

Master SET

Université Paul Cézanne
Université de Provence



MASTER MAEVA

Caractérisation du risque – pour le milieu marin – associé à l'électro-chloration des eaux marines à des fins industrielles – Application au Golfe de Fos

Rapport de Maîtrise: Tuan Kien DAO

Stage effectué à L'Institut écocitoyen pour la connaissance des pollutions



Sous la direction: **Mr. Philippe CHAMARET**
Référant pédagogique: **Mr Gilbert MILLE**

Date du jury: Juin 2011

Remerciements

Je remercie Monsieur DOUMENQ, responsable du Master SET MAEVA, de me permettre de suivre la formation MAEVA spécialité Analyse de l'Environnement.

Je tiens surtout à exprimer ma reconnaissance envers mon responsable de stage, Monsieur CHAMARET, qui me à encadrés tout au long de cette étude pour son écoute et pour avoir mis à ma disposition un certain nombre de documents indispensables au bon déroulement de mon étude. Je le remercie aussi pour sa patience et son entière attention

Je remercie sincèrement Monsieur MILLE, mon tuteur de stage, pour ses précieux conseils. Je suis vraiment reconnaissant du temp qu'il m'a accordé pour préparer ma présentation.

Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Contexte	5
1.2	Objectif.....	5
1.3	L’institut Écocitoyen pour la connaissance des pollutions	6
1.4	Démarche	6
2	Substances générées par chloration de l’eau de mer	7
2.1	Aspects généraux de la chloration.....	7
2.2	La situation actuelle de l’eau du Golfe de Fos	8
2.2.1	Climatologie.....	9
2.2.2	Température	9
2.2.3	Fluctuation du niveau marin	10
2.2.4	Qualité des eaux	11
2.3	Procédé de chloration de l’eau de mer	14
2.4	La formation de sous produits durant la chloration de l’eau de mer de refroidissement	16
2.5	Sous-produits de chloration potentiellement présents sur le Golfe de Fos	17
2.5.1	Les sous-produits naturels dans l’eau de mer	17
2.5.2	les sous produits de chloration de l’eau de mer	19
3	Identification des risques et développement d’une méthodologie de prélèvement d’échantillons associés aux sous-produits de chloration sur le milieu marin	21
3.1	Description des polluants	21
3.1.1	La présence et la distribution des SPCs	22
3.1.2	La dégradation environnementale des SPC	24
3.1.3	La toxicité des SPCs sur le poisson et d’autres biotes	26
4	Conclusion.....	32
	BIBLIOGRAPHIE	33
	ANNEXES	39
A.	Glossaire.....	39

B.	Liste des figures	40
C.	Liste des tableaux	40
D.	Annexe : Méthodologie de prélèvement d'échantillon	41
	D.1 Généralité	42
	D.2 Échantillon de l'eau de mer	42
	D.3 Échantillonnage.....	45
	D.4 Conservation d'échantillon	45
	D.5 Expérimentation	46
	RÉSUMÉ.....	48

1 Introduction

1.1 Contexte

Une industrialisation et une urbanisation accrues du littoral ont pu entraîner une augmentation de divers rejets dans le milieu marin. Le problème des rejets chlorés se pose en raison des débits concernés et aussi de la diversité des composés a priori toxiques ainsi dispersés. La chloration a pour but l'élimination des micro-organismes des eaux traitées: germes pathogènes dans le cas de la désinfection des effluents de stations d'épuration des eaux usées, organismes susceptibles de se fixer et de se développer sur les parois des circuits dans le cas du traitement des eaux industrielles des usines implantées en bord de mer. Cette activité biocide doit se limiter aux seuls organismes visés et ne pas entraîner la présence dans les eaux d'oxydants résiduels ou de composés rémanents, nocifs pour la faune et la flore présentes dans la zone de rejets.

Pour réduire l'encrassement biologique, la chloration des eaux de mer est généralement réalisée, avec typiquement des doses appliquées de $0,5 \pm 1,5 \text{ mg l}^{-1}$ (exprimé en Cl_2) et une concentration résiduelle d'oxydant de $0,1 \pm 0,2 \text{ mg. l}^{-1}$ dans les eaux de refroidissement (la réduction est provoquée par la demande en oxydant de l'eau de mer). L'oxydant est soit produit sur place par électrolyse de l'eau de mer (produit à l'aide d'un électrolyseur industriel) soit introduit par injection d'une solution d'hypochlorite. Le produit de l'électrolyseur industriel contient typiquement 1 g.l^{-1} de chlore total, ce produit est utilisé, non dilué, immédiatement en aval de la prise dans le flux d'eau de refroidissement.

Cette synthèse présente les conclusions les plus importantes concernant le milieu marin, en se fondant sur une abondante littérature couvrant les différents aspects de la chloration de l'eau, sa chimie et son impact sur l'environnement. Ces études montrent que le traitement de l'eau industrielle semble représenter l'une des principales sources de résidus chlorés dans les eaux côtières. En outre, ces cas particuliers illustrent bien les différents aspects de la chimie du chlore dans les eaux traitées et dans le milieu récepteur et les effets biologiques de ces effluents chlorés.

1.2 Objectif

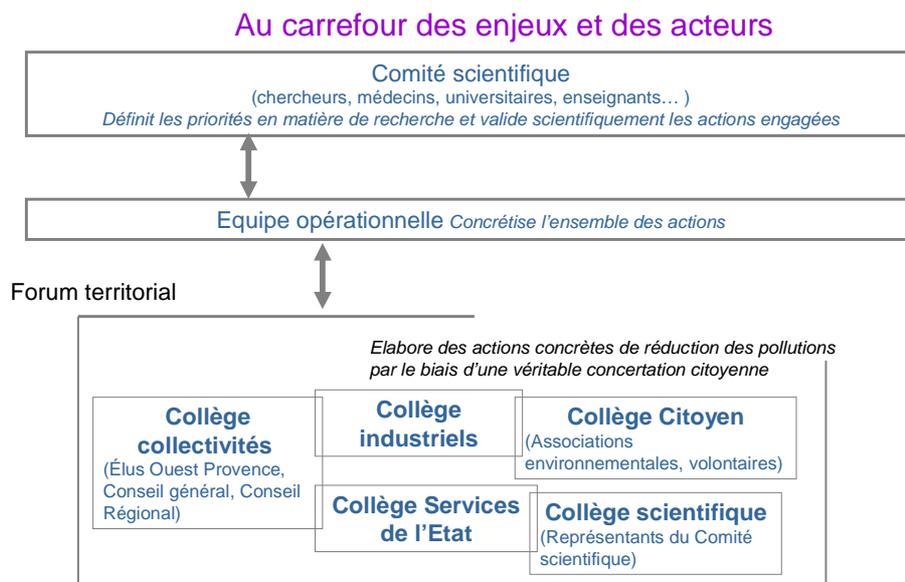
Dans ce contexte précis, L'institut Écocitoyen pour la connaissance des pollutions s'est donné l'objectif de mettre en commun les connaissances concernant l'impact du procédé de chloration sur le milieu du Golfe de Fos. Il a été proposé un stage avec l'objectif suivant "*Caractérisation*

du risque – pour le milieu marin – associé à l’électro-chloration des eaux marines à des fins industrielles – Application au Golfe de Fos”

1.3 L’institut Écocitoyen pour la connaissance des pollutions

Implanté sur le territoire intercommunal de Ouest Provence, en plein cœur de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer, l’Institut participe d’une mutation profonde des relations entre populations, industriels, élus et services de l’Etat.

Pour la première fois en France et en Europe, une structure d’échanges, d’actions et de concertation autour des risques environnementaux et sanitaires, associe d’une part un comité scientifique, composé de chercheurs, d’universitaires, de médecins et d’experts, et d’autre part un groupe de volontaires citoyens pour l’information et l’observation environnementale.



L’institut est avant tout un centre de savoirs et de connaissances : connaissance de l’environnement, des pollutions, de leurs impacts écologiques et sanitaires.

1.4 Démarche

J’ai effectué une recherche en ligne de toutes les bases de données susceptibles d’être pertinentes, en intégrant la « littérature grise » (documents gouvernementaux, actes de la Conférence, grands rapports techniques, etc..). Je me suis particulièrement concentré sur les effets des eaux chlorés et

des sous-produits de chloration (SPC) et leur influence sur les larves/jeunes poissons et invertébrés ou d'importance récréative et commerciale (décapodes, crevettes, crabes...) associée. Cette recherche concerne les seules références liées aux effets de la chloration, des sous-produits de chloration ou des rejets d'eau chlorée qui en résultent sur les espèces touchées ou la composition chimique du milieu marin récepteur et des environnements estuariens sélectionnés. La stratégie de recherche inclut la préparation de mots-clés initiaux et la liste de base de données. Par la suite, j'ai développé une méthodologie de prélèvement d'échantillons et de mesure des espèces chlorées permettant de tracer une pollution due à ce type d'émission et d'en caractériser le risque pour le milieu marin. Enfin, j'ai appliqué mon travail au Golfe de Fos en organisant une campagne de prélèvements (nombre de points de prélèvement, profondeur, profil nécessaire...)

2 Substances générées par chloration de l'eau de mer

2.1 Aspects généraux de la chloration.

La grande capacité oxydante du chlore qui explique son activité biocide est également responsable de sa très forte réactivité avec des constituants de l'eau. Les réactions chimiques potentielles du chlore dans l'eau sont variées et complexes, en fonction des caractéristiques de l'eau et de la dose de chlore. (Jolley et Carpenter.,1983) ont examiné attentivement la diversité de la chimie du chlore dans les eaux. Concernant les réactions chimiques de chloration, l'intérêt environnemental diffère selon les caractéristiques précises de l'eau traitée (i.e. refroidissement de l'eau de mer, eaux usées, les eaux industrielles) et par la suite ces déchets chlorés sont libérés dans les eaux côtières, marins ou estuariens.

En dépit de sa complexité, la chimie du chlore peut être présentée très simplement en considérant uniquement quelques réactions principales, comme illustré sur la figure 1.

Le premier groupe comprend les réactions du chlore et chlore actif combinés. Ajouté à l'eau comme un oxydant libre, le chlore réagit rapidement avec tous composés organiques ou inorganiques réductibles. Pendant ces réactions, la capacité oxydative est perdue et le chlore ajouté se transforme en chlorure, la forme non toxique et non réactive du chlore. Lorsque l'ammoniac est présent, le chlore combiné est formé très rapidement. La nature de chloramines, mono-, di - ou trichloramines dépend du pH et de la concentration en chlore et du rapport molaire $Cl/[NH_4^+]$ du chlore introduit à l'azote ammoniacal présent initialement. De même, les

amines organiques réagissent avec le chlore libre pour produire des chloramines organiques. Toutes ces chloramines sont des agents oxydants et efficaces dans la désinfection de l'eau. Dans l'eau salée, le bromure est instantanément oxydé en brome, ce qui donne lieu à des bromamines.

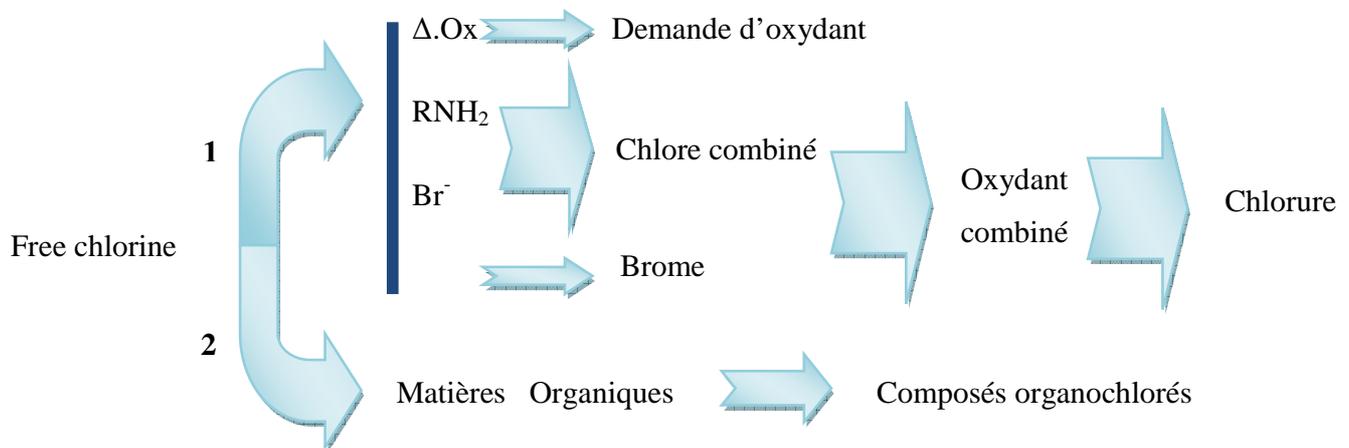


Figure 1 Principales réactions chimiques de chloration de l'eau

Dans ce premier groupe de réactions, un nombre limité d'espèces chimiques est rencontré, leurs concentrations sont de l'ordre du milligramme par litre. Ces espèces disparaissent rapidement et sont responsables de l'efficacité de la désinfection ainsi que de la toxicité envers les organismes non ciblés. Au cours de ces réactions, la capacité oxydante est perdue ou transformée d'une entité chimique à l'autre, jusqu'à la disparition de la toxicité.

Toutefois, ce dernier groupe de réactions entraîne la formation de dérivés organochlorés d'une grande importance environnementale. Pendant ces réactions, les produits finis peuvent être très nombreux et leurs concentrations sont de l'ordre du microgramme par litre. Les dangers associés à ces sous-produits de chloration sont liés aux risques sublétaux et de longue persistance dans l'environnement.

2.2 La situation actuelle de l'eau du Golfe de Fos

Cette partie présente les données actuelles du Golfe de Fos, qui est principalement concerné par la formation de sous-produits de chloration de l'eau de mer.



Figure 2 La carte du Golfe de Fos

2.2.1 Climatologie

Le climat de la zone d'étude est de type méditerranéen avec :

- Des étés chauds et secs,
- Des automnes humides
- Des hivers doux durant lesquels les vents sont parfois violents.

Les spécificités du site sont l'absence de relief au débouché du couloir rhodanien, l'influence forte de la mer et la présence de nombreux plans d'eau (Camargue, Etang de Berre...).

2.2.2 Température

(source : meteo france – station d'istres)

Température de l'air

Entre 1981 et 2000, la température annuelle moyenne de l'air a été de 15,5 °C. Le mois de janvier est le plus froid (minimum moyen : 2.6°C) et les mois de juillet-août les plus chauds

(maximum moyen 30 °C). Les valeurs extrêmes sur cette période de 19 ans sont – 11 °C en janvier et 39,4 °C en août.

Température de l'eau

La température de l'eau est directement liée à la température de l'air et aux caractéristiques des vents sur la zone (effet notable du Mistral sur les caractéristiques thermiques de l'eau). Dans le port de Fos, la température des eaux (fond et surface) suit un cycle annuel avec un maximum en août et un minimum en janvier (source : suivis REPOM dans la darse Sud du port entre 1992 et 2000). L'amplitude annuelle est importante et est plus marquée au niveau de la surface (11,1°C en moyenne) qu'au niveau du fond (7,9°C en moyenne).

2.2.3 Fluctuation du niveau marin

Toutes les cotes de nivellement sont exprimées en Cote Marine (C.M.). A Fos-sur-Mer, le zéro hydrographique (ou zéro CM) est situé à 0.33 mètres au-dessous du zéro NGF (nivellement général de la France)

Marée astronomique à Fos-sur-Mer

La marée est de type semi-diurne (2 pleines mers par jour). Les hauteurs des pleines mers et des basses mers consécutives sont très différentes.

A Fos-sur-Mer, le marnage, en vive-eau exceptionnelle, est d'environ 0,34 m de marnage (entre 0,27 m et +0,61 m CM). Le niveau moyen du plan d'eau est estimé à +0,41 m CM (source : SHOM).

Surcotes-décotes météorologiques

Le niveau de la mer subit, à cause des phénomènes atmosphériques, des surélévations et abaissements assez brusques, d'amplitudes plus importantes que la marée astronomique :

- La surcote peut atteindre 1.5m lorsque les conditions de vents marins et de basses pressions atmosphériques s'associent ;
- La décote peut atteindre 0.3m lorsque les tempêtes de Mistral et les hautes pressions (anticyclone) s'associent.

Le tableau ci-après présente les niveaux d'eau pouvant être atteint dans la région de Marseille-Fos (source : SHOM).

Tableau 1 Niveaux d'eau maximal selon la période de retour

Période de retour (an)	Niveau d'eau (m CM)
1	1,16
5	1,28
10	1,36
20	1,40
50	1,52
100	1,54

Remarque : Le niveau bas extrême est évalué = $-0,10$ m CM pour des conditions de mistral exceptionnelles cumulées à une marée basse de vive eau.

2.2.4 Qualité des eaux

Facteurs influençant la qualité des eaux du golfe

La qualité des eaux du Golfe de Fos est influencée par les apports provenant du Grand Rhône, des canaux et des usages industriels :

- **Influence du Grand Rhône**

Les courants générés par le débouché du fleuve (débit moyen mensuel à Beaucaire : 1700m³/s, entre 1987-1997, *source* : BRL) entraînent en permanence la dispersion des alluvions les plus fins et des polluants apportés par le Rhône dans le golfe de Fos. Un suivi bimensuel de la qualité des apports rhodaniens a été réalisé par le CNRS sur la période 1997 / 2000 (Programme National d'Océanographie Côtière). Les apports annuels sont estimés à 123,000 tonnes pour le nitrate et 8,000 tonnes pour le phosphate. Le panache rhodanien s'étend dans le Golfe de Fos préférentiellement par vent de Sud / Sud- Est. Il concerne prioritairement les eaux superficielles dans le Golfe, mais peut affecter les darses du port sur toute la colonne d'eau lors d'évènements pluvieux dépressionnaires importants avec un vent marin violent.

- **Influence des canaux**

Les apports d'eau douce des canaux sont quasi-permanents et sont à l'origine :

- ✓ D'une dessalure permanente des eaux superficielles pouvant impacter le comportement du panache réchauffé de l'eau rejetée ;
- ✓ De caractéristiques polytrophes des eaux et d'apports de sels nutritifs (profil hydrochimique mixte urbain/agricole).

Chenal de Caronte et de l'étang de Berre

L'étang de Berre collecte les eaux de la Durance (via la centrale hydro-électrique de Saint-Chamas), des principaux affluents (Touloubre, Arc), les rejets industriels du complexe de Berre et les rejets urbains. Ces eaux communiquent avec le golfe de Fos par le chenal de Caronte. Les eaux de l'étang de Berre sont connues pour leurs blooms phytoplanctoniques, signe d'une eutrophisation du milieu (pollutions azotées et phosphorées importantes).

Canal d'Arles à Fos

Les eaux du canal qui relie le Grand Rhône (en aval d'Arles) au Golfe de Fos sont utilisées à des fins industrielles. Le débit moyen est estimé à 8.5 m³/s (GERIM 2001). Les principaux apports sont des matières en suspension (estimé à 22,000 kg/j), du phosphore (estimé à 440 kg/j) et de l'azote total (estimé à 1,500kg/j).

Canal de Fos à Port-de-Bouc

Le canal de Fos à Port-de-Bouc relie la darse *Sud* du port au chenal de Caronte. Il est particulièrement soumis à l'influence des eaux du port de Fos, de l'étang de Berre et des rejets directs compris dans cette section (station d'épuration de l'agglomération de Fos-sur-Mer, rejets industriels du complexe sidérurgique d'ARCELOR MITTAL et de la raffinerie ESSO...). Le débit moyen du canal de Fos à Port-de-Bouc est estimé à 5.4 m³/s (GERIM 2001). Les principaux apports (période 1996-1998) sont des matières en suspension (estimées à 1700 kg/j), du phosphore total (estimé à 200 kg/j) et d'azote total (estimé à 230 kg/j).

- **Usages industriels**

Les usages industriels ont également une influence sur la qualité des eaux du Golfe. Les principaux rejets industriels de la zone d'étude proviennent de:

Tableau 2 Principaux rejets industriels du port du Grand Port Maritime de Fos-sur-Mer

Nom	Localisation du rejet	Débit (m ³ /h)	ΔT entre la prise et le rejet d'eau	Divers caractéristiques
ARCELOR MITTAL	Darse Sud	29,000	+ 7.5°C	Utilisation de l'eau pour refroidir les outils ou les produits intervenant dans la fabrication du charbon. Le rejet principal apporte environ 192 kg/j de matières en suspension, 7 kg/j de phosphore total et 280 kg/j d'azote ammoniacal (source : GERIM).
Terminal méthanier du	Darse 2 (L.Betous)	15,300	- 6°C	Utilisation de l'eau pour la transformation du gaz liquide

TONKIN				
CYCOFOS	Darse 2 (L.Betous)	43,000 et 56,000	+ 6.5°C	Utilisation de l'eau pour le refroidissement de la centrale électrique (480 MW)
Terminal méthanier de CAVAOU	Golfe de Fos	30,000	- 4.5°C	Utilisation de l'eau pour la transformation du gaz liquide
ELECTRABEL	Darse 2 (L.Betous)	89,300	+ 6°C	Utilisation de l'eau pour le refroidissement de la centrale électrique

Les localisations principales des usines autour le Golfe de Fos sont présentées sur la figue 3

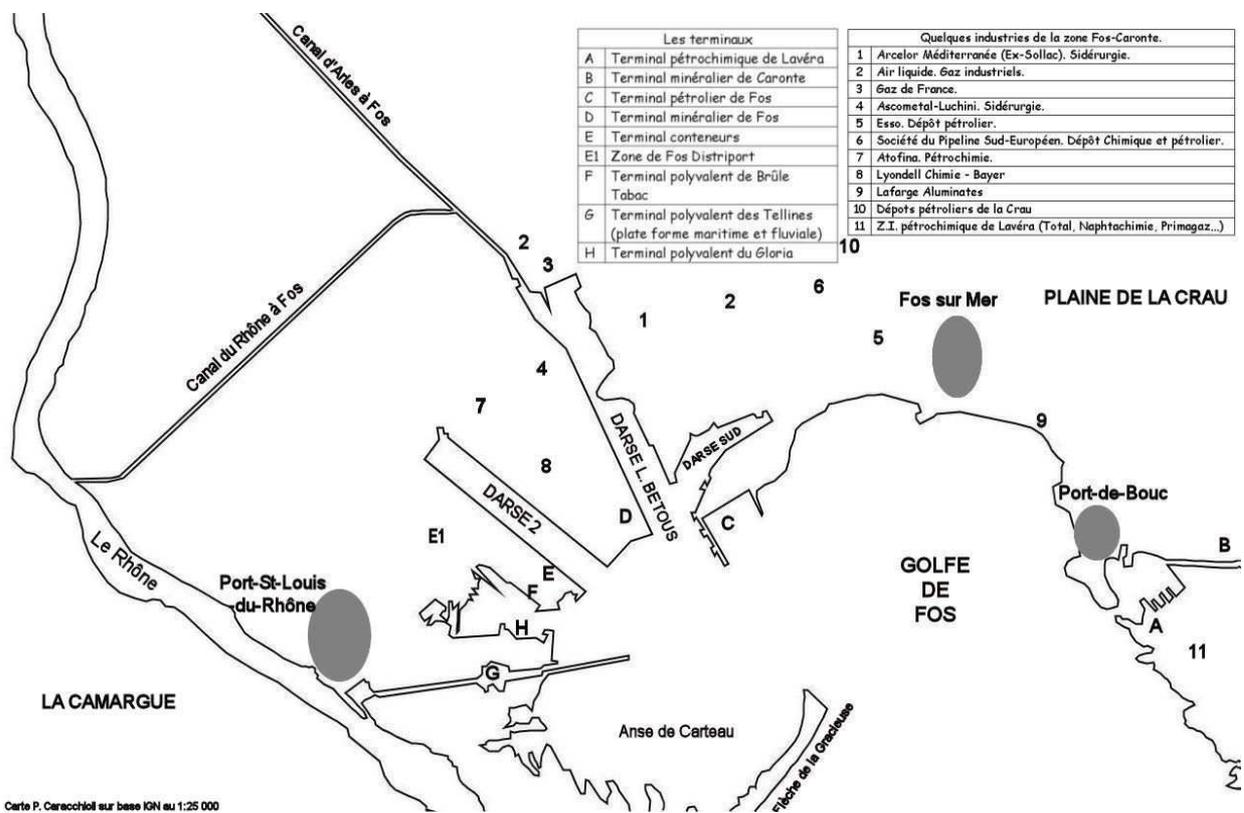


Figure 3 Locations des usines autour le Golfe de Fos

La station industrielle de pompage du Grand Port Maritime de Marseille, située au niveau de la confluence entre le canal du Vigueirat et du canal du Rhône à Fos, diminue les apports telluriques dans la darse 1 en période d'étiage.

Salinité

La salinité des eaux du Golfe de Fos présente de fortes variations au cours du temps. Elle est généralement comprise entre 30 ups et 39 ups (ups : unité pratique de salinité équivalent à un g/kg). Les minimums mesurés sont d'environ 26-27ups. Ces variations de salinité sont créées par l'incidence des apports d'eaux douces ou saumâtres d'origine tellurique (influence des canaux) ou océanique (envahissement de l'ensemble des bassins par les eaux rhodaniennes par vent de Sud-Est). Ceci se traduit par une grande instabilité temporelle de la salinité superficielle avec des variations très importantes (13 ups).

2.3 Procédé de chloration de l'eau de mer

La chloration d'eau de mer diffère grandement de la chloration d'eau douce en raison de la présence de bromure dans l'eau de mer (65 mg/l pour une salinité de 35‰) (cf. figure 4. le schéma des principales réactions). D'après (Morris et Riley.,1966), le ratio de bromure/chlorure reste constant dans l'eau et est égal à 0.003473. Le chlore résiduel libre ne peut exister dans l'eau de mer, car il participe à l'oxydation du bromure en brome. À l'aide de diverses méthodes colorimétriques spécifiques, plusieurs auteurs ont démontré l'absence de chlore libre (Fiquet.1978) et la formation de brome dans l'eau de mer chlorée (Eppley et al., 1976 ; Wong et Davidson.,1977 ; Péron.,1980 a,b; Péron et Courtot-Coupez., 1978). Dans le cas de la chloration en concentration faible, lorsque les ajouts de chlore restent en deçà de la concentration de bromure (67 mg l^{-1} ou 0,8 mM dans l'eau de mer 35‰) l'oxydation de bromure se passe en moins de dix secondes à pH 8 (Sugam et Helz., 1977). En raison d'une hydrolyse rapide du brome, l'acide hypobromeux (HOBr) et son homologue ionique (OBr^-) sont les espèces actives dans l'eau. Dans les conditions habituelles pour l'eau de mer (pH entre 7,8 et 8.2) la forme non dissociée prédomine avec une réactivité et une activité biocide plus élevée. Dans l'eau de mer chlorée, le brome et les autres oxydants disparaissent très rapidement. Il a été démontré que, dans l'eau de mer, la dégradation des oxydants se produit en deux phases distinctes : la première est très rapide et la deuxième est suivie par une perte continue à un taux réduit (Eppley et al., 1976 ; Wong et Davidson., 1977 ; Hostgaard - Jensen et al., 1977; Goldman et al., 1979). La cinétique de la dégradation des oxydants dans l'eau de mer est difficile à obtenir avec précision. Des substances organiques d'origine naturelle contribuent à la majeure partie de la consommation des oxydants. À l'aide de chlore radio-marqué, (Jolley.,1975) a établi qu'un faible pourcentage du chlore total ajouté a été récupéré parmi les sous-produits finaux de chloration. Selon (Dotson et Helz.,1985) le carbone organique est le seul élément qui rend compte de la plupart de la

dégradation des oxydants avec production de 0,2 à 0,4 mol CO₂ par mol de chlore. Les principales réactions sont présentées sur la Figure 4

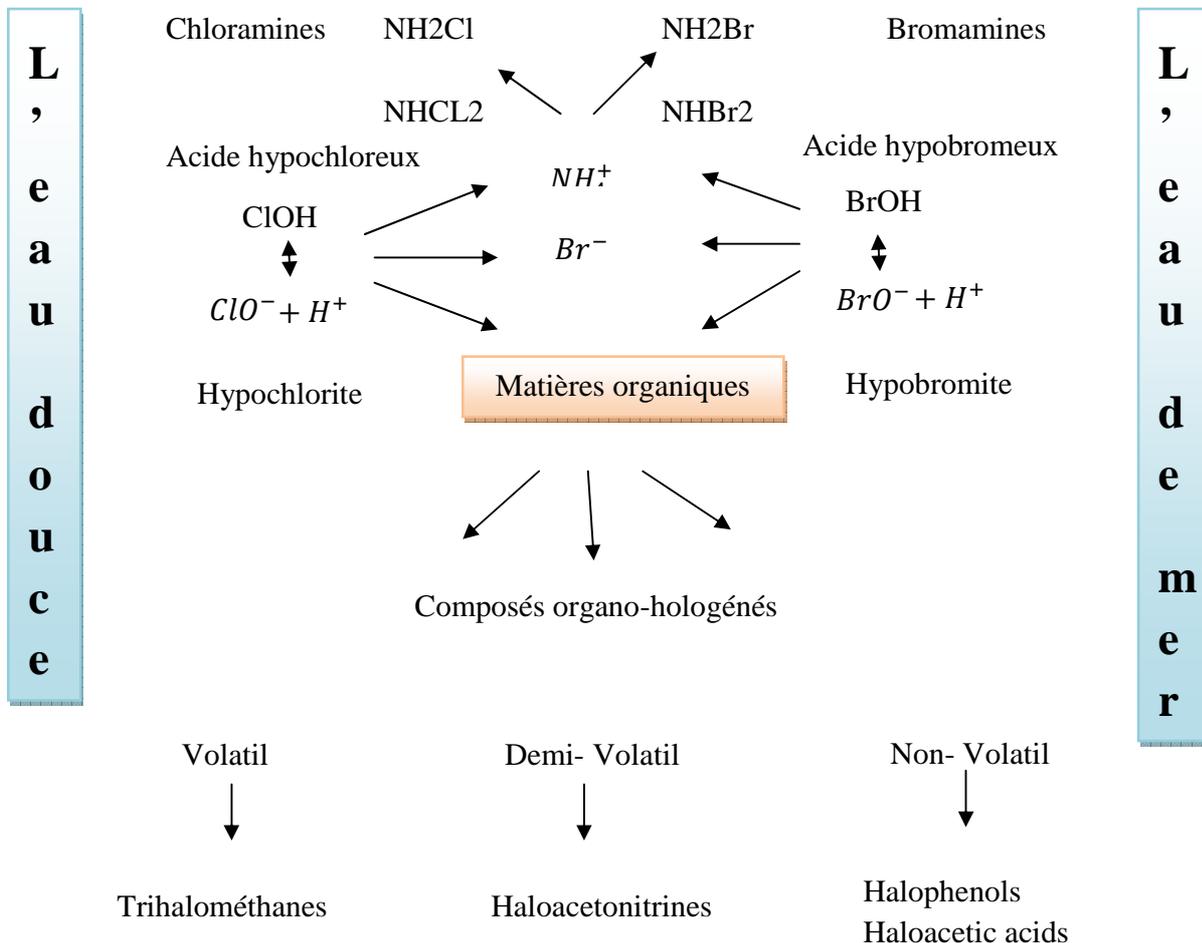


Figure 4 Schéma des principales réactions se produisant lors de la chloration des eaux.

Dans l'eau de mer littorale, les concentrations en ammoniac sont généralement inférieures de quelques $\mu\text{mol/l}$, généralement $2 \mu\text{mol/l}$ ou inférieur, et par conséquent, le brome se présente sous la forme d'acide hypobromeux. Lorsque l'ammoniac augmente, les bromamines peuvent être formées. À l'aide de données thermodynamiques de (Johnson et Overby.,1971), (Sugam et Helz.,1977) ont calculé que la chloration à 1 mg.l^{-1} de l'eau de mer contenant de l'ammoniac à $0,55 \mu\text{mol/l}$ produirait des tribromamines. Des études plus récentes (Abarou., 1982 ; Bousher et al.,1989) ont montré que, avec des concentrations plus élevées d'ammoniac, l'équilibre complexe entre le chlore, le brome et l'ammoniac est déplacé vers la formation de monochloramine. Selon (Johnson.,1977), à pH 8.1, l'ammoniac et le brome réagiraient avec le chlore à des taux

comparables. Dans les eaux estuariennes, des situations intermédiaires peuvent survenir, avec une concentration en bromure plus faible et une concentration en ammoniac plus élevée (en raison de la pollution urbaine). La formation de monochloramines est donc plus probable qu'en eaux marines (Bousher et al., 1989). Les monochloramines, espèces plus persistantes parmi les différents produits de l'oxydation du chlore, peuvent se trouver dans des conditions de pH inférieur ou lors de l'augmentation des concentrations d'ammoniac. Dans la plupart des cas, les bromamines sont les seules formes combinées et tri- et dibromamines sont les principales espèces. Ces bromamines ont un grand pouvoir oxydant et se comportent de la même façon que le brome libre. Les bromamines disparaissent rapidement et des bromamines organiques sont rapidement formés. La concentration en acide hypobromeux est inversement fonction de la concentration en bromures et bromates. Selon (Macalady et al., 1977) les bromates sont formés au cours de la chloration de l'eau de mer et cette réaction est accélérée par la lumière du soleil.

2.4 La formation de sous produits durant la chloration de l'eau de mer de refroidissement

Finalement, la majorité de l'oxydant ajoutée à l'eau de refroidissement est utilisée dans la formation de CO_2 . Les SPCs différents sont produits dans la séquence quantitative suivante (exprimée dans le tableau 3)

Tableau 3 L'utilisation de chlore dans l'eau de mer de refroidissement

Réaction	% de TRO consommé
L'oxydation de matières antifouling organiques	50-80
Halogènes organiques non haloformé (THM précurseurs)	1-6
Haloformes	0.5-5
Haloacétonitriles	0-5
Halophénols	0-1

Dans une étude à long terme conduite par EDF (Électricité de France) (Jenner et al., 1997) sur trois centrales nucléaires côtières, le chloroforme a été parfois détecté. Il n'y avait pas de corrélation entre la dose de chlore et la concentration de bromoforme, et il est supposé que l'origine du chloroforme est la solution d'hypochlorite ou production naturelle, plutôt que la formation dans l'eau de refroidissement. La formation de SPCs est influencée par la dose de chlore, la qualité de l'eau et les conditions environnementales locales. Les niveaux des SPCs dominants, (bromoforme et dibromoacétonitrile (DBAN)), pour une gamme de centrales avec

des taux différents de dose et aux saisons différentes sont indiqués dans le tableau 4 (Jenner et al.,1997) La formation globale de bromoforme est environ $16 \mu\text{g l}^{-1}$ et environ $1.5 \mu\text{g l}^{-1}$ pour DBAN.

Tableau 4 Bromoforme et DBAN aux points de rejet des centrales

Centrale	Période/jour	No. d'échantillons	Dose (mg l^{-1} en Cl_2)	Bromoforme ($\mu\text{g l}^{-1}$)	DBAN ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Heysham (UK)	11/08/92–15/12/92	5	0.5-1.0	29.20±24.25	3.15±3.59 (4 échantillons)
	12/01/93–07/09/93	4	0.5-1.0	23.00 ± 8.24	2.12 ± 1.08
Dungeness (UK)	03/08/93	1	0.75–1.0	5.75	0.20
Wylfa (UK)	21/09/93	1	0.3–0.4	27.50	0.87
		1		27.00	0.79
Bradwell (UK)	19/10/93	1	0.6–1.0	25.00	0.87
Hartlepool (UK)	17/08/93	1	0.5–1.0	3.50	<0.1
Sizewell (UK)	23/08/93	1	0.6–1.0	14.50	<0.1
Paluel (FR)	14/10/92	1	0.37	3.10	0.10
		1	0.82	9.65	1.05
Penly (FR)	27/05/93–18/08/93	11	0.62 ± 0.10	13.37 ± 4.17	PD
	21/06/94–27/07/94	18	0.50 ± 0.08	15.01 ± 3.22	PD
Gravelines (FR)	13/04/93–18/04/93	3	0.64	6.37 ± 4.62	PD
	03/05/93–25/10/93	26	0.80	18.63 ± 3.70	PD
Maasvlakte (NL)	02/07/92–22/10/92	16	0.8–1.5	11.54 ± 5.40 10 échantillons	0.83 ± 0.56 6 échantillons
	16/05/93–10/08/93	10	0.8–1.5	8.35 ± 12.35 7 échantillons	0.94 ± 1.22 3 échantillons
MOYENNE				16.32 ± 2.10	1.48 ± 0.56

Toutes les données sont des moyennes d'échantillons dédoublés. PD: Pas disponible

2.5 Sous-produits de chloration potentiellement présents sur le Golfe de Fos

2.5.1 Les sous-produits naturels dans l'eau de mer

Il est important de reconnaître que les SPCs, y compris de nombreux de composés bromés, ne sont pas exclusivement d'origine anthropique. Ils peuvent être formés par photocatalyse dans l'atmosphère, mais la source naturelle principale est leur production par les organismes qui les

utilisent dans le cadre de leur mécanisme naturel de défense contre les attaques des micro-organismes et des prédateurs. Les organismes marins et terrestres contiennent des haloperoxydases qui halogènent des composés organiques lors de la présence de chlorure, bromure ou iodure ions (Gribble.,1994). Dans l'eau de mer, du bromoforme, d'autres trihalométhanes et des composés non volatils tels que les bromophénols sont produits par les algues benthiques et planctoniques. Les concentrations habituelles de bromoforme dans l'eau de mer sont présentées dans le tableau 5

Tableau 5 Concentrations moyennes de bromoforme dans la mer du nord et l'atlantique nord (Fogelqvist et krysell., 1991)

Location	Bromoforme (ng.l ⁻¹)	No. d'échantillons
Atlantique nord	1.4 ± 0.85	27
Nord de la mer du nord	2.4 ± 1.4	7
Toute la mer du nord	8.4 ± 7.7	12
La manche	10.1 ± 5.9	16

Peu de concentrations plus élevées étaient rapportées par d'autres études. La concentration de bromoforme atteint 50 ng.l⁻¹ au cours du mois de février 1989 dans la partie sud de la mer du nord (Nightingale et al., 1991). De tels niveaux relativement élevés de bromoforme provenant des sources naturelles étaient également mesurés dans la Manche : par exemple, 82.4 ng.l⁻¹ dans un site non pollué (Connan et al., 1996). Les concentrations maximales dans la zone côtière sont trouvées à proximité immédiates de la couche d'algues macroscopiques. Au Great Cumbrae dans le Firth of Clyde, (Nightingale et al., 1995) des mesures de bromoforme vont de 170 à 460 ng l⁻¹, la proximité relative des centrales de production d'électricité de Hunterston pouvait influencer sur ce résultat. La production naturelle de bromoforme sur la côte de Bretagne en France provient des algues benthiques brunes, et a été estimée à 371 tonnes par an.

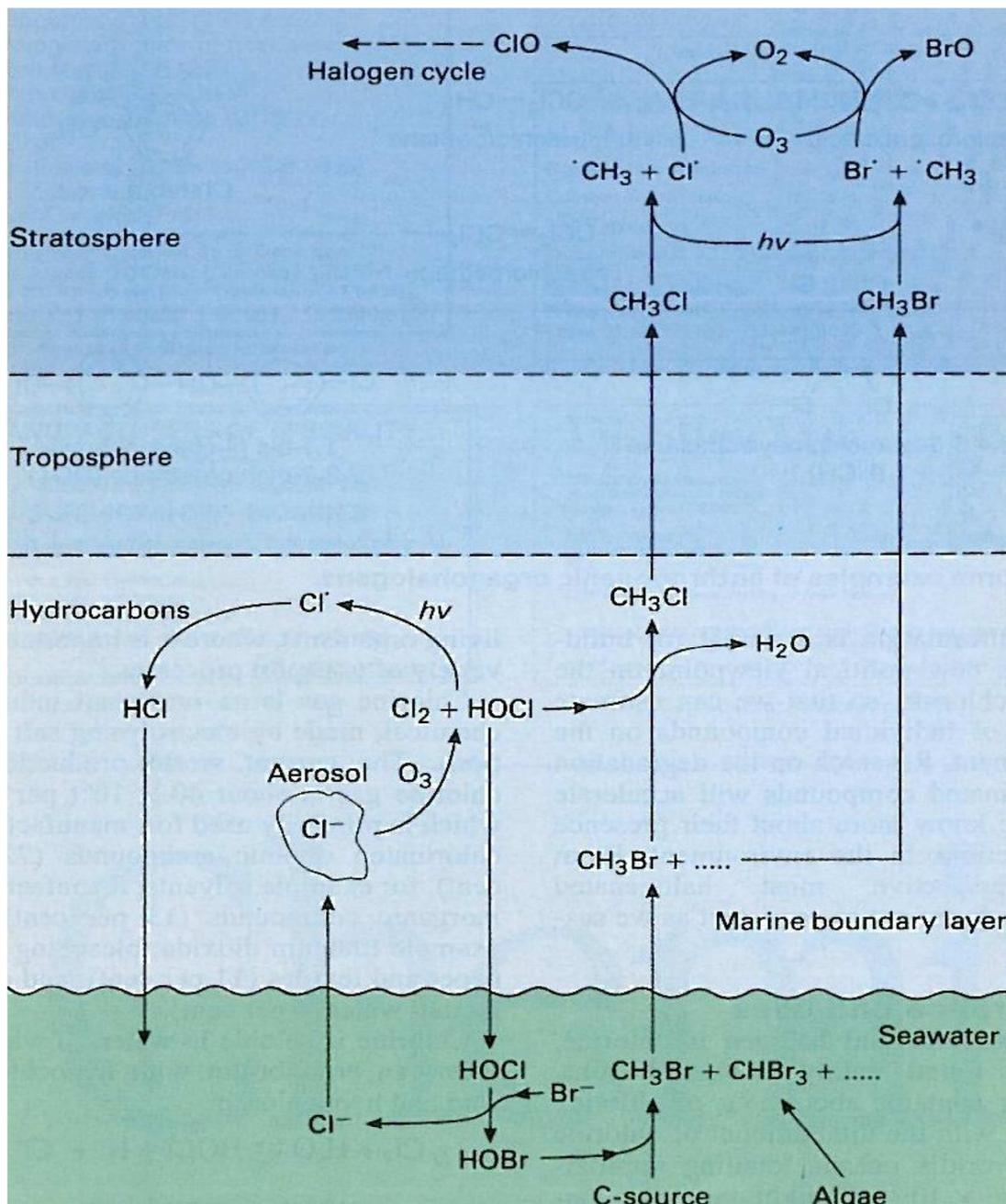


Figure 5 Halogen cycle in the marine environment (Hoekstra and De Leer.,1995)

2.5.2 les sous produits de chloration de l'eau de mer

Il y a cinq principaux rejets industriels qui représentent plus de 6 millions de m^3/jour de cumuls de rejets aqueux chlorés dans le Golfe de Fos. Des études (Orvos et al., 1986 ; Abarnou et Miossec.1992), ont montré que le réactif chlore est ajouté à l'eau de refroidissement de façon continue à une concentration d'environ 1 mg.l^{-1} , ou de façon intermittente (allant de 30 min à

2h en périodes régulières ou irrégulières quotidiens, hebdomadaires, mensuels ou saisonnières) à des concentrations jusqu'à 3 mg.l^{-1} afin de maintenir un niveau d'espèces de chlore réactif minimal de $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ dans le système. A son tour, l'eau de refroidissement en sortie présente des concentrations en chlore continues, ou discontinues à une fréquence de deux ou trois fois par jour et dans la plupart des cas après un temps de demande de chlore total inférieur à 2 h (Orvos et al., 1986 ; Meyer et al., 1995). Le niveau d'espèces réactives de chlore à l'exutoire est généralement inférieur à $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$, mais peut être aussi élevée que 3 mg.l^{-1} (gouvernement du Canada, 1993 ; Meyer et al., 1995). Concernant le mélange avec les eaux réceptrices, les conditions propres au site permettront de déterminer la concentration finale, la composition et la persistance. Il y a environ 2,5 t par jour d'espèces réactives de chlore rejetées sur le milieu marin. Avec des conditions actuelles du milieu, comme une salinité généralement comprise entre 30 et 39 ups (environ 65 mg/l de bromures), et une haute concentration en ammonium (en raison d'apports des canaux), ces espèces réactives de chlore sont susceptibles de se comporter comme des oxydants tels que le brome libre, les bromamines et la monochloramine.

Monochloramine

L'importance environnementale de la chloration des eaux industrielles est associée au sort de la monochloramine dans les eaux réceptrices. Selon (Trofe et al., 1980) dans les eaux estuariennes, la demi-vie de la monochloramine varie entre 10 h et 25 h, une décroissance plus rapide étant observée à salinité plus élevée. Les bromes, libres ou composés, disparaissent rapidement dans l'eau de mer, ces espèces sont instantanément consommées par la demande en oxydants de l'eau de mer. Ces espèces réactives peuvent aussi oxyder la matière organique dissoute dans l'eau de mer et donner des produits d'addition ou de substitution comme les trihalométhanes, les haloacétonitriles, les acides haloacétiques, et les halophénols.

Trihalométhanes (THM)

Dore et Coll.,1978 et De Laat et Coll.,1982 ont identifié les methylketones, les β -dicétones et les polyhydroxybenzenes parmi les composés organiques menant à la réaction haloforme. Ces constituants, précurseurs d'haloformes, forment la base des composés de type humiques et sont toujours naturellement présents dans l'eau et expliquent ainsi l'établissement de formation de THM au cours de la chloration de l'eau.

Acides acétiques halogénés (HAA)

Les acides acétiques halogénés (HAA) sont d'importants types de sous-produits de désinfection chlorée. Ils ne sont pas seulement formés par la réaction de TRO avec des composés organiques, mais aussi par l'hydrolyse des haloacétonitriles. Ce ne sont pas des composés volatils et peuvent se trouver dans l'eau dans des concentrations plus élevées que les trihalométhanés (THM).

Haloacétonitriles (HAN):

HANs (principalement le dibromoacétonitrile) et phénols halogénés ont été décelés dans les eaux de mer traitées au chlore (Bean et al., 1983; Benanou et al., 1999; Dore., 1989; Grove et al., 1985; Jenner et al., 1997; Oliver., 1983; Peters et al., 1990; Peters et al., 1994; Wu et Chadik, 1998). Les HANs sont formés par oxydation d'acides aminés et des liaisons azotées faibles dans les chaînes de protéines (Dore., 1989). Ils sont semi-volatils.

Phénols halogénés

Les halophénols sont potentiellement instables dans les panaches de l'eau de mer. Les matières humiques sont cassées par le chlore devenant dihydroxyphénols qui sont ensuite halogénés. En la présence de TRO, les phénols halogénés sont davantage oxydés en quinones (Les quinones constituent une série de diènes plutôt que des composés aromatiques comportant un noyau de benzène sur lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux oxygènes formant deux liaisons carbonyles (dicétones éthyléniques conjuguées cycliques)) qui seront ensuite clivés en CO₂ et haloformes. Ils sont non-volatils.

3 Identification des risques et développement d'une méthodologie de prélèvement d'échantillons associés aux sous-produits de chloration sur le milieu marin

3.1 Description des polluants

Selon la partie 2.5, parmi le grand nombre d'espèces chimiques bromées et chlorées qui peuvent être formées lors de la chloration de l'eau de mer, les quatre groupes principaux en termes de quantité et de la fréquence de détection sont:

 Trihalométhanés

 Acides acétiques halogénés

✚ Haloacétonitriles

✚ Phénols halogénés

3.1.1 La présence et la distribution des SPCs

Durant les années 1990 la production de SPCs et la comparaison de la gamme des composés produits par la chloration de l'eau de mer, ont été examinées dans plusieurs études des centrales en France, aux Pays Bas et au Royaume-Uni (Jenne et al., 1997). L'étude clé (Allonier et al., 1999) a été entreprise par EDF (Électricité de France). EDF a effectué des études à proximité des centrales de Gravelines, Paluel et Penly. (Allonier et al., 1999) montre que les niveaux de chloration étaient toujours sur le point de rupture (concentration nécessaire pour oxyder la totalité des organismes dans l'eau). En conséquence, le chlore résiduel devrait être présent qui, par oxydation du bromure, conduit à l'acide hypobromeux formé dans tous les échantillons chlorés.

Tableau 6 Les concentrations moyennes des principaux composés mesurés dans les effluents chlorés des trois centrales françaises

Centrales	Chlore mg l ⁻¹	Bromoforme µg l ⁻¹	Dibromo acétonitrile µg l ⁻¹	Tribromo phénol µg l ⁻¹	Dibromo acétique acide µg l ⁻¹
Gravelines	0.77±0.12	26.75±5.88	3.61±1.11	0.37±0.05	9.50±1.96
Penly	0.55±0.13	7.37±1.66	0.94±0.84	0.10±0.04	9.52±2.29
Paluel	0.20±0.02	26.80±5.62	2.83±0.74	0.14±0.05	10.19±3.95

Il est apparu que le principal composé formé, quelle que soit la centrale et l'échantillon, était le bromoforme, avec des concentrations autour de 20 µg.l⁻¹ (cf. tableau 6). C'est en accord avec les analyses précédentes des effluents chlorés des centrales côtières européennes (Jenner et al., 1997). D'autres THMs pouvaient être quantifiés dans les échantillons, mais ils sont restés à des concentrations beaucoup plus faibles que le bromoforme, comme illustré à la figure 6. De toute façon, la prédominance de bromoforme ainsi que la présence d'autres THMs bromés (notamment dibromochlorométhane) donnent la preuve de la formation de l'acide hypobromeux, et ses réactions ultérieures comme un agent de substitution.

A part les THMs, d'autres composés organo-halogénés ont été détectés dans les effluents chlorés. Les HANs ont été trouvés à des concentrations traces dans les échantillons, avec des

niveaux plus élevés en mai et juin. Les concentrations les plus élevées (inférieure à $5 \mu\text{g l}^{-1}$ présentée dans tableau 6) ont été trouvées pour le dibromoacétonitrile, comme déjà observé (Jenner et al., 1997), l'autre composé souvent détecté était trichloracétonitrile. Le 2,4,6 tribromophénol était le seul halophénol détecté dans les effluents chlorés, avec des concentrations moyennes entre 0.10 et $0.37 \mu\text{g l}^{-1}$ (dépendant des centrales). Ce composé était également le halophénol prédominant trouvé dans les effluents chlorés des autres centrales, à des niveaux similaires (Bean et al., 1983 ; Jenner et al., 1997). De plus, divers acides haloacétiques étaient identifiés dans les effluents chlorés : acide dibromo-acétique, acide dichlorobromo-acétique et acide dichloro-acétique. Le premier a été le principal composé, avec des concentrations jusqu'à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ en juin (cf. tableau 6). En accord avec les résultats des précédents rapports, l'acide dibromo-acétique a été le principal HAA formé dans l'eau naturelle chlorée, alors que des concentrations faibles d'acide tribromo-acétique ont également été observées (Wu et Chadik., 1998).

En résumé, les concentrations ci-dessus des composés halogénés trouvés dans les effluents chlorés sont en accord avec résultats précédents concernant les effluents des deux centrales côtières anglaises qui ont montré que les concentrations moyennes de bromoforme, dibromoacétonitrile et 2,4,6 tribromophénol sont, respectivement, 16.3, 1.48 et $0.22 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour une dose moyenne de chlore de $0.5 \pm 1.5 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Jenner et al., 1997). La distribution des composantes principales rencontrées dans les effluents chlorés de Penly et Gravelines est présentée à la figure 7. Même si le bromoforme restait le principal composé formé dans tous les effluents chlorés, la prédominance des autres composés a varié d'un site à l'autre. En fait, ces variations entre les sites avaient déjà été rapportées (Jenner et al., 1997). De plus, les rendements de production sont différents, par exemple, le rendement de production de bromoforme le plus élevé a été observé à Paluel, tandis que l'acide dibromo-acétique a été produit plus efficacement à Penly. (Allonier et al., 1999) a émis l'hypothèse que ces différences ne pouvaient pas être expliquées par les caractéristiques de l'eau de mer (carbone organique dissous, concentration d'ammonium, concentration en matière organique dissoute). Elles peuvent en revanche être attribuées aux différences dans la structure de la matière organique naturelle dans les échantillons de l'eau de mer d'un site à l'autre. Ce point de vue est en accord avec (Wu et Chadik., 1998).

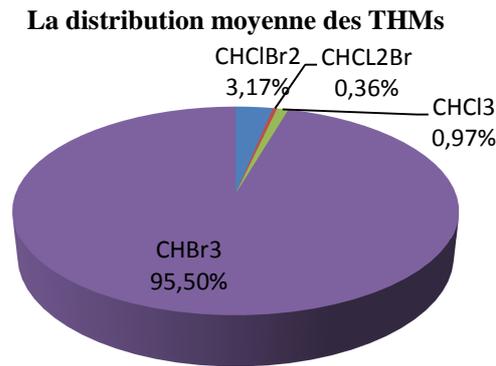
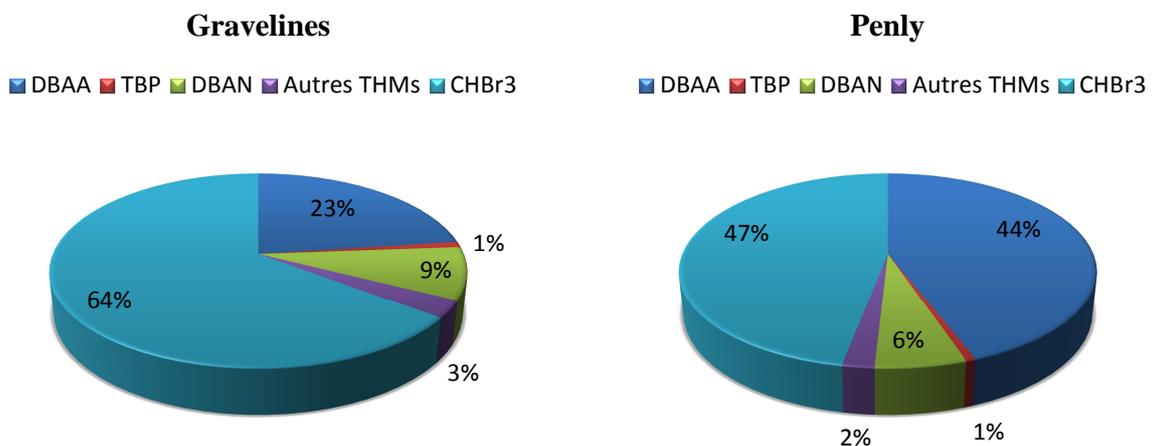


Figure 6 Distribution moyenne des THMs dans des échantillons d'eau chlorée (le niveau de chlore variant entre 0.12 et 1.25 mg l⁻¹)



4 Figure 7 Distribution des composés organohalogénés trouvés dans les échantillons de l'eau chloré de Gravelines et de Penly. DBAN: dibromoacétonitrile; DBAA: acide dibromoacétique; TBP: 2,4,6-tribromophénol.

4.1.1 La dégradation environnementale des SPCs

For THMs like bromoform the main route of loss from the water phase was reported to be through volatilisation, with a recorded volatilisation half-life in a water body 1– 2 m deep of 1–2 days. The reported biodegradation half-lives under aerobic conditions were around 1 month. Adsorption to suspended matter and abiotic degradation (e.g. via hydrolysis) were reported as negligible.

- The half-lives of dihaloacetonitriles such as dibromoacetonitrile (DBAN) were reported as being of the order of several days, dependent on pH, with the primary route being gradual

hydrolysis into dihaloacetic acids. Adsorption to solids was reported as negligible and no information on biodegradation was found.

- Haloacetic acids were reported to not easily evaporate from the water phase since they were completely ionised at ambient pH. Very little information was available on abiotic degradation and biodegradation but a degradation half-life for dibromoacetic acid was stated as 300 days.

- Halophenols were known to be partially ionised at ambient pH values. The volatilisation half-lives of 2,4- dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol were reported as 2 weeks. Halophenols were known to be susceptible to photodegradation and this was understood to be the major fate process, with a half-life of several days. Biodegradation half-lives were reported as being 7 days and the degree of adsorption to solid matter (and bioconcentration) was reported as moderate.

Le bromoforme est persistant dans les eaux naturelles. La dégradation anaérobie est la voie probable de dégradation. Le principal processus pour éliminer le bromoforme de l'eau est la volatilisation. Un modèle simple pour estimer la volatilisation de bromoforme (et autres THMs) de l'eau de mer est présenté par (Helz et Hsu.,1978).

$$C_t = C_0 \times \exp(-k \times t/L)$$

$$La\ demi - vie\ (hrs) = \ln(0.5) \times (L/-k)$$

C_t : la concentration au moment de t ; C₀ : la concentration initiale ; L : la profondeur d'eau en centimètres ; k : le coefficient de transfert en centimètres par heure ; t : le temps en heure.

(Taylor., 2006) donnait les constantes de dégradation et les demi-vies de bromoforme, DBCM, DCBM et DBAN (cf. tableau 7)

Tableau 7 Constantes de dégradation et demi-vies de bromoforme, DBCM, DCBM et DBAN (Taylor., 2006)

		Bromoforme	DBCM	DCBM	DBAN
Perte totale	Le premier ordre constant (hr ⁻¹)	0.027	0.040	0.08	0.05
	Demi-vie (hr)	26	17	9	14
Perte nette de volatilisation	Le premier ordre constant (hr ⁻¹)	0.024	0.031	NI	NI
	Demi-vie (hr)	28	22	NI	NI

NI : Non information.

Selon (Jenner et all., 1997), les mesures des échantillons dans le panache de rejet de la Centrale d'Heysham (Angleterre), montrait l'accord raisonnable entre les concentrations de bromoforme mesurées et celles calculées selon le taux de dilution de l'eau de refroidissement basé sur la température d'eau (ex: utilisant la température comme une traceur classique).

L'équation suivante était obtenue:

$$\text{CHBr}_3 = 12.30 e^{-0.002D}$$

D: la distance depuis l'exutoire en mètres.

Ceci implique que le bromoforme est relativement stable dans l'environnement. On peut s'attendre à un comportement similaire pour plusieurs autres SPC, bien que les halophénols semblent être instables en la présence d'excès de TROs et vont se transformer en haloformes

4.1.2 La toxicité des SPCs sur le poisson et d'autres biotes

L'écotoxicité dépend d'un nombre de facteurs indépendants, y compris l'abondance, la stabilité, la volatilité et leurs propriétés hydrophiles ou lipophiles. L'écotoxicité devrait être divisée entre la toxicité aiguë (ex : Produits oxydants) et la toxicité chronique (ex : Certains SPC).

La bioaccumulation dans les organismes aquatiques et la bioamplification dans les chaînes alimentaires affectent la toxicité chronique et dépendent de la capacité d'une substance organique à s'accumuler dans les graisses. La solubilité dans l'eau et le coefficient de partage eau/octanol (K_{OW}) sont les caractéristiques chimiques de base qui sont le plus appropriées lorsqu'on évalue le potentiel de bioaccumulation (cf. tableau 8)

Tableau 8 les propriétés physico-chimiques associés au processus de bioaccumulation des principaux SPCs

	Demi-vie (jour)	Volatilité	Log K_{OW}	Solubilité d'eau ($g\ l^{-1}$)	Log BCF
Bromoforme	3.5	volatil	2.27–2.67	0.86–5.0	1.48–1.57
DBCM	2.12	volatil	2.23–2.24	2.26–4.4	1.74–1.36
BDCM	1.62	volatil	1.88–2.10	2.9–4.7	1.25–1.47
DBAA	300	non-volatil	1.22	25.7	0.57
DBAN	3.5	demi-volatil	1.06	59.2	0.45
TBP	quelques jours*	non-volatil	3.92–4.02	0.01–0.07	2.69–2.78

Demi-vies au sommet de la colonne d'eau 5 m; Kow : octanol:eau coefficient de répartition eau/octanol; BCF: facteur de bioconcentration (Le « Facteur de bioconcentration » ou (FBC ou BCF en anglais) désigne le rapport entre concentration du composé chimique (métal lourd par exemple) dans l'organisme vivant et celle dans le milieu (eau/air/sol). Ce facteur permet d'établir

la bioaccumulation): basée sur la relation quantitatives structure-activité (RQSA : Une **relation quantitative structure à activité** est le procédé par lequel une **structure chimique** est **corrélée** avec un effet bien déterminé comme l'**activité biologique** ou la **réactivité chimique**. Ainsi par exemple l'activité biologique peut être exprimée de manière quantitative, comme pour la concentration de substance nécessaire pour obtenir une certaine réponse biologique. De plus lorsque les propriétés ou structures physiochimiques sont exprimées par des chiffres, on peut proposer une relation mathématique, ou *relation quantitative structure à activité*, entre les deux. L'expression mathématique obtenue peut alors être utilisée comme moyen prédictif de la réponse biologique pour des structures similaires. La QSAR la plus commune est de la forme : $\text{activité} = f(\text{propriétés physico-chimiques et/ou structurales})$; *: plus vite en présence d'un excès de TRO.

Les composés haloacétiques (DBAA et DBAN) sont hydrosolubles, avec des coefficients de répartition eau/octanol bas. Les THMs sont relativement hydrosolubles et leurs log K_{ow} restent faibles. Pour ces composés, le facteur de bioconcentration devrait être de l'ordre de 2 à 50. TBP semble être plus susceptible de bioaccumulation, mais l'évaluation de RQSA mène à un BCF de 600 seulement. Un facteur de bioconcentration aussi faible que 1.4 dans "les parties comestibles de tous les organismes aquatiques consommés par les Américains" est rapporté pour 2,4,6-TBP (Grove et al., 1985).

Les travaux conduits par (Gibson et al.,1980) ont indiqué un BCF compris entre 1 et 4 à l'exception des crevettes, qui présentaient un $\text{BCF} > 8$ (cf. Tableau 9)

Tableau 9 La bioconcentration de bromoforme après l'exposition des invertébrés marins et poissons pour 28 jours (Gibson et al., 1980)

	Concentration d'eau (mg l^{-1})	Charge corporelle après 28 jours ($\mu\text{g g}^{-1}$ wet wt)	BCF
Mollusques bivalves			
<i>Crassostrea virginica</i>	0.03	0.00	
	0.09	0.0–0.18	0–2
	0.86	0.22–0.48	0.26–0.56
<i>Mercenaria mercenaria</i>	0.03	0.00–0.03	0–1
	0.09	0.23–0.25	2.6–2.8
	0.99	0.09–0.21	0.1–0.21
<i>Prothotaca staminea</i>	2	1.08	0.54
	19	14.25	0.75
Crevette			
<i>Penaeus aztecus</i>	0.03	0.26	8.67
	0.05	0.00	0
	0.29	0.37	1.28
Poisson			
<i>Brevoortia tyrannus</i>	0.03	0.00	0

	0.04	0.15	3.75
	0.21	0.67	3.20

BCF = le facteur de bioconcentration.

Les données de terrain relatives aux moules, au periwinkle et au mulot à la centrale de Gravelines en 1981 a montré un BCF pour le bromoforme compris entre 1 et 3 (tableau 10). Ces résultats sont en accord avec celui de (Gibson et al., 1980) dans le tableau 9

L'épuration du bromoforme des moules était complète deux jour après la cessation de la chloration, confirmant une BCF faible de bromoforme dans les invertébrés marins et les poissons.

Tableau 10 Des mesures de bromoforme dans la chair des mollusques et poissons recueillis au cours de la période de chloration.

Date	La site d'échantillons			
	La sortie du canal		Digue	
	Moules Mytilus edulis ($\mu\text{g kg}^{-1}$ wet wt)	Periwinkle Littorina littorea ($\mu\text{g kg}^{-1}$ wet wt)	Poisson (mulet) Mugil cephalus ($\mu\text{g kg}^{-1}$ wet wt)	Moules Mytilus edulis ($\mu\text{g kg}^{-1}$ wet wt)
23/04/81	19.80			0.00
06/08/01	36.50	41.00		7.50
10/09/81			27.00	
10/09/81			18.00	
10/09/81			30.00	
19/10/81	5.40	6.20		4.50
13/11/81	14.70			
19/11/81	6.50			0.70
20/11/81	1.00			
21/11/81	0.00			
22/11/81	0.00			
Bromoforme in water		15–20 $\mu\text{g l}^{-1}$		4 $\mu\text{g l}^{-1}$
BCF		2–3		1–2

Il y a peu de données sur la toxicité des THMs chez le biote marin. Le tableau 11 résume les données disponibles sur la toxicité aquatique. Les résultats présentés dans le tableau 11 montrent clairement que la toxicité sur 96 heures est trois ordres de grandeur au-dessus des niveaux rencontrés dans les effluents des centrales électriques. Les effets biologiques de l'exposition à long terme du bar commun (*dicentrarchus labrax*) aux SPCs étaient étudiés à l'égard de la chloration de l'eau de refroidissement de la centrale électrique (Jenner et al., 1997; Taylor.,

2006). Les paramètres pris en compte étaient les bioconcentrations de SPCs dans les matières grasses et les muscles, et l'histologie du foie. Les SPCs mesurés étaient THMs, DBAN, DCAN (dichloroacetonitrile) et le total d'organohalogènes (TOX comme Cl kg⁻¹ en gras). La pathologie du foie était effectuée avec la microscopie photonique pour des anomalies, des nécroses et des signes des lésions préneoplastiques. Les poissons élevés commercialement dans l'effluent chloré de la Centrale de Gravelines étaient utilisés comme le groupe exposé. Les poissons comparables élevés dans des fermes sur la côte française et espagnole étaient utilisés comme témoins. Les bars sauvages des sites considérés comme non-contaminés sur la côte Atlantique de l'Espagne et les poissons sauvages provenant du panache de l'eau de refroidissement de la centrale Gravelines étaient utilisés comme référence.

Tableau 11 les données publiées sur la toxicité de THM (CE50: concentration produisant un effet à 50% et CL50: Concentration létale à 50%) aux biotes aquatiques (Allonier., 2000)

Espèces, stage biologique	Composé	Toxicité (mg l ⁻¹)	Référence
<i>Vibrio fisheri</i> Bactérie marine	Chloroforme	5 min CE50 = 2.464	Kaiser & Devillers., 1994
<i>Skeletonema costatum</i> Marine diatom alga	Bromoforme	96-hr CE50 = 11.5–12.3	EPA .,1980
<i>Selenastrum capricornutum</i> Freshwater alga	Bromoforme	96-hr CE50 = 112–116	EPA.,1980
<i>Daphnia magna</i> Freshwater crustacean	Chloroforme	48-hr CL50 = 29	Le Blanc.,1980
	Bromoforme	48-hr CL50 = 46	
	Bromoforme	48-hr CL50 = 46.5	EPA., 1980
<i>Daphnia pulex</i> Freshwater crustacean	Bromoforme	96-hr CL50 = 44	Trabalka et al.,1980
<i>Mysidopsis bahia</i> Marine Mysid shrimp	Bromoforme	96-hr CL50 = 24.4	EPA .,1980
<i>Micropterus salmoides</i> <i>Salmo gairdneri</i> <i>Ictalurus punctatus</i> <i>Lepomis macrochirus</i>	Chloroforme	96-hr CL50= 45–56 96-hr CL50= 15–22 96-hr CL50= 75 96-hr CL50= 13–22	Anderson et Lusty .,1980
<i>Lepomis macrochirus</i> Poisson d'eau douce	Bromoforme	96-hr CL50 = 29	Buccafusco <i>et al.</i> , 1981
<i>Cyprinus carpio</i> Embryo de carpe	Chloroforme	96-hr CL50 = 161	Trabalka <i>et al.</i> ,1980
	BDCM	96-hr CL50 = 119	
	DBCM	96-hr CL50 = 53	
	Bromoforme	96-hr CL50 = 76	
	Chloroforme	96-hr CL50 = 97	Mattice <i>et al.</i> ,1981
	BDCM	96-hr CL50 = 67	
	DBCM	96-hr CL50 = 34	

	Bromoforme	96-hr CL50 = 52	
<i>Cyprinodon variegatus</i> Poisson de mer	Bromoforme	96-hr CL50 = 17.9 Embryo-larval: Chronic value = 6.4	EPA .,1980
<i>Crassostrea virginica</i> Larve d' huître	Bromoforme	24-hr CL50 = 1	Stewart <i>et al.</i> ,1979

Les résultats de cette étude indiquent que l'exposition à long terme aux SPCs n'impose pas un risque éco toxicologique concernant le bar dans l'eau chlorée dans la plage de concentration utilisée à des fins antifouling. Plusieurs études histopathologiques ne montraient aucun signe de dommage sur le tissu hépatique qui pourrait être attribué à l'exposition aux SPCs. Le THM bromoforme était trouvé à des concentrations relativement élevées dans les matières grasses du bar cultivé, jusqu'à 1.7 mg kg^{-1} (BCF de 70 à 160). Le bromoforme a disparu rapidement de la matière grasse après que la chloration ait été arrêtée, avec des concentrations en-dessous du niveau de détection ($<3 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ de matières grasses). Le tissu musculaire ne montrait aucune bioconcentration de bromoforme. Autres SPCs trouvés généralement dans les matières grasses étaient le dibromo- et le dichloro-acetonitrile. Les niveaux de TOX en matières grasses de poisson n'étaient pas corrélés avec l'exposition de SPCs. Au contraire, lorsque les niveaux de la SPC étaient élevés (en été), les niveaux de TOX étaient relativement faibles. Les niveaux chez les poissons sauvages de l'eau non-contaminée étaient comparables à celles de poissons d'eau chlorée. Il peut être conclu que pour le bar de mer, et probablement pour la plupart des espèces de poissons, les taux de survie des poissons quel que soit leur stade de vie, sont comparables dans l'eau chlorée et non chlorée. L'exposition à long terme aux SPCs produit par la chloration à un niveau faible ($1\text{-}2 \text{ mg l}^{-1}$ TRO) n'imposait pas de stress éco toxicologiques. Aussi, il est signalé que le poisson peut détecter le niveau faible de TRO et peut éviter activement les zones de plus grande concentration (Gammon., 1971). Ces comportements contribueront à limiter l'exposition des poissons aux SPCs. Plusieurs chercheurs ont constaté que les poissons peuvent vivre dans les zones où les concentrations de chlore résiduel total sont soi-disant mortelles pour les poissons. Les poissons fretins exposés au chlore de 0.12 mg l^{-1} ont été capables de tolérer une dose "mortelle" trois à quatre fois plus longtemps que les poissons n'ayant pas subi cette exposition (Stewart et al., 1996 ; Lotts et Stewart., 1995). Toutefois, ces résultats n'ont pas toujours été confirmés dans les études ultérieures. (Cook et Schreer., 2001)

concluent que la combinaison des résidus de chlore et de la température au maximum thermique d'une espèce donnée de poisson d'eau douce permettra d'améliorer l'effet toxique de chlore.

Les données publiées indiquent une toxicité des THM beaucoup plus faible que les composés oxydants sur les organismes aquatiques. Cependant, les résultats de (Stewart et coll., 1979) montraient une sensibilité relativement élevée de larves d'huîtres au bromoforme.

Un programme d'EDF R&D sur les SPCs a utilisé la méthode « Microtox[®] essai de toxicité » sur une bactérie marine - un essai biologique de l'inhibition sur les algues marines - et le plus sensible bioassay éco toxicologiques pour comparer la toxicité de les SPCs majeurs (tableau 12) :

- Essai de Cytotoxicité sur les cellules de bivalves cultivés (gill de palourde marine : *axes decussatus*) (Allonier., 2000)
- Dosage biologique sur les embryons de larvaires sur les echinodermes de mer *Paracentrotus lividus* (His et al., 1999)
- Dosage biologique sur les embryons de larvaires sur les larves d'huîtres *C.gigas* (His et al., 1999)

Tableau 12 CME0 et CSEO (mg l⁻¹) donnée pour la toxicité des SPCs sur des organismes marins

Composé	Branchie de palourde (1)	Echinoidea (2)	Huitre (3)	Algue (4)	Bactérie (5)
Bromoforme	CME0: 1.00 CSEO: 0.50	CME0: 2.50 CSEO: 1.00	CME0: 1.80 CSEO: 1.00		CME0: 5.12 CSEO: 3.41
DBCM		CME0: 5.00 CSEO: 2.50			CME0: 47.41 CSEO: 31.60
CDBM		CME0: 5.00 CSEO: 2.50			CME0:> 250 CSEO:> 250
Acide Monobromo acetique					CME0: 10.28 CSEO: 6.85
DBAA	CME0: 1.00 CSEO: 0.50	CME0: 5.00 CSEO: 2.50	CME0: 24.0 CSEO: 18.0	CME0:26.2 CSEO: 18.1	
DBAN	CME0: 1.00 CSEO: 0.50	CME0: 0.10 CSEO: 0.05			CME0: 2.39 CSEO:1.00
2,4,6-tribromophenol		CME0: 2.50 CSEO: 1.00			CME0: 2.25 CSEO:< 2.25
Sodium bromate			CME0: >7.5 CSEO: 7.5	CME0: >80 CSEO: 80	
Chloroforme		CME0:>10 CSEO:>10			

(1) Cytotoxicité sur les cellules branchiales de la palourde marine *R. decussatus*; (2) la toxicité de embryons d'échinodermes larvaires *P. lividus*; (3) la toxicité de embryons d'larvaires de huitre *C. gigas*; (4) Inhibition de la croissance de la diatomée marine *Pheodactylum tricorutum*; (5) essais biologiques Microtox 15 min (Khalanski, 2002). CMEQ: concentration minimal avec un effet observable; CSEO: concentration sans effet observé

5 Conclusions

- ✚ Il n'y a aucune norme de la qualité européenne publiée pour bromoforme ou pour l'un des autres SPCs couramment rencontrés. La seule concernant la norme légale de qualité environnementale (NQE) ne semble s'appliquer qu'au chloroforme. Dans la carte de la directive sur l'eau, le chloroforme est caractérisé comme une substance prioritaire avec une NQS de $2.5 \mu\text{g l}^{-1}$ exprimée en moyenne annuelle (Defra., 2009). Aux Pays-Bas, une norme provisoire de bromoforme est appliquée à la région de Rotterdam de $16 \mu\text{g.l}^{-1}$ exprimée en moyenne sur 24 heures sur la colonne d'eau à 1000 m depuis un point de rejet.
- ✚ Les données disponibles jusqu'en 1999 suggère que les concentrations de THMs dans les rejets d'une grande variété des centrales électriques et des industries en Europe sont très inférieures aux données de CE50 et CL50 provenant des résultats publiés. Cela implique que dans le milieu marin, il n'y a pas d'effets toxiques aigus de ces composés.
- ✚ Les principaux composés organohalogénés (c.-à-THM, HAN, HPs et d'AHA) formés lors de la chloration de l'eau de mer avaient été identifiés et quantifiés. Pour les composés sur trois centrales d'énergie nucléaire côtières françaises, le bromoforme était le principal THM (en moyenne : 62%): les autres principaux composés identifiés étaient le dibromoacetonitrile (8%), le 2,4,6-tribromophénol (1%), et l'acide dibromoacétique (29%). Des différences dans les concentrations ont été observées en fonction de l'origine de l'eau, ce qui pourrait être dû à des différences dans la nature de la matière organique.
- ✚ Tous les composés formés dépendent de la teneur en chlore, même si les rendements faibles ont été observés
- ✚ Des études ont confirmé la formation rapide du bromoforme lors de la chloration de l'eau de mer
- ✚ La gamme des concentrations de bromoforme : la plus élevée à Paluel et Gravelines (France), avec une moyenne de $26.80 \mu\text{g.l}^{-1}$ et $26.75 \mu\text{g.l}^{-1}$ respectivement, la plus faible à

Dungeness et Hartlepool (Angleterre): $5.75 \mu\text{g l}^{-1}$ et $3.5 \mu\text{g l}^{-1}$, respectivement. La concentration moyenne à Maasvlakte (Pays-Bas) était de $11.4 \mu\text{g l}^{-1}$.

- ✚ Variations saisonnières: des concentrations de Bromoforme plus élevées ont été trouvées dans les effluents du Heysham (Angleterre) durant l'été, une tendance similaire a été observée à Maasvlakte (Pays-Bas).
- ✚ DBCM, DCBM et chloroforme: tous constamment présents dans les effluents d'eau de refroidissement sur les trois centrales françaises mais à des niveaux faibles (représentés respectivement 3.17%, 0.36%, 0.97% de la quantité des THMs)

Les propriétés désinfectantes de l'eau de mer chlorée sont exprimées par un mélange de composés oxydants (principalement bromés), dont l'acide hypobromeux (HOBr) est le plus important. Ces composés oxydants ont une toxicité aiguë, mais ils sont réactifs, instables et ont une durée de vie courte, donc présentent peu de menace pour l'écosystème des eaux réceptrices.

Les sous-produits de chloration, SPCs, sont relativement stables et ont une toxicité chronique potentielle pour les organismes marins. Pourtant, ils ont seulement une tendance limitée à la bioaccumulation et, au-delà de la proximité immédiat d'un rejet d'eau de refroidissement, les SPCs sont trouvés à des concentrations de deux à trois ordres de grandeur en dessous de leurs concentrations toxiques aiguës.

Les bonnes pratiques exigent l'adoption d'une approche de précaution. La présence des SPCs, même à faible concentration, ne doit pas être ignorée, et les niveaux autour des rejets d'eau de mer chlorée doivent être surveillés. Le bromoforme est universellement avéré comme le CBP dominant dans les systèmes de solution saline, et une fois qu'une zone est caractérisée, la surveillance continue pour le bromoforme se révélera une sentinelle efficace pour les distributions de SPCs.

BIBLIOGRAPHIE

Abarnou, A., 1981.

Trihalométhanes formés par chloration de l'eau de mer. In 2èmes journées de la thermoécologie, Nantes, 14-15 novembre 1979. Electricité de France Ed., 247-266.

Abarnou, A., and L. Miossec. 1992.

Chlorinated waters discharged to the marine environment. Chemistry and environmental impact. An overview. Sci. Total Environ. 126:173–197

Allonier, A.S., Khalanski, M., Camel, V. and Bermond, A. 1999.

Characterization of chlorination by-products in cooling effluents of coastal nuclear power stations. Marine Pollution Bulletin, 38 (12): 1232–1241.

Anderson, D.R. and E.B. Lusty. 1980.

Acute toxicity and bioaccumulation of chloroform to four species of freshwater fish. PNL-3046. NUREG/CR-0893. Report No. CR-0893, U.S. Nuclear Reg. Comm., Washington, D. C

Bean, R. M., Mann, D. C. and Neitzel, D. A. 1983.

Organohalogenes in chlorinated cooling waters discharged from nuclear power station. In: Water chlorination: Environmental impact and health effects, Volume 4, pp. 382–390

Bousher, H.R., L.O. Kjeller, S.E. Swanson and C. Rappe, 1989.

Methyl, polymethyl- and alkylpolychlorodibenzofurans identified in pulp mill sludge and sediments. Environ. Sci. Technol., 23 (9): 1130-1137

Bousher, A., P. Brimblecombe, and D. Midgley. 1989.

Kinetics of reactions in solutions containing monochloramine and bromide. Water Res. 23:1049–1058

Buccafusco, R.J., Ells, S. J. and LeBlanc, G. A. 1981.

*Acute toxicology of priority pollutants to bluegill (*Lepomis macrochirus*).* Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 26 (4): 446–452

Connan, O., Le Corre, P. and Morin, P. 1996.

Analyse de composés halocarbonés volatils dans l'eau de mer: extraction par un système de purge and trap, dosage par chromatographie en phase gazeuse. Analisis, 24: 55–59.

Cooke, S. J. and Schreer, J. F. 2001.

Additive effects of chlorinated biocides and water temperature on fish in thermal effluents with emphasis on the Great Lakes [of North America]. Reviews in Fisheries Science, 9 (2): 69–113.

Defra. 2009.

The River Basin Districts Typology, Standards and Groundwater Threshold Values (Water Framework Directive) (England and Wales) Directions 2009. Department for Environment, Food and Rural Affairs, London.

De Laat, J., N. Merlet and M. Dore, 1982.

Chloration des composés organiques: demande en chlore et réactivité vis-a-vis de la formation des trihalométhanes. Water Res., 16:1437-1450.

Dore, M., N. Merlet and T. Blanchard, 1978.

Contribution à l'étude de la détermination des conditions de formation des haloformes. Water Res., 12: 427-434.

Dotson, D. and G.R. Helz, 1985.

Chlorine decay chemistry in natural waters. In: Jolley et al. (Ed.), Water Chlorination, Vol. 5, pp. 713-722.

EPA. 1980.

Ambient water quality criteria for halomethanes (EPA-5-80-051). US EPA, Gulf Breeze, FL, USA, 136pp.

Eppley, R.W., E.H. Renger and P.H. Williams, 1976.

Chlorine reactions with sea-water constituents and the inhibition of photosynthesis of natural marine phytoplankton. Estuarine Coastal Mar. Sci., 4: 147-161

Fiquet, J.M., 1978.

Contribution l'étude du dosage du chlore dans l'eau de mer. T.S.M. L'eau, 73 (4): 239-245.

Fogelqvist, E. and Krysell, M. 1991.

Naturally and anthropogenically produced bromoform in the Kattegatt, a semi-enclosed oceanic basin Journal of Atmospheric Chemistry, 13 (4): 315-324.

Gammon, J R. 1971.

The response of fish populations in the Wabash River to heated effluents. In: Proceedings of the 3rd National Symposium on Radioecology, pp. 513-523. AEC Symposium Series. Conference 710501P1.

Gibson, C., Tone, F., Schirmer, R. and Blaylock, J. 1980.

Bioaccumulation and depuration of bromoform in five marine species. In: Water chlorination: environmental impact and health effects, Volume 3, pp. 517-533

Goldman, J.C., H.L. Quinby and I.M. Capuzzo, 1979.

Chlorine disappearance in sea water. Water Res., 13: 315-323.

Gribble, G. W. 1994.

Natural organohalogenes. Chemical Education, 71: 907-911

Fogelqvist, E. and Krysell, M. 1991.

Naturally and anthropogenically produced bromoform in the Kattegatt, a semi-enclosed oceanic basin Journal of Atmospheric Chemistry, 13 (4): 315-324

Grove, R., Faeder, E., Ospital, J. and Bean, R. 1985.

Halogenated compounds discharged from a coastal power plant. In: Water chlorination: environmental impact and health effects, Volume 5, pp. 1371-1379

Helz, G. R. and Hsu, R. Y. 1978.

Volatile chloro- and bromocarbons in coastal waters. Limnology and Oceanography, 23 (5): 858-869

His, E., Heyvang, I., Geffard, O. and de Montaudouin, X. 1999.

A comparison between oyster (Crassostrea gigas) and sea urchin (Paracentrotus lividus) larval bioassays for toxicological studies. Water Research, 33 (7): 1706–1718.

Hostgaard-Jensen, J. Klitgaard and K.M. Pedersen, 1977.

Chlorine decay in cooling water and discharge into seawater. J. Water Pollut. Control Fed., 49, 1832-1841.

Hoekstra, E. J. and De Leer, E. W. B. 1995.

Organohalogenes – the natural alternatives. Chemistry, 31 (2): 127–131.

Jenner, H. A., Taylor, C. J. L., Van Donk, M. and Khalanski, M. 1997.

Chlorination by-products in chlorinated cooling water of some European coastal power stations. Marine Environmental Research, 43 (4): 279–293.

Johnson, J.D. and R. Overby, 1971.

Bromine and bromamine disinfection chemistry. J. Sanit. Eng. D.V. Am. Soc. liv. Eng., 97: 617-627.

Johnson, J.D., 1977.

Analytical problems in chlorination of saline waters. Chesapeake Sci.,18 (1): 116-118.

Jolley, R.L. and J.H. Carpenter, 1983.

A review of the chemistry and environmental fate of reactive oxidant species in chlorinated water. In: Jolley, et al. (Ed.), Water Chlorination, Vol. 4 (1), pp. 3-48.

Jolley, R.L., 1975.

Chlorine containing organic constituents in chlorinated effluents. J. Water Poll. Control Fed., 47 (3): 601-618

Le Blanc, G. 1980.

Acute toxicity of priority pollutants to water flea. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 24: 684–691

Lotts, J. W., Jr. and Stewart, A. J. 1995.

Minnows can acclimate to total residual chlorine. Environmental Toxicology and Chemistry, 14: 1365–1374.

Kaiser, K. and Devillers, J. 1994.

Ecotoxicity of chemicals to Photobacterium phosphoreum. Handbooks of ecotoxicological data, Volume 2. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 879pp

Macalady, D.L., J.H. Carpenter and C.A. Moore, 1977.

Sunlight-induced bromate formation in chlorinated sea water. Science, 195: 1335-1337.

Mattice, J. S., Tsai, S. C., Burch, M. B. and Beauchamp, J. J. 1981.

Toxicity of trihalomethanes to common carp embryos. Transactions of the American Fisheries Society, 110: 261–269

Meyer, J.S., D. D. Gulley, M.S. Goodrich, D.C. Szmania, and A. S. Brooks. 1995.

Modeling toxicity due to intermittent exposure of rainbow trout and common shiners to monochloramine. Environ. Toxicol. Chem. 14:165–175

Morris, A.W. and J.P. Riley, 1966.

The bromide/chlorinity and sulphate/chlorinity ratio in sea water. Deep Sea Res., 13: 699-705

Nightingale, P. 1991.

Low molecular weight halocarbons in sea water. PhD Thesis, University of East Anglia, 271pp.

Nightingale, P., Malin, G. and Liss, P. 1995.

Production of chloroform and other low-molecular-weight halocarbons by some species of macroalgae. Limnology and Oceanography, 40 (4): 680–689

Oliver, B.G., 1983.

Dihaloacetonitriles in drinking water: algae and fulvic acid as precursors. Environ. Sci. Technol., 17 (2): 80-83.

Orvos, D.R., C.M. Sellers, and N.E. Garrison. 1986.

*Effect of a single residual chlorine pulse upon subsequent in vitro protein synthesis by rainbow trout (*Salmo gairdneri*) liver.* Hydrobiol. 131:249–255.

Péron, A. & Courtot-Coupez, J., 1980a.

Etude physicochimique de la chloration de l'eau de mer artificielle. Water Research, 14(4), p.329-332.

Péron, A. & Courtot-Coupez, J., 1980b.

Etude physicochimique de la chloration de l'eau de mer artificielle contenant de l'azote ammoniacal. Water Research, 14(7), p.883-890.

Peters, R. J. B., Erke, J. B., Erkelens, C., de Leer, E. W. B. and De Galan L. 1991.

The analysis of halogenated acetic acids in Dutch drinking water. Water Research, 25 (4): 473–477

Stewart, A. J., Hill, W. R., Ham, K. D., Christensen, S. W. and Beauchamp, J. J. 1996.

Chlorine dynamics and ambient toxicity in receiving streams. Ecological Applications, 6: 458–471.

Stewart M.E., Blogoslawski W.J., Hsu R.Y. and Helz G.R. 1979

By-products of oxidative biocides: toxicity to oyster larvae. Mar. Poll. Bull., 10:166-169

Sugam, R. and G.R. Helz, 1977.

Speciation of chlorine produced oxidants in marine waters. Chesapeake Sci., 18:113-115.

Taylor, C. J. 2006.

The effects of biological fouling control at coastal and estuarine power stations, Marine Pollution Bulletin, 53: 30–48.

Trabalka, J., Tsai, S., Mattice, J. and Burch, M. 1980.

Effects on carp embryos and Daphnia pulex of chlorinated organic compounds produced during control of fouling organisms. In: Water chlorination: environmental impact and health effects, Volume 3, pp. 599–606

Trofe, J.W., G.W. Inman and J.D. Johnson, 1980.

Kinetics of monochloramine decomposition in the presence of bromine. Environ. Sci. Technol., 14 (5): 544-549

Wu, W. W. and Chadik, P. A. 1998

Effect of bromide ion on haloacetic acid formation during chlorination of Biscayne aquifer water. Journal of Environmental Engineering 124 (10) 932±938.

Wong, G.T.F. and J.A. Davidson, 1977.

The fate of chlorine in sea water. Water Res., 11: 971-978.

ANNEXES

A. Glossaire

DCE : Directive Cadre Européenne sur l'Eau

BDCM: Bromodichlorométhane (CHBrCl_2)

BCF: facteur de Bioconcentration

CMEQ: concentration minimale avec un effet observable

CE50: Concentration produisant un effet à 50%

CL50: Concentration létale à 50%

CM : Code maritime

CSEO: concentration sans effet observé

DBCM: Dibromochlorométhane (CHBr_2Cl)

DBAA: Acide Dibromoacétique (Br_2CHCOOH)

DBAN: Dibromoacétonitrile (Br_2CHCN)

DBCM: Dibromochlorométhane

DBP: Dibromophenol

GC: Chromatographie en gazeuse

ECD: Détecteur à capture d'électrons

IC-ICP-MS: Anion-exchange chromatography and inductively coupled plasma mass-spectrometry

HAN: Haloacétonitrile

MBAA: Acide monobromoacétique

MS : Spectrographie de masse

NQE : Normes de Qualités Environnementales

RQSA : relation quantitatives structure-activité

REPOM: Réseau de surveillance de la qualité des eaux et sédiments des ports maritimes

SEQ : Système d'Evaluation de la Qualité des cours d'eau

SHOM: Service hydrographique et océanographique de la Marine

SPC: Sous-produits de chloration

THM: Trihalométhane

TBP: Tribromophenol

TOX: Composés organohalogénés totaux

TRO: Oxydants résiduels totaux

B. Liste des figures

FIGURE 1 PRINCIPALES REACTIONS CHIMIQUES DE CHLORATION DE L'EAU	8
FIGURE 2 LA CARTE DU GOLFE DE FOS	9
FIGURE 3 LOCATIONS DES USINES AUTOUR LE GOLFE DE FOS.....	13
FIGURE 4 SCHEMA DES PRINCIPALES REACTIONS SE PRODUISANT LORS DE LA CHLORATION DES EAUX.	15
FIGURE 5 HALOGEN CYCLE IN THE MARINE ENVIRONMENT (HOEKSTRA AND DE LEER.,1995)	19
FIGURE 6 DISTRIBUTION MOYENNE DES THMS DANS DES ECHANTILLONS D'EAU CHLOREE (LE NIVEAU DE CHLORE VARIANT ENTRE 0.12 ET 1.25 MG L ⁻¹)	24
FIGURE 7 DISTRIBUTION DES COMPOSES ORGANOHALOGENES TROUVES DANS LES ECHANTILLONS DE L'EAU CHLORE DE GRAVELINES ET DE PENLY. DBAN: DIBROMOACETONITRILE; DBAA: ACIDE DIBROMO-ACETIQUE; TBP: 2,4,6-TRIBROMOPHENOL.	24
FIGURE 8 LA CARTE DE PRELEVEMENT	43
FIGURE 9 LES PROCEDURES EXPERIMENTALES UTILISEES POUR LA DETERMINATION DES DIFFERENTES CLASSES DE COMPOSES ORGANO DANS LES ECHANTILLONS D'EAU	47

C. Liste des tableaux

TABLEAU 1 NIVEAUX D'EAU MAXIMAL SELON LA PERIODE DE RETOUR.....	11
TABLEAU 2 PRINCIPAUX REJETS INDUSTRIELS DU PORT DU GRAND PORT MARITIME DE FOS-SUR-MER.....	12
TABLEAU 3 L'UTILISATION DE CHLORE DANS L'EAU DE MER DE REFROIDISSEMENT	16
TABLEAU 5 CONCENTRATIONS MOYENNES DE BROMOFORME DANS LA MER DU NORD ET L'ATLANTIQUE NORD (FOGELQVIST ET KRYSSELL., 1991)	18
TABLEAU 6 LES CONCENTRATIONS MOYENNES DES PRINCIPAUX COMPOSES MESURES DANS LES EFFLUENTS CHLORES DES TROIS CENTRALES FRANÇAISES	22
TABLEAU 7 CONSTANTES DE DEGRADATION ET DEMI-VIES DE BROMOFORME, DBCM ET DBAN (TAYLO., 2006).....	25
TABLEAU 8 LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ASSOCIES AU PROCESSUS DE BIOACCUMULATION DES PRINCIPAUX SPCS	26
TABLEAU 9 LA BIOCONCENTRATION DE BROMOFORME APRES L'EXPOSITION DES INVERTEBRES MARINS ET POISSONS POUR 28 JOURS (GIBSON ET AL., 1980)	27
TABLEAU 10 DES MESURES DE BROMOFORME DANS LA CHAIR DES MOLLUSQUES ET POISSONS RECUEILLIS AU COURS DE LA PERIODE DE CHLORATION.	28
TABLEAU 12 CMEO ET CSEO (MG L ⁻¹) DONNEE POUR LA TOXICITE DES SPCS SUR DES ORGANISMES MARINS	31
TABLEAU 13 SPCS IDENTIFIEES LORS DE LA CHLORATION DE L'EAU DE MER (ET DES EAUX DOUCES AVEC CONCENTRATION ELEVE EN BROMINE)	41

D. Annexe : Méthodologie de prélèvement d'échantillon

Une liste des SCPs le plus généralement analysés dans l'eau de mer est donnée dans tableau 13

Tableau 13 SPCs identifiés lors de la chloration de l'eau de mer (et des eaux douces avec concentration élevé en bromine)

Composés organo-halogénés	Formule chimique	Références
Trihalométhanes		
Chloroforme	CHCl ₃	Heller-Grosmann <i>et al.</i> (1993)
Bromodichlorométhane (BDCM)	CHCl ₂ Br	Heller-Grosmann <i>et al.</i> (1993)
Dibromochlorométhane (DBCM)	CHBr ₂ Cl	Fayard and Iqbal (1987); Heller-Grosmann <i>et al.</i>
Bromoforme	CHBr ₃	Carpenter <i>et al.</i> (1981); Fayard and Iqbal (1987); Heller-Grosmann <i>et al.</i> (1993)
Haloacétonitriles		
Dibromoacétonitrile (DBAN)	Br ₂ CHCN	Jenner <i>et al.</i> (1997)
Acide Haloacétique		
Acide Monochloroacétique (MCAA)	ClCH ₂ COOH	Peters <i>et al.</i> (1991)
Acide Dichloroacétique (DCAA)	Cl ₂ CHCOOH	Peters <i>et al.</i> (1991); Heller-Grosmann <i>et al.</i> (1993)
Acide Trichloroacétique (TCAA)	Cl ₃ CCOOH	Peters <i>et al.</i> (1991); Heller-Grosmann <i>et al.</i> (1993); Kristiansen <i>et al.</i> (1996)
Acide Monobromoacétique (MBAA)	BrCH ₂ COOH	Peters <i>et al.</i> (1991)
Acide Dibromoacétique (DBAA)	Br ₂ CHCOOH	Peters <i>et al.</i> (1991); Heller-Grosmann <i>et al.</i> (1993); Kristiansen <i>et al.</i> (1996)
Acide Bromochloroacétique (BCAA)	BrClCHCOOH	Peters <i>et al.</i> (1991); Heller-Grosmann <i>et al.</i> (1993)
Halophenols		

2,4,6-Tribromophenol (TBP)	2,4,6- Br ₃ C ₆ H ₂ OH	Bean <i>et al.</i> (1978, 1983); Jenner <i>et al.</i> (1997)
2,4-Dibromophenol (DBP)	2,4- Br ₂ C ₆ H ₃ OH	Bean <i>et al.</i> (1978, 1983); Jenner <i>et al.</i> (1997)
Bromophenol	BrC ₆ H ₄ OH	Bean <i>et al.</i> (1983)

Afin d'identification des risques aux SPCs sur l'écosystème marin du Golfe de Fos, la quantité de chaque sous-produit doit être mesurée. La méthodologie de prélèvement d'échantillons et de mesure des sous-produits est donc établie, et a pour objet de quantifier ces sous-produits dans le milieu marin du Golfe de Fos.

D.1 Généralité

Pour l'ensemble des campagnes :

- Les paramètres (conductivité, pH, températures, oxygène et taux de saturation) sont mesurés in situ.
- L'analyse des autres paramètres a été réalisée par un laboratoire connu: le flaconnage a été acheminé et les prélèvements effectués selon les chartes qualité en vigueur.

D.2 Échantillon de l'eau de mer

Les échantillons d'eau de mer sont prélevés deux fois par an durant le printemps et la période estivale dans le Golfe de Fos.

Echantillonnage ponctuel – caractérisation de l'installation

Les échantillons vont être prélevés à des moments où la chloration est entretenue conformément à une procédure opérationnelle normale et en face de la prise d'eau de mer (théoriquement non contaminée) et de la sortie du flux des effluents non dilués.

Échantillonnage du panache (plume sampling)

L'échantillonnage du panache de dispersion d'eau chlorée va être réalisé à la surface de l'eau à des distances croissantes de l'exutoire de manière à déterminer la portée maximale de la contamination CBP

La quantité d'échantillons et les positions (au moins de mai) sont présentés sur [Fig 8](#)

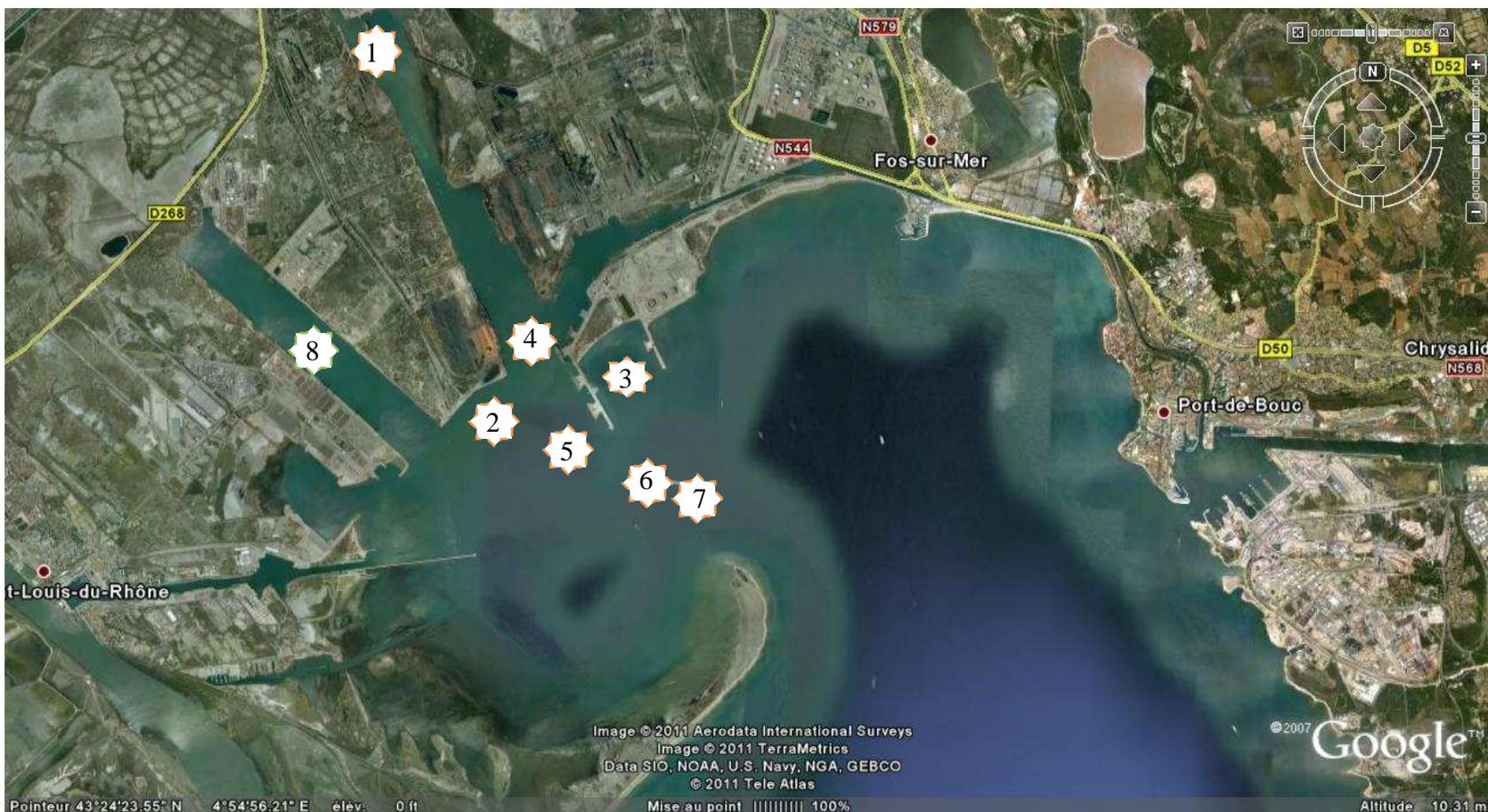


Figure 8 La carte de prélèvement

Ordre	Position	Object
1	En face de la sortie du flux des effluents chloré de TONKIN	Détermination des sous produits de chloration où l'on utilise l'hypochlorite de sodium
2	En face de la sortie du flux des effluents chloré de CYCOFOS	Détermination des sous produits de chloration où l'on utilise l'électro-chloration et de l'affection de température sur la formation des sous produits de chloration
3	En face de la sortie du flux des effluents chloré de CAVAOU	Détermination des sous produits de chloration où l'on utilise l'électro-chloration et de l'affection de température sur la formation des sous produits de chloration
4	Au croisement de la darse 1, de la darse sud et du Golfe de Fos	Détermination des sous produits de chloration et évaluation de la dilution des sous produits de chloration
5	Au point situé à 300 m du point 4	Détermination des sous produits de chloration et évaluation de la dilution des sous produits de chloration
6	Au point situé à 200 m du point 5	Détermination des sous produits de chloration et évaluation de la dilution des sous produits de chloration
7	Au point situé à 100 m du point 6	Détermination des sous produits de chloration et évaluation de la dilution des sous produits de chloration
8	En face de la prise d'eau de CYCOFOS	Détermination des sous produits de chloration où l'eau de mer n'est théoriquement pas contaminée

D.3 Échantillonnage

Commune à toutes les méthodes d'analyse est la nécessité d'un échantillonnage correct. Si l'échantillon n'est pas pris correctement, le résultat final est invalidé. Les échantillons des eaux de surface sont généralement collectés manuellement en bouteilles polyéthylènes préalablement nettoyées (d'un bateau en caoutchouc ou en plastique). La collection d'échantillons est effectuée à l'avant de la proue des bateaux, contre le vent. Les échantillons d'eau de surface sont habituellement pris à 0.3-1m de profondeur, afin d'être représentatifs et éviter la zone d'interface entre l'air et l'eau dans laquelle les matières organiques s'accumulent.

Habituellement, les volumes d'échantillon entre 0,5 et 2 litres sont collectés. Des volumes sensiblement plus grands ne pouvaient pas être manipulés d'une manière suffisamment exempt de toute contamination en étapes subséquente de prétraitement des échantillons.

D.4 Conservation d'échantillon

Les problèmes de conservation et de stockage des échantillons deviennent très importants, puisque les échantillons sont a priori susceptibles d'être transformés au cours d'une période d'activité chimique et biologique. Par conséquent, certaines méthodes de conservation des composés organiques doivent être recherchées si les échantillons doivent être déplacés en laboratoire pour analyse. Les changements dans la répartition des composés organiques dans un échantillon d'eau de mer peuvent être dus à des facteurs physiques, chimiques, ou biologiques. Comme facteur physique, nous pourrions envisager l'absorption des matériaux tensio-actifs sur les parois du conteneur échantillon. Bien que cet effet ne puisse pas être éliminé, il peut être minimisé par l'utilisation d'une bouteille d'échantillon de grande taille, et par la prévention de conteneurs en plastique (surtout en téflon). Une autre méthode possible pour éliminer cette source d'erreur serait de prélever l'échantillon directement dans le conteneur dans lequel la réaction d'analyse doit être exécutée. Si des substances organiques volatiles sont présentes dans l'échantillon, les conteneurs en plastique ne peuvent être utilisés. Plusieurs petites molécules organiques sont capables de les diffuser par le biais des matières plastiques. Si le conteneur de l'échantillon n'est pas hermétiquement scellé, les substances volatiles peuvent s'échapper dans l'environnement. La perte sera plus grande si l'échantillon est amené à être porté à température ambiante. Pour éviter de telles pertes, les bouteilles de prélèvement doivent être en verre, avec des fermetures étanches aux gaz. Elles doivent être remplies en totalité et stockées

à basse température, mais au-dessus de la température de congélation. La réaction purement chimique, la plus probable à prévoir, serait la photolyse. Cette possibilité peut être évitée en stockant l'échantillon dans l'obscurité. Dans le laboratoire situé sur la rive, les échantillons doivent être manipulés avec les soins nécessaires pour toute analyse de traces. Depuis longtemps, les chimistes analytiques sont conscients de la nécessité pour la purification des solvants organiques utilisés dans l'analyse des traces. La conservation d'échantillons organiques est donc encore un problème majeur, il n'existe pas de méthode générale et infaillible applicable à tous les échantillons et toutes les méthodes d'analyse. La méthode la plus généralement acceptée pour la conservation des échantillons est le stockage sous réfrigération dans l'obscurité, avec un conservateur.

D.5 Expérimentation

Il faut se rappeler que le montant total de matières organiques dans l'eau de mer est environ 1 ppm; peu de composés sont susceptibles d'être présents à des niveaux ppb. Afin de recueillir suffisamment de matière même pour l'identification positive de certains des composés présents, les matières doivent souvent être concentrées. En outre, l'eau et les sels minéraux interfèrent avec un grand nombre de méthodes analytiques. La séparation des composés organiques de l'eau de mer a donc deux actions : elle supprime les substances interférentes en concentrant suffisamment de matières organiques pour faire l'analyse. L'approche la plus simple pour la collection et la subdivision des matières organiques dans l'eau de mer est d'utiliser des moyens physiques ou chimiques afin d'enlever une fraction de la solution ou de la suspension. Les techniques varient, de la simple filtration à la concentration des matières particulaires, aux méthodes chimiques, tels que l'extraction et la coprécipitation aux solvants. Avec chacune de ces méthodes, l'analyste doit connaître l'efficacité de la concentration et exactement quelle fraction est recueillie. Les méthodes analytiques utilisées pour la détermination des différentes classes de composés halogénés sont présentées à la figure 9

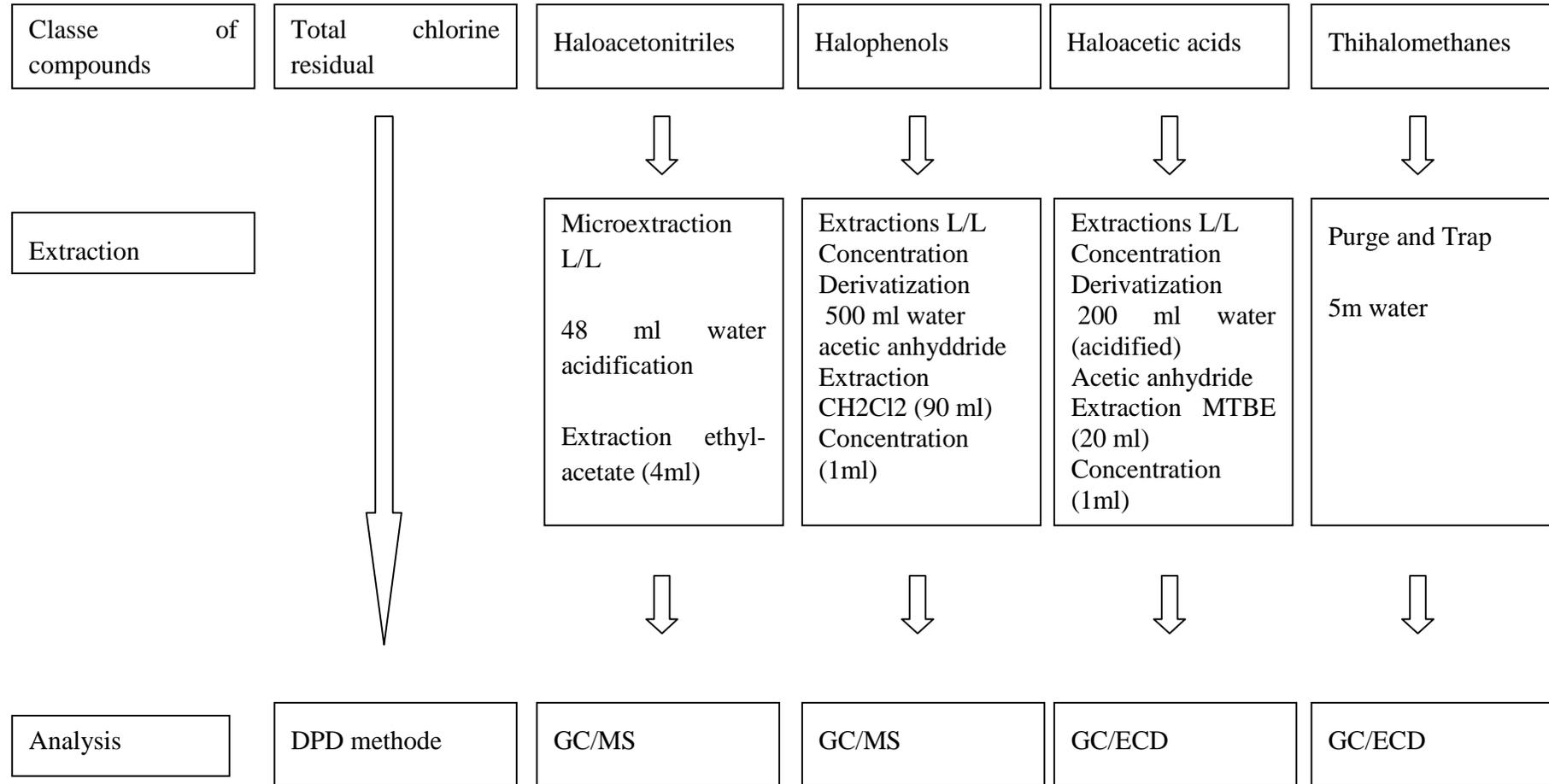


Figure 9 Les procédures expérimentales utilisées pour la détermination des différentes classes de composés organo dans les échantillons d'eau

RÉSUMÉ

Durant les diverses utilisations de chlore actif (Traitement des eaux, nettoyage, désinfection ...) la plupart du chlore appliquée s'est convertie en chlorure inorganique. Des sous-produits de la chloration (SPCs) sont formés à la suite de la chloration de l'eau de refroidissement à des fins antifouling. Quatre catégories de SPCs ont été déterminées : trihalométhanes, haloacétonitriles, acide haloacétique et halophenols. Le bromoforme a été le SPC le plus abondant dans les effluents. À une dose de chlore moyenne de 0.2 à 1.0 $\mu\text{g l}^{-1}$ (en Cl), la concentration moyenne de bromoforme a été $20.3 \pm 2.10 \mu\text{g l}^{-1}$. Le SPC trouvé dans la deuxième plus forte concentration était l'acide dibromoacétique (DBAA) avec des concentrations moyennes de $9.64 \pm 1.56 \mu\text{g l}^{-1}$. Les autres SPCs détectés étaient le dibromoacétonitrile et le 2,4,6-tribromophénol : les concentrations de ces deux composés étaient très faibles. Les SPCs formés au cours de la chloration de l'eau de mer ont une gamme de risques environnementaux et des profils qui devraient être mesurés lors d'une campagne de prélèvement d'eau de mer et d'un suivi de l'état environnemental du milieu récepteur.

Mots clés : Chloration, l'eau de refroidissement, bromoforme, risques environnementaux, milieu marin

ABSTRACT

During the various uses of active chlorine, which range from water treatment to cleaning, bleaching and disinfection, most of the applied chlorine is converted to inorganic chloride. Chlorination by-products (CBPs) are formed as a result of the chlorination of cooling water for anti-fouling purposes. Four categories of CBPs were determined: trihalomethanes; haloacetonitriles; haloacetic acid; and halophenols. Bromoform was the CBP most abundantly present in the effluents. At a mean chlorine dosage of 0.5-1.5 $\mu\text{g l}^{-1}$ (as Cl,) the mean bromoform concentration was $16.32 \pm 2.10 \mu\text{g l}^{-1}$. The CBP found in second highest concentrations was dibromoacetonitrile (DBAN) with mean concentrations of $1.48 \pm 0.56 \mu\text{g l}^{-1}$. Other CBPs detected were dibromochloromethane, bromodichloromethane and 2,4,6-trichlorophenol: concentrations of these three compounds were very low ($< 1 \mu\text{g l}^{-1}$). The CBPs formed during the chlorination of sea water have a range of environmental hazards and profiles which must be measured during a sample campaign and a monitoring program of the receiving environment.

Key words: Chlorination, cooling water, Bromoform, environmental risks, marine environment.