO ₂	20-70	100	100	20-85	100	100
NH ₂ Cl	5-20	50	50-7	4-20	50	55-35
NCl ₃	15-45	45	45-80	1-60	40	42-50
Cl ⁻	0-4	4	4-10	0-0,5	2	2-10
NO ₂ ⁻	0-1	1	1-2,5	0-0,5	1	1-3
NO ₃ ⁻	-	-	0-0,5	-	-	0,1-2

Tableau 3 : Rendement (%)* des différents substrats formés après 6 heures de la réaction entre le chlore et l'urée.

* Les pourcentages sont rapportés à la concentration initiale de l'urée utilisée.

Ces résultats montrent que la dégradation de la molécule est totale pour un rapport R=4 en milieu neutre, alors qu'il faut atteindre la valeur R=5 en milieu acide. Ceci est probablement dû à une différence de réactivité de l'urée en fonction du pH et à une meilleure stabilité des chloro-urées en milieu acide. Dans ce cas, on aurait, après substitution des quatre hydrogènes de la molécule d'urée par quatre atomes de chlore, une dégradation du tétrachloro-urée par oxydation selon la réaction suivante :



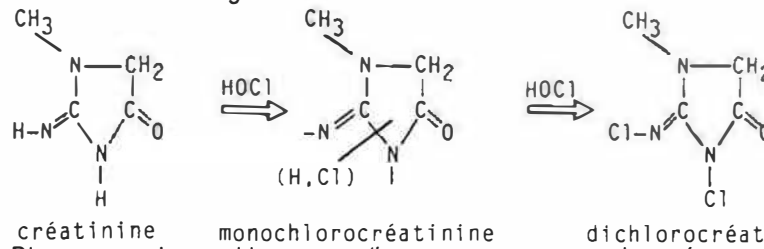
En milieu neutre ou légèrement basique, on peut envisager une réaction d'addition du nucléophile ClO⁻ sur le groupement carbonyle puis des réactions d'hydrolyse des chloro-urées formés.

Dans les deux situations, ces réactions conduisent à la formation de di et trichloramine en quantités sensiblement égales, mais on observe par la suite une augmentation très nette du pourcentage de trichlorure d'azote avec l'élévation du rapport R. Or, parmi les substances organiques apportées par les baigneurs dans l'eau des bassins, l'urée occupe une place privilégiée puisqu'elle représente 60 % de l'azote émis. On peut donc voir dans cette molécule la source la plus importante de formation de chloramines et notamment du NCl₃ qui est la forme la plus volatile et malheureusement la plus néfaste pour les personnes exposées.

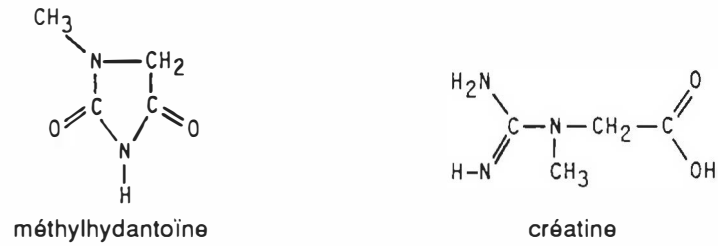
3. Réaction du chlore avec la créatinine

Pour étudier le comportement de la créatinine en présence de chlore, nous avons suivi un plan expérimental analogue à ceux décrits ci-dessus (9).

En milieu neutre, la molécule de créatinine présente deux groupements, NH dont l'hydrogène peut être substitué par un atome de chlore. Ainsi, pour un rapport molaire $R = (\text{Cl}_2)/(\text{créatinine}) = 1$, on observe un mélange des deux monochlorocréatinines. Avec l'augmentation de R, on obtient la dichlorocréatinine, ainsi que la trichlorocréatinine en milieu légèrement acide.



Bien que moins rapides que celles que nous avons observées avec les acides α -aminés, ces réactions de substitution ne demandent que quelques minutes. Les composés obtenus sont relativement stables. Sans excès de réactif, on conserve, après 4 jours en milieu légèrement acide (pH=5), 80 % des chlorocréatinines formées initialement. Si R augmente, on enregistre une dégradation plus importante avec production de dioxyde de carbone, de chlorure et de chloramines minérales, mais les réactions sont complexes et conduisent également par oxydation de la fonction imine, au méthyl, ainsi qu'au chlorométhylhydantoïne, et par ouverture du cycle, à la créatine ainsi qu'à ses dérivés chlorés.

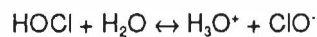


En milieu neutre ou légèrement basique, les chlorocréatinines subissent par hydrolyse une dégradation moins lente. Ainsi, pour un rapport molaire $R=1$, on observe leur disparition du milieu réactionnel après 4 jours. Ce délai se raccourcit avec l'augmentation de la concentration en chlore.

Ce rapide survol de réactions, trop complexes pour être développées ici, montre que la présence de créatinine dans les eaux de piscines conduit à une forme de chlore combiné très stable, même en présence d'un excès de chlore libre. Seule une activation photochimique des réactions peut permettre une dégradation plus rapide des composés organoazotés formés.

V. DEMANDE EN CHLORE D'UNE EAU DE PISCINE

Le chlore introduit dans une eau de piscine se répartit, en fonction du pH, entre l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite



Sous ces deux formes, il constitue le chlore libre et possède une grande réactivité chimique.

Si les réactions avec l'ammoniaque sont rapides, celles que l'on observe avec les composés organiques apportés par les baigneurs sont beaucoup plus lentes. Mais, dans tous les cas, elles entraînent une consommation du chlore avec un passage par des formes intermédiaires plus ou moins complexes désignées sous le vocable général de "chlore combiné".

Pour maintenir à un niveau constant la concentration en chlore libre dans l'eau des bassins, il faut que la capacité d'injection en chlore soit suffisante et proportionnelle à la consommation induite par la fréquentation.

Afin de disposer d'une base de dimensionnement, nous avons cherché à chiffrer la demande en chlore d'un équivalent baigneur. Pour l'évaluer, nous avons mesuré avec le maximum de précision le chlore injecté dans un bassin entre les instants t_1 et t_2 en tenant compte des variations du stock de chlore libre dans l'eau. Si on désigne par

q_{t1} la quantité de chlore libre dans le bassin à l'instant t_1
 q_{t2} la quantité de chlore libre dans le bassin à l'instant t_2

et

q_j la quantité injectée entre t_1 et t_2
 N_j le nombre d'équivalent baigneur dans l'intervalle de temps
 $j = t_2 - t_1$

on peut définir la demande en chlore dans l'intervalle de temps j par la relation :

$$D_j = \frac{q_{t2} + q_{t1} - q_{t1}}{N_j} = \frac{q_{t2} + q_j}{N_j}$$

Nous avons défini les demandes en chlore après 1 h et 24 h.

La première permet d'apprécier la quantité de chlore nécessaire pour satisfaire les réactions qui suivent immédiatement l'apport de pollution. Alors que la seconde a pour but d'évaluer la consommation totale en chlore.

Si on trace les courbes d'évolution du chlore consommé et de la fréquentation en fonction du temps, on constate que les quantités de chlore consommé suivent la fréquentation, mais qu'elles sont corrélées avec un décalage de temps d'environ 2 h.

Pour illustrer ce phénomène, nous donnons, à titre d'exemple, dans le tableau 4 une série des résultats expérimentaux que nous avons obtenus au cours d'une journée sur une des piscines étudiées :

Tranche horaire	Chlore injecté q_i (g)	Chlore consommé (g)	Nbre éq. baign.	D_i (g)
12-13 h	136	118	13	-
13-14 h	141	94	13	7,2
14-15 h	151	250	100	2,5
15-16 h	151	239	120	2,0
17-18 h	259	264	70	3,8
18-19 h	368	407	30	13,6
19-20 h	736	624	41	15,2
20-6 h	961	1 057	-	-

Tableau 4 : Eléments de la détermination de la demande en chlore d'une eau de piscine.

Ceci nous a conduit à définir la demande spécifique D_s comme la moyenne des demandes en une heure pendant la période de fréquentation

$$D_s = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} D_{1i}$$

Pour l'ensemble de nos résultats, nous obtenons une valeur moyenne de

$$D_s = 7,0 + 0,5 \text{ g de Cl}_2$$

La valeur de D_s peut être utilisée pour calculer la capacité d'injection des installations en fonction de la fréquentation nominale maximum. Si, dans l'exemple précédent, on admet que 120 équivalents baigneurs constituent la fréquentation de pointe, il faut que le dispositif de traitement permette sans difficulté l'injection de :

$$7 \times 120 = 840 \text{ g de Cl}_2/\text{h}$$

Bien que l'on ne puisse pas affirmer, dans l'état de nos connaissances, que toutes les réactions qui ont lieu avec le chlore dans une piscine sont totalement achevées après 24 heures, nous avons retenu cette période qui facilite les calculs, puisqu'elle correspond au cycle de fonctionnement normal, pour déterminer la demande totale en chlore par équivalent baigneur :

$$D_T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} D_{24i}$$

Naturellement, n est ici nettement inférieur à celui que nous avons pour D_s .

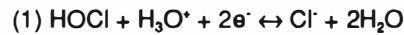
$$D_T = 10,5 + 0,5 \text{ g de Cl}_2$$

VI. EVOLUTION DES FORMES DU CHLORE EN FONCTION DE LA FREQUENTATION

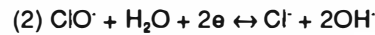
1. Evolution des formes du chlore au cours d'une journée.

On doit distinguer dans l'eau des bassins désinfectée au chlore, le chlore libre du chlore combiné, et la gestion des installations est largement facilitée lorsque ces déterminations sont réalisées en continu. On peut également suivre le potentiel redox de l'eau. Cette mesure est indicatrice de la concentration en chlore libre et elle est suffisamment sensible autour de 0,6 mg/l en Cl_2 .

Le potentiel redox associé à chacune des deux formes du chlore libre est donné par les relations suivantes à la température de 27° C.



$$E_1 = E_{01} - 3.10^{-2} \text{pH} + 3.10^{-2} \log \frac{(\text{HOCl})}{(\text{Cl}^-)}$$



$$E_2 = E_{02} - 6.10^{-2} \text{pH} + 3.10^{-2} \log \frac{(\text{ClO}^-)}{(\text{Cl}^-)}$$

Lorsque le pH est stabilisé, le potentiel redox est une fonction logarithmique du rapport (chlore libre)/(chlorure).

L'enregistrement de l'ensemble de ces paramètres dans l'une des piscines que nous avons étudiée, nous a permis de montrer qu'une capacité insuffisante de la chloration ne permettait pas de répondre à la demande créée par les pointes de fréquentation (malgré l'asservissement réalisé dans cet établissement) comme le montre la figure 5 ci-après.

VII. EVOLUTION DE LA TENEUR MOYENNE EN CHLORE COMBINE EN FONCTION DE LA FREQUENTATION

Le chlore combiné est dû aux réactions qui se développent entre le chlore libre et la pollution apportée par les baigneurs.

Ainsi, sa production est directement liée à la fréquentation et en l'absence d'un traitement spécifique destiné à réduire ce paramètre, la concentration en chlore combiné dans un bassin doit suivre la charge de celui-ci.

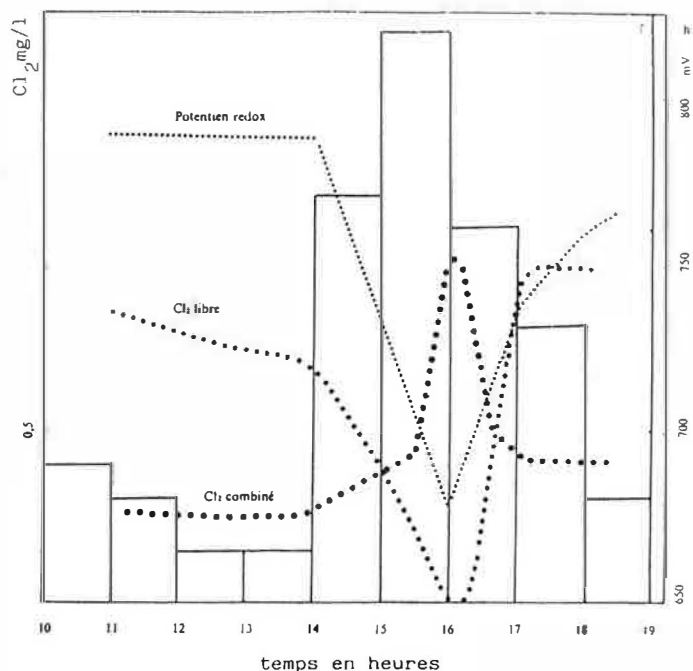


Figure 5 : Evolution des différents paramètres dans les eaux de piscines, en fonction de la fréquentation.

Pour apprécier l'influence de la fréquentation sur la concentration moyenne en chlore combiné dans un bassin, nous avons réalisé une enquête sur cinq piscines et les principaux résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Piscines	V.	G.	B.	C.	M.
Fréquentation moyenne F_m pers/j.	450	250	560	300	310
V. bassin (m ³)	420	1000	250	625	350
Apport j. (m ³)	65	80	45	30	40
Cl ₂ combiné (*) mg/l	1,5	0,6	1,9	0,7	1,7
$K = \text{Apport}/V \text{ j.}$	0,15	0,08	0,18	0,05	0,11
$J = V/F_m$	0,9	4,0	0,45	2,0	1,1

(*) mesuré par ampérométrie

Tableau 5 : Evolution de la teneur en chlore combiné en fonction du volume d'eau disponible par baigneur.

Ces chiffres montrent que, lorsque le ratio $J = \text{Volume du bassin} / \text{Fréquence moyenne journalière}$ est inférieur à 2, la teneur en chlore combiné dépasse régulièrement la valeur de 0,6 mg/l fixée comme maximum par la réglementation. Si une amélioration sensible peut être apportée en optimisant le traitement de l'eau, il apparaît nécessaire, pour les bassins les plus chargés, de développer et de mettre en place des traitements spécifiques pour réduire les concentrations en chlore combiné dont on sait que certains constituants comme NCl_3 sont très volatils et particulièrement lacrymogènes.

VII. CONSEQUENCES DES REACTIONS DU CHLORE AVEC LES SUBSTANCES AZOTEES SUR LA QUALITE DES ATMOSPHERES DES PISCINES

Depuis les travaux de ROOK en 1974, on sait que l'action du chlore sur les substances organiques contenues dans les eaux conduit à la formation d'haloformes. Mais ce paramètre, suivi dans l'atmosphère de quelques piscines ne permet pas d'expliquer les troubles ressentis (irritations oculaires et maux de tête) par les nageurs et surtout les maîtres-nageurs. L'examen des coefficients de transfert eau-air montre que de l'acide hypochloreux et des diverses chloramines, c'est le trichlorure d'azote qui a la plus forte volatilité.

Une étude préliminaire de l'atmosphère de deux établissements (10) a permis de mettre en évidence des niveaux de concentrations allant 100 à près de 500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en chlore minéral dans l'air alors que les teneurs en chloroforme restent dans les conditions d'observation inférieures à 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

La formation continue de NCl_3 dans l'eau des bassins et son passage dans l'atmosphère constitue vraisemblablement la principale nuisance chimique en piscine.

CONCLUSION

La détermination de la pollution organique apportée par les baigneurs dans les eaux de piscines est difficile et nécessite beaucoup de précautions en raison de l'hétérogénéité de l'eau dans les bassins et de l'évolution des substances sous l'action de chlore introduit.

En choisissant des bassins de volumes peu importants et en faisant des prélèvements multiples, nous avons pu quantifier globalement la charge organique apportée par équivalent-baigneur en déterminant le carbone organique total et l'azote Kjeldahl. Pour ce dernier paramètre, le chlore doit être neutralisé au moment du prélèvement pour limiter son évolution ultérieure.

Nous avons constaté que les flux spécifiques de COT émis par équivalent-baigneur augmentent avec le niveau de chloration. Ils passent de 0,55 g/équivalent-baigneur, en l'absence ou lorsque la chloration est faible, à 1 g/équivalent-baigneur lorsque la teneur en chlore libre dans les bassins est régulièrement supérieure à 1 mg/l. Alors que le flux spécifique d'azote organique reste stable et voisin de 0,85 g/équivalent-baigneur. Il est essentiellement dû à l'urée (qui représente environ 60 % de NK), à la créatinine et dans une moindre mesure aux acides aminés.

Toutes ces substances réagissent avec le chlore à des vitesses plus ou moins grandes. Les réactions de substitution chlore-hydrogène, rapides avec les acides α -aminés et la créatinine, sont beaucoup plus lentes avec l'urée. Alors que la dégradation des α -N,N,dichloro amino acides est totale en 2 h, celle des chloro-urées demande trois fois plus de temps. De leur côté, les chloro-créatinines formées en quelques minutes évoluent encore plus lentement et leur durée de vie se mesure en jours. Tous ces produits concourent à la production de di et trichloramines.

Les composés organo-azotés ainsi formés entrent dans la mesure du chlore combiné et leurs cinétiques de dégradation permet d'expliquer l'évolution de ce paramètre en fonction de la fréquentation des piscines.

Pour estimer les consommations de chlore qui en résultent, nous avons été amenés à définir la demande en chlore en 1 h dont la moyenne a été appelée demande spécifique et la demande en 24 h dont la moyenne a été considérée comme indicatrice de la demande totale.

Elles sont respectivement de 7,0 et $10,5 \pm 0,5$ g de Cl_2 /équivalent-baigneur.

Une étude sur plusieurs piscines des teneurs en chlore combiné nous a montré que celui-ci dépasse les 0,6 mg/l fixés comme limite supérieure par la réglementation lorsque le volume d'eau disponible par entrée journalière est inférieur à 2 m³.

La formation continue de NCl_3 dans l'eau des bassins et son passage dans l'atmosphère constituent une source de nuisance pour les usagers. La prise en compte de ce paramètre nous apparaît indispensable pour la gestion des établissements.

N. B. : cet article constitue une synthèse de travaux auxquels ont participé : Z. ALOUINI, P. BESSE, M. CLEMENT, J. WEICHERDING.

BIBLIOGRAPHIE

1. CONSOLAZIO et coll. (1963) - "Physiological measurements of metabolic functions in Man" - Mac Graw Hill Compagny.
2. WARREN I.C. and RIDGWAY J. (1978) - "Swimming pool disinfection". Technical report. N° 90. Water Research Centre. Marlow, England, 35 pages.
3. BRAUSS and BARTH (1969) - "Hygienic study of swimming pool with determination of urea in water". Arch. Hyg. Bakteriol., 153 (5), 467-9.
4. BEECH J.A. (1981) - "Pollution in swimming pool water". Chem. water reuses, ann. Ar. Bor. Sci. Pub., 526-545.
5. GLOOR and KELLERMAN (1977) - "The effect of chlorinated water on sealp and hair lipids". Z. Haut Kr. Journal, 51/12.
6. LE CLOAREC, RENAUD C. (1984) - Analyse et évolution de la micropollution organique azotée dans les stations d'eau potable. Effet de la chloration sur les acides aminés. Thèse université de Rennes I. France.
7. ALOUINI Z. et SEUX R. (1987) - Cinétiques et mécanismes de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides α aminés lors de la désinfection des eaux. Water Research. vol. 21. n° 3, 335-343.
8. BESSE P., ALOUINI Z et SEUX R. (1987) - Devenir de l'urée dans les eaux de piscines. Piscines et Santé. Actes du Colloque National des 17, 18 et 19 juin 1985. ENSP, Rennes, 104-112.
9. ALOUINI Z et SEUX R. (1988) - Cinétiques et mécanismes de la dégradation de la créatinine sous l'action de l'hypochlorite. Water Research, Vol. 22, n° 12, 1519-1526.
10. PERSON A., LAURENT A.M., FESTY B. et SOLET J.L. (1988) - Caractérisation physico-chimique de l'atmosphère des établissements de natation couverts. Actes des 8ème journées Information Eaux - Poitiers.