

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail

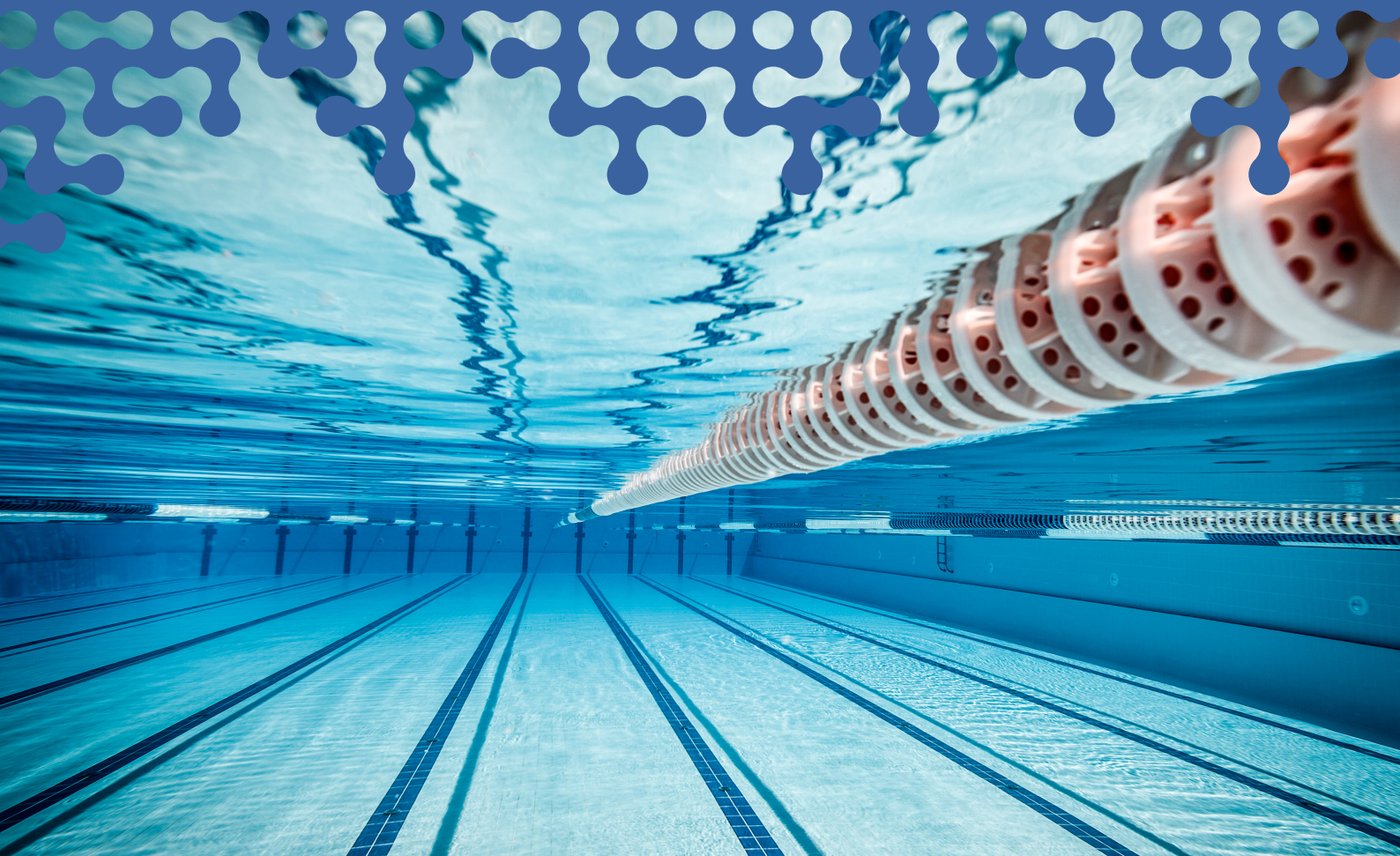


Connaître, évaluer, protéger

Utilisation des procédés membranaires pour la filtration des eaux de piscines

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

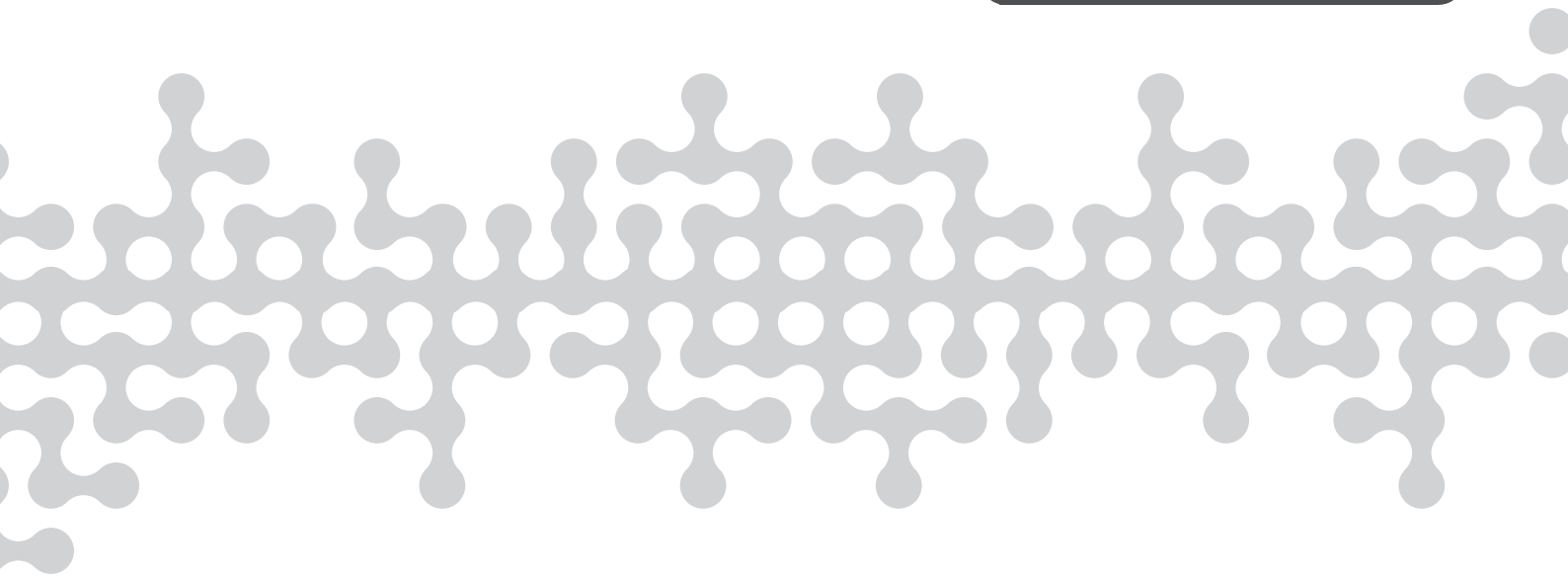
Mai 2020 - Édition scientifique



Utilisation des procédés membranaires pour la filtration des eaux de piscines

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Mai 2020 - Édition scientifique



Le directeur général

Maisons-Alfort, le 25 mai 2020

AVIS

de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

relatif à l'utilisation des procédés membranaires pour la filtration des eaux de piscine

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaire à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont publiés sur son site internet.

L'Anses a été saisie le 20 février 2018 par le ministère en charge de la santé d'une demande d'avis sur les procédés membranaires utilisés pour le traitement des eaux de piscine.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

La réglementation relative à la sécurité sanitaire des eaux de piscine prévoit des dispositions techniques portant sur l'étape de filtration, étape clé de la filière de traitement des eaux de piscine. Toutefois, lors de l'élaboration des textes réglementaires relatifs aux dispositions techniques applicables aux piscines¹, les procédés de filtration membranaire n'étaient pas encore intégrés dans les filières de traitement des eaux de piscine.

Quelques établissements aquatiques ont depuis mis en place des procédés de filtration membranaire pour réutiliser les eaux de lavage des filtres.

Ces eaux de lavage filtrées sont par la suite utilisées pour laver de nouveau les filtres ou pour être injectées dans le bac tampon afin d'alimenter le(s) bassin(s). On note également que des établissements aquatiques en France utilisent les procédés de filtration membranaire en remplacement du filtre à sable pour filtrer l'eau des bassins en continu.

La Direction générale de la santé (DGS) estime aujourd'hui nécessaire d'encadrer l'utilisation des procédés de filtration membranaire que ce soit pour la filtration en continu de l'eau ou pour la filtration des eaux de lavage des filtres. Elle envisage ainsi d'introduire dans la réglementation certains critères visant à assurer la sécurité sanitaire des eaux de piscine, lors de leur utilisation.

¹ Arrêté du 7 avril 1981 modifié relatif aux dispositions techniques applicables aux piscines

De nouveaux textes réglementaires relatifs à la sécurité sanitaire des piscines sont en cours de finalisation. Un des articles traite spécifiquement des procédés membranaires et en particulier du procédé d'ultrafiltration qui pourrait être utilisé pour filtrer les eaux de lavage de filtres en vue de leur réutilisation.

La DGS a souhaité en particulier que l'Agence :

- réalise un recensement des différents procédés membranaires disponibles sur le marché, utilisés à des fins de filtration des eaux de piscine, dont l'origine de l'eau est diverse (eau destinée à la consommation humaine (EDCH), eau de mer, eau minérale naturelle) ;
- évalue l'efficacité et l'innocuité de chacun des procédés ;
- établit les conditions de mise en œuvre des différents procédés qu'elle aura jugés pertinents.

L'objectif à terme étant d'intégrer dans le dispositif réglementaire relatif aux piscines de nouveaux critères d'exigence sanitaires relatifs à ces procédés de filtration des eaux.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise relève du domaine de compétences du comité d'experts spécialisés (CES) « Eaux ». L'Anses a confié l'instruction de cette saisine au groupe de travail (GT) « filtration membranaire piscine », rattaché au comité d'experts spécialisé « Eaux ».

Les travaux d'expertise du GT ont été soumis régulièrement au CES « Eaux » tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le rapport produit par le groupe de travail tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES. Le rapport a été validé par le CES « Eaux » réuni le 4 février 2020 et l'avis a été adopté par le même collectif réuni le 10 mars 2020.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'Anses (<https://dpi.sante.gouv.fr>).

Le présent avis présente l'état des connaissances actuelles sur l'efficacité et l'innocuité des procédés membranaires pour la filtration de l'eau des bassins de piscines et la filtration des eaux de lavage de filtres en vue de leur réutilisation. Il contient également des propositions de mise en œuvre des différents procédés membranaires en fonction de l'usage envisagé et de l'origine de l'eau ainsi filtrée.

Pour mener à bien les travaux d'expertise, le GT a travaillé sur la base d'une revue bibliographique internationale. Afin d'évaluer la situation à l'échelle nationale, l'analyse bibliographique a été complétée par :

- l'exploitation des résultats d'un questionnaire adressé aux Agences régionales de santé (ARS) ;
- l'audition de gestionnaires d'établissements aquatiques équipés de procédés membranaires pour la filtration des eaux de lavage ou la filtration de l'eau des bassins ;
- l'audition de fabricants de membranes ;

- l'audition de responsables techniques de deux laboratoires habilités par le ministère chargé de la santé en application de l'article R. 1321-50-II du code de la santé publique pour délivrer les attestations de conformité sanitaire des procédés membranaires utilisés pour la filtration des EDCH.

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU GT

Les deux principaux types de contaminants des eaux de piscine sont les matières particulaires (micro-organismes, particules organiques) et les matières organiques dissoutes (sous-produits de désinfection). Les contaminants proviennent majoritairement des baigneurs (squames, cheveux, urine, sueur, cosmétiques, crèmes solaires) et, dans une moindre mesure, de l'eau utilisée pour remplir les bassins.

En France, l'eau des bassins doit être filtrée, désinfectée et désinfectante en permanence pour assurer la sécurité sanitaire des baigneurs. Les produits chlorés, éventuellement complétés par un traitement à l'ozone, sont autorisés pour la désinfection des eaux de piscines publiques.

Si les filières de traitement de l'eau mises en place en France permettent actuellement d'assurer une qualité microbiologique de l'eau des bassins des piscines conforme à la réglementation, il est connu que certains micro-organismes (e.g. mycobactéries atypiques, *Pseudomonas aeruginosa*, kystes de *Giardia* et oocystes de *Cryptosporidium*) peuvent s'adapter aux conditions environnementales et sont résistants aux traitements de désinfection couramment utilisés.

Le chlore et l'ozone peuvent réagir avec les composés dissous et particulaires apportés par les baigneurs en formant des sous-produits de désinfection (SPD) dont la nature et la concentration diffèrent en fonction de différents facteurs (origine de l'eau, température de l'eau, taux de renouvellement de l'eau et de l'air, apport d'eau neuve, emplacement des bassins, taux de fréquentation et hygiène des baigneurs).

Plus de 100 SPD ont été identifiés dans l'eau des piscines à ce jour mais nombre d'entre-eux ne le sont pas encore. La présence de la majorité des SPD rencontrés dans les eaux de piscine a été reliée à des effets nocifs pour la santé humaine comme des irritations cutanées et oculaires ou des atteintes respiratoires. De plus, de nombreuses études ont souligné le caractère cancérigène et/ou mutagène de certains SPD. Il convient donc de limiter l'exposition des baigneurs et des personnels à ces composés. Par conséquent, il est nécessaire de mettre en œuvre une filière de traitement de l'eau adaptée afin d'assurer l'élimination des précurseurs de SPD voire des SPD eux-mêmes. Cette filière doit non seulement prendre en compte les composés dissous, mais également les composés particuliers.

La filière de traitement de l'eau à mettre en place dans les piscines doit donc tout à la fois assurer une désinfection et maintenir une eau désinfectante pour lutter contre les risques microbiologiques, et limiter au maximum les concentrations en SPD pour éviter les risques chimiques.

La filtration sur sable représente actuellement la solution la plus communément utilisée pour la filtration des eaux des bassins des établissements aquatiques en France. Ce procédé permet d'éliminer la majorité des matières en suspension (MES) notamment si une étape de coagulation/floculation est réalisée en amont.

Toutefois, même si la filtration sur sable est adaptée à tous les types d'eau, la vitesse de recirculation de l'eau et la vitesse de filtration appliquée en piscine (5 fois plus rapide que pour la filtration des EDCH), ainsi que l'absence de bassin de sédimentation, ne permettent pas d'obtenir des rendements optimaux. De plus, les fréquences de lavage des filtres à

sable, souvent insuffisantes, peuvent également induire une formation accrue de SPD par réaction entre l'eau chlorée et les composés et particules retenus à la surface de ces filtres. Enfin, la transparence de l'eau n'est pas toujours assurée lors de fréquentation importante des bassins ou d'activités spécifiques (bébés nageurs). Pour respecter les limites de qualité des eaux de piscine, de nombreux gestionnaires réalisent d'ailleurs des apports d'eau neuve qui vont bien au-delà des 30 litres par baigneur et par jour imposés par la réglementation en vigueur. D'autres inconvénients à l'utilisation de la filtration sur sable sont liés à l'emprise au sol, une consommation d'eau parfois importante, et une baisse relative des capacités de filtration dans le temps.

Les caractéristiques des procédés de filtration membranaires offrent une alternative à la filtration sur sable des eaux de piscine et permettent de pallier certains des effets négatifs relevés ci-dessus (rétention plus importante des micro-organismes en fonction de la membrane sélectionnée, compacité des systèmes, fréquence de lavage plus importante, diminution de la consommation d'eau).

Qu'elles soient de nature organique ou minérale, de structures symétriques ou asymétriques, les membranes se déclinent aujourd'hui dans différents modes de fonctionnement (tangential ou frontal) et différentes géométries (plane, spiralée, tubulaire ou fibre creuse). Néanmoins, les procédés de filtration membranaires utilisés pour la filtration des eaux de piscine peuvent présenter deux inconvénients : le colmatage des membranes (comme tout procédé de filtration) et leur vieillissement prématuré au contact des eaux chlorées et/ou ozonées et relativement chaudes des piscines. Ces phénomènes vont dépendre de la nature des matériaux et du seuil de coupure des modules membranaires utilisés.

3.1. Caractéristiques des procédés de filtration membranaire

La filtration membranaire est un procédé de séparation physique en phase liquide utilisant une membrane à la fois perméable et sélective, qualifiée de permselective. Cette membrane, selon ses caractéristiques intrinsèques et son mode d'utilisation, constitue une barrière permettant le transfert de certains composés et la rétention d'autres. Les forces motrices permettant les transferts à travers la membrane peuvent être une différence de concentration de part et d'autre de celle-ci et/ou une différence de pression, ou de potentiel électrique. Lors de la filtration, le volume et les composés dissous et particuliers de l'eau sont séparés en deux : le rétentat, qui représente la partie retenue par la membrane, et le perméat, qui passe à travers.

Les performances de filtration des procédés baromembranaires² qui font l'objet de ce présent avis sont évaluées par les notions de productivité (perméabilité) et d'efficacité (sélectivité). Il est d'usage de classer les membranes selon leurs capacités de rétention. Quatre types de procédés membranaires peuvent être ainsi définis en fonction de la taille moyenne des pores des membranes et de leurs seuils de coupure : l'osmose inverse (OI), la nanofiltration (NF), l'ultrafiltration (UF) et la microfiltration (MF). La figure 1 présente la correspondance de ces domaines de filtration avec les molécules et particules à retenir retrouvées dans les eaux de piscine (Aimar *et al.*, 2010, Guizard, 2000 ; Aptel *et al.*, 2002, Rabellier-Baudry *et al.*, 2012). Cette figure permet également la comparaison de l'efficacité des procédés membranaires avec celle d'un filtre à sable.

Le seuil de coupure est un critère très important dans le choix d'une membrane ; il représente la masse molaire minimale d'une molécule ou d'un composé retenu à 90% par la membrane. Dans le cadre de la filtration des eaux de piscine, cette notion permettra de sélectionner la membrane en fonction des composés que l'on souhaite arrêter, de leur taille

² Les autres procédés de filtration de liquides reposant sur d'autres forces motrices que la pression (électrodialyse ou pervaporation) induisent une élimination totale des ions en solution et ne sont pas adaptés à la filtration des eaux de piscines.

et de leur masse molaire. Les seuils de coupure des membranes de NF et d'UF sont mesurés à l'aide de sels ou de molécules modèles (e.g. polyéthylène glycols, dextrans) donnant un seuil de coupure en masse molaire ou en Dalton comme préconisé dans la norme AFNOR NFX 45-103³. Pour les membranes de MF (et dans certains cas d'UF), le seuil de coupure est souvent déterminé à l'aide de virus présentant un diamètre connu ; il sera exprimé en unité de longueur (μm ou nm).

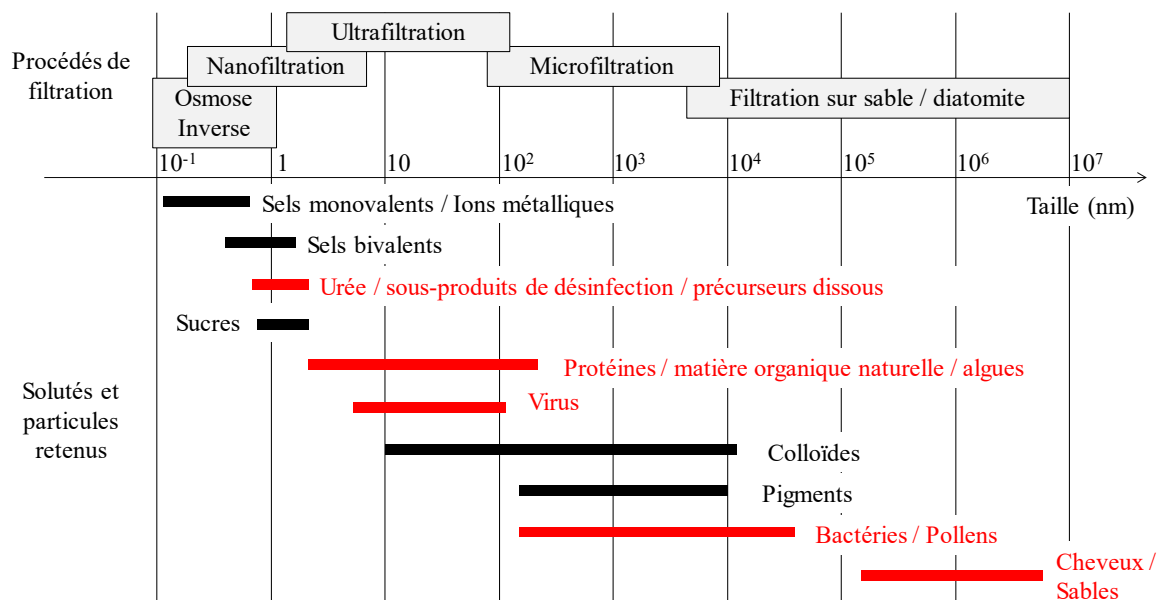


Figure 1 : Positionnement des procédés de filtration en fonction du diamètre de pores membranaires et des molécules et particules à retenir.

Un large spectre de matériaux organiques et inorganiques est utilisé pour la fabrication de membranes.

Les membranes inorganiques, essentiellement à base de céramiques, présentent comme avantages de grandes résistances thermique (200 °C), chimique (pH 0-14) et mécanique (résistance à la rupture) ainsi qu'une grande inertie vis-à-vis de nombreux réactifs dont les produits de désinfection utilisés pour traiter les eaux de piscine. Ces membranes couvrent la MF, l'UF et la NF jusqu'à un seuil de coupure de 1 kDa. Elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Le carbure de silicium (SiC) est un constituant plus récent des membranes céramiques. Ces membranes ne sont pas obtenues par dépôt de la peau sélective sur un support, ce qui leur permet de présenter une forte porosité (> 40%), une faible tortuosité et une forte hydrophobicité.

Les membranes organiques couvrent tout le domaine de filtration, de la MF à l'OI, et sont constituées à partir d'une large variété de polymères synthétiques ou naturels, réticulés ou non. Il est à noter que les membranes minérales sont plus coûteuses et ne couvrent pas l'ensemble du domaine de filtration (uniquement de la MF à la NF). Ces caractéristiques expliquent le fait que les membranes organiques représentent plus de 80% des systèmes utilisés dans le domaine de la filtration membranaire quel que soit l'usage (Remigy *et al.*, 2007). L'acétate de cellulose (AC), les polyamides, polyimides ou polyétherimides (PA, PI,

³ Afnor NF X 45-103 (annulée en août 2017)

PEI), la polysulfone (PS), la polyéthersulfone (PES) et les polymères fluorés (PVDF) sont les principaux polymères utilisés pour fabriquer ces membranes. À cette liste s'ajoutent les dérivés acryliques (polyacide acrylique et polyacrylonitrile (PAN)) qui présentent des avantages certains dans le domaine de la MF et de l'UF, notamment une bonne stabilité thermique et chimique et la possibilité d'un stockage à sec. Cependant, leur utilisation pour la filtration des eaux de piscine est difficilement envisageable dans les technologies actuelles du fait de leur faible résistance mécanique (Remigy *et al.*, 2007).

3.2. Efficacité des procédés membranaires

L'OI est techniquement le procédé membranaire le plus efficace en termes de rétention des composés dissous et particulaires lors de la filtration des eaux de piscines ou de lavage de filtres. Néanmoins, les coûts d'exploitation (énergétiques) liés aux pressions, à la faible perméabilité et l'absence de compatibilité des matériaux constitutifs actuels des membranes avec les produits de désinfection autorisés, n'en font pas un procédé de choix pour ce type d'applications. Sa mise en œuvre dans les filières de traitement des eaux de piscine ou de lavage de filtres nécessiterait une étape de déchloration au préalable.

La NF permet de retenir les matières en suspension (MES), les bactéries, les virus et quelques sous-produits de désinfection (SPD) en fonction du seuil de coupure sélectionné. Toutefois, en filtration directe, ces membranes risquent de se colmater de façon importante.

Les membranes d'UF sont adaptées pour la rétention des virus, des bactéries, et des matières en suspension. En revanche, ces membranes ne permettent pas l'arrêt des SPD.

La MF permet une bonne rétention des MES mais présente une rétention limitée vis-à-vis des bactéries et des virus. De plus, les membranes de microfiltration présentent un seuil de coupure important laissant présager un colmatage en profondeur plus difficilement régénérable. Parmi ces membranes, celles à base de céramique (*e.g.* en carbure de silicium -SiC) présentent des propriétés de résistance aux oxydants chimiques intéressantes (dont le chlore et l'ozone) mais les études existantes à ce jour portent uniquement sur l'abattement de la pollution particulaire. Il semble donc prématuré à ce stade de recommander ce type de matériau pour un usage de filtration en piscine.

La revue bibliographique a mis en évidence que, dans les études relatives à la filtration de l'eau des bassins par des procédés membranaires, ceux-ci (même ceux mettant en œuvre la NF) sont couplés à un autre procédé, principalement à de l'adsorption (charbon actif en grain CAG ou en poudre CAP).

Les travaux de recherche montrent que l'association de procédés d'adsorption sur charbon actif avec un module de nanofiltration peut contribuer à améliorer sensiblement la qualité de l'eau de piscine. L'ajout d'un module d'UF en amont d'un module NF rendra le couplage encore un peu plus efficace. Les résultats les plus significatifs d'un tel couplage concernent plus spécifiquement la réduction de la concentration en composés organohalogénés totaux (mesurée par le paramètre AOX, *Adsorbable Organic Halogens*). La mise en place d'un dispositif de filtration par charbon actif pourra néanmoins contribuer à une augmentation de la consommation de chlore libre.

Le couplage CAP/UF est celui qui a été le plus étudié et appliqué sur des bassins de piscine, soit en conditions réelles, soit en condition semi-réelles et sur des temps longs d'expérimentation. Cette combinaison de traitements montre de très bons résultats en termes d'abattement des précurseurs de SPD, des SPD (trihalométhane, haloacétonitriles, AOX, chlore combiné), et sur la turbidité de l'eau. En effet, le CAP permet d'adsorber le chlore combiné et une partie des SPD (ainsi que le chlore libre), tandis que l'UF permet de retenir une partie de la pollution particulaire.

Par ailleurs, l'ozone, en raison de son fort pouvoir oxydant, dégrade plus efficacement que le chlore les micro-organismes et les matières organiques. Placé en amont de l'étape de filtration par un procédé membranaire, la désinfection par l'ozone permettrait de réduire le colmatage des membranes d'UF et de NF. Toutefois, une étape de « désozonation » avant passage de l'eau sera nécessaire pour éviter un vieillissement prématuré notamment des membranes organiques.

Quelle que soit la technologie employée, les procédés membranaires s'avèrent particulièrement efficaces pour produire une eau clarifiée d'excellente qualité. La turbidité des eaux traitées par des procédés membranaires est nettement plus faible qu'après une filtration sur sable. Elle est généralement inférieure à 1 NFU. La rétention des micro-organismes sera dépendante du type de membrane de filtration mais s'avère nettement plus efficace que les rétentions constatées sur des filtres à sable. En revanche, l'élimination des précurseurs de SPD et celle des SPD eux-mêmes est très dépendante du type de filtration. Si les procédés membranaires et notamment l'osmose inverse peuvent, sur le plan théorique, réduire de façon drastique la concentration en SPD, leur mise en œuvre pour cet objectif s'avère peu adaptée pour les eaux de piscine. La littérature montre que pour atteindre ce double objectif (rétention de micro-organismes et réduction des SPD et/ou de leurs précurseurs), il est préférable d'adopter un couplage entre les procédés membranaires et les procédés d'adsorption (notamment du charbon actif (CAP ou CAG)).

Très peu d'études menées sur la filtration des eaux de lavage de filtre par des procédés de filtration membranaires en piscine ont été identifiées. L'efficacité de tels procédés pour cet usage n'a donc pas pu être clairement évaluée. Néanmoins, **les experts soulignent que, quel que soit le procédé de filtration membranaire utilisé, l'eau de lavage des filtres devra toujours être réinjectée en tête de la filière de traitement de l'eau** (sachant que les premières eaux de lavage des filtres devront être éliminées).

3.3. Innocuité des procédés membranaires

Les modules membranaires subissent des dégradations lors de leur usage du fait des contraintes chimiques (lavages avec des agents acides, basiques, résiduel de chlore) et physiques (différentiels de pression) auxquelles ils sont soumis. Cette dégradation peut impacter les matériaux constituant les membranes mais également les matériaux constituant le module membranaire⁴ (les empotages (colles, résines) et les carters de filtration).

L'utilisation des procédés membranaires pour la filtration des eaux de piscine engendre également un colmatage des membranes (dépôt de surface, adsorption en surface et dans les pores). En effet, le rétentat comprend des substances organiques, inorganiques et biologiques de différentes natures. Ces colmatants interagissent alors physiquement ou chimiquement avec le matériau membranaire et affectent réversiblement ou irréversiblement les propriétés de transfert des membranes (perméabilité, sélectivité). Lorsque les membranes sont colmatées de manière durable il est nécessaire de les traiter mécaniquement (contre-pression) ou chimiquement (lavage), pour restaurer leurs propriétés initiales. Ces traitements, appliqués classiquement en production d'EDCH, créent des stress supplémentaires qui peuvent conduire à un vieillissement prématuré des membranes, à une perte de performances et de fiabilité et à une augmentation du coût d'exploitation.

⁴ Les membranes sont assemblées sous forme de modules regroupant plusieurs membranes d'une même géométrie. Les membranes sont assemblées dans un carter avec une étanchéité entre le circuit d'alimentation et celui de récupération du perméat.

Le contact permanent des membranes avec les eaux chaudes chlorées (voire ozonées) présentes dans les bassins des établissements aquatiques peut également engendrer un vieillissement prématuré de ces dernières, voire une migration accélérée de certains des constituants du module membranaire vers l'eau. Certains de ces constituants pourraient, au contact du chlore, générer la production de SPD.

Les études répertoriées montrent que les membranes organiques à base de fluorure de polyvinylidène (PVDF) sont aujourd'hui plus stables que celles en polyéthersulfone (PES), en polysulfone (PSf) ou encore en polyamide (PA). Il semble donc que ces membranes soient plus aptes à une utilisation pour la filtration des eaux de piscine. Une attention particulière devra tout de même être portée aux additifs présents dans le matériau tel que la poly(N-vinyl) pyrrolidone (PVP), très facilement oxydée par le chlore. Les produits d'oxydation de la PVP ont été identifiés comme étant une succinimide et des acides carboxyliques dont la toxicité pour l'Homme n'est pas connue à ce jour. Toutefois, il est important de noter également que les quantités de PVP présentes dans les matériaux sont de l'ordre de quelques pourcents (3 à 5 % en masse). Par conséquent, ce produit et ses dérivés se retrouveront en très faibles concentrations dans l'eau des bassins au regard des grands volumes d'eau traitée.

Les matériaux inorganiques quant à eux n'ont pas fait l'objet d'étude spécifique de tenue au chlore et à la température car celles-ci sont considérées comme excellentes.

Aucune étude portant sur la filtration des eaux de bassins d'établissements aquatiques dans lesquels l'ozone est utilisé comme désinfectant n'a été identifiée. Cependant, lorsque cette pratique est mise en place sur une filière de traitement d'EDCH, il apparaît que les membranes en PTFE, plus hydrophobes que les membranes en PVDF, sont plus résistantes aux attaques de l'ozone. Les membranes minérales sont quant à elles résistantes à l'ozone. Concernant les matériaux utilisés pour les empotages et les modules membranaires, la littérature n'apporte aucun élément sur leur tenue au cours du temps dans les conditions spécifiques aux eaux de piscine.

3.4. Conclusion

Grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques, les membranes de NF, UF et MF peuvent remplacer les différents filtres (e.g. sable, diatomite, verre) actuellement utilisés pour la « clarification » des eaux de bassin. Néanmoins, dans l'objectif d'éliminer également les précurseurs des SPD et les SPD eux-mêmes, les experts recommandent alors d'avoir recours à la mise en place d'un procédé hybride (couplage de plusieurs traitements et en incluant en particulier un étage/une étape mettant en œuvre du charbon actif). Ces traitements complémentaires permettent de surcroît de préserver les caractéristiques des membranes.

Par ailleurs, si le procédé de filtration membranaire est installé dans une piscine dont l'eau est désinfectée par ozonation suivie d'une étape de chloration, les experts recommandent d'installer le procédé de filtration membranaire après l'étape de « désozonation » obligatoire avant que l'eau atteigne le bassin, afin de préserver les caractéristiques de la membrane.

Les membranes d'osmose inverse, grâce à leur haute sélectivité, permettent d'abattre significativement la turbidité de l'eau et la charge en micro-organismes. Quel que soit l'usage, les concentrations en carbone organique total (COT) et en sels dissous vont être fortement réduites lors de leur utilisation. Toutefois, les experts ne préconisent pas leur utilisation pour filtrer les eaux de piscine ou les eaux de lavage de filtres. En effet, il existe un risque de vieillissement accéléré des membranes de ce type en raison de leurs colmatages

importants en surface, du fait de la forte charge organique présente dans l'eau, et d'un fort risque de réaction des matériaux la constituant avec le chlore présent dans l'eau. En outre, les experts déconseillent l'utilisation des membranes d'OI car la minéralisation de l'eau s'en trouverait fortement impactée et la pression osmotique ferait que la quantité d'eau produite par les membranes ne dépasserait pas 50% de l'alimentation (taux de conversion de 50%). L'utilisation de ces membranes d'OI conduirait donc notamment à l'obligation de mettre en place une étape de reminéralisation de l'eau après l'étape de filtration sans quoi l'eau (*a priori* agressive) risquerait de dégrader des ouvrages. Les membranes d'OI sont donc déconseillées pour la filtration des eaux de piscine (quel que soit le type d'eau d'alimentation des bassins).

Les membranes de nanofiltration permettent l'élimination des MES, des bactéries et des virus, de la matière organique dont la masse molaire est supérieure à 250 Da et inférieure à 2000 Da, et des sels dissous multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates). En revanche, bien que certains matériaux les constituant soient plus résistants au chlore que ceux des membranes d'OI, les membranes de NF sont sensibles au colmatage et difficilement décolmatables. Elles nécessitent donc un prétraitement efficace pour éliminer les particules en suspension. Par ailleurs, les précurseurs des SPD (urée, créatinine) et les SPD eux-mêmes (< 250 Da) ne seront que très faiblement retenus par ce type de membranes. Par conséquent, les membranes de NF peuvent être utilisées seules pour filtrer les eaux de lavage de filtre mais doivent être couplées à un traitement complémentaire en cas d'utilisation pour la filtration des eaux des bassins des établissements aquatiques alimentés par de l'EDCH. Ce couplage permettra de retenir plus efficacement les précurseurs d'origine particulaire des SPD et une large fraction des SPD eux-mêmes (en cas de couplage avec du CAG).

Plus concrètement, les experts préconisent lors de l'utilisation de ce type de membrane, la mise en place d'une préfiltration (par filtre à sable, s'il est déjà présent dans le circuit hydraulique, ou par ajout d'un préfiltre à 100µm) et l'ajout d'un traitement par CAG en aval de la membrane. Par ailleurs, et pour les mêmes raisons que pour les membranes d'OI (modifications des caractéristiques minérales de l'eau, taux de conversion faible), les experts ne préconisent pas l'utilisation des membranes de NF pour la filtration de l'eau de mer ou des eaux minérales naturelles (nécessité d'une reminéralisation après traitement, pression osmotique élevée).

Les membranes d'ultrafiltration peuvent éliminer les MES, les bactéries, les virus, les protozoaires et leurs kystes et les autres composés de tailles ou de poids moléculaires supérieurs respectivement à 20 nm ou à 150 kDa. La taille des pores permet d'assurer la rétention des bactéries et des virus tout en laissant passer les sels dissous ce qui permet de conserver l'équilibre minéral de l'eau. En revanche, elles s'avèrent peu efficaces pour éliminer les précurseurs des SPD et les SPD eux-mêmes. Ainsi, elles peuvent être utilisées dans les établissements aquatiques pour la filtration des eaux de lavage de filtre ou la filtration des eaux des bassins en couplage avec un procédé d'adsorption. Un prétraitement par CAP (à exclure pour les membranes minérales) ou un post traitement par CAG est alors recommandé pour éliminer les SPD. Par ailleurs si le fonctionnement de la membrane est en mode interne-externe, les experts recommandent en complément l'installation d'un préfiltre en amont de la membrane (ou la conservation du filtre à sable dans le cas d'une installation existante) afin d'éviter la détérioration des membranes (prévention du colmatage ou de l'abrasion dans le cas des membranes minérales). Dans le cas du fonctionnement de la membrane en mode externe-interne, cette préfiltration n'est pas nécessaire. Dans tous les cas, lors de l'utilisation de ce type de procédé membranaire, une étape amont de coagulation-floculation n'est plus conseillée, des floccs⁵ de petites tailles pouvant venir colmater la membrane et réduire le flux de cette dernière.

⁵ Ensemble de particules d'un milieu dispersé qui adhèrent faiblement les unes aux autres

Enfin les mêmes recommandations peuvent être formulées pour l'utilisation des membranes de **microfiltration**. En effet, elles sont caractérisées par des pores entre 0,1 à 0,45 µm qui leur permettent d'éliminer bactéries, protozoaires et colloïdes « grossiers » mais pas les colloïdes les plus fins (e.g silice colloïdale) ni la totalité des virus.

Comme pour l'UF, un couplage avec un procédé d'adsorption sera nécessaire afin d'éliminer les SPD. Toutefois, pour les membranes de MF, les experts ne préconisent pas l'utilisation du CAP en amont car ce dernier risque de colmater les membranes organiques en profondeur. Par ailleurs, le CAP peut dégrader par abrasion la membrane de MF spécifiquement si cette dernière est une membrane minérale. En revanche, un filtre CAG peut être placé en amont de ce type de procédé. Enfin, afin de limiter le colmatage, une préfiltration par filtre à 100 µm environ est recommandée.

Les membranes d'UF et de MF peuvent être utilisées pour la filtration d'eau de mer mais le risque de colmatage sera plus important avec les membranes de MF.

En raison de l'absence de données disponibles, les experts ne peuvent pas conclure sur l'efficacité et l'innocuité des membranes d'UF et de MF pour filtrer les eaux minérales naturelles. Une étude de comparaison de ces deux procédés membranaires pour filtrer ce type d'eau serait nécessaire. Pour les piscines en eaux de mer, la littérature portant sur d'autres applications (e.g. prétraitement pour OI en dessalement d'eau de mer, traitement pour alimentation des ballasts de bateau, traitement pour alimentation de fermes conchylicoles) préconise l'utilisation de l'UF plutôt que la MF pour limiter le colmatage irréversible.

La tenue au chlore des membranes d'UF et de MF est dépendante du matériau utilisé. Leur résistance chimique est cependant bien supérieure à celle des membranes d'OI et de NF (à base de polyamides). Les membranes en PVDF présentent une résistance à l'attaque par le chlore ou l'ozone plus importante que d'autres matériaux tels que le PES.

Proposition de mise en œuvre des membranes pour le traitement des eaux de rétrolavage des filtres à sable

Comme signalé *supra*, les membranes de MF ou d'UF présentent les caractéristiques techniques les plus adaptées pour cet usage. Afin d'optimiser la filtration des eaux de lavage de filtres par ces procédés membranaires, les experts recommandent que l'eau de lavage des filtres soit rejetée dans le réseau des eaux usées pendant 1 à 2 minutes⁶ en début de cycle de lavage, de manière à s'assurer que l'eau la plus chargée en matière organique soit évacuée. Les experts préconisent ensuite de préfiltrer l'eau à 200 µm avant qu'elle soit filtrée par le système membranaire. L'eau est alors soit :

- conservée dans une bache dite « bache d'eau propre » en vue de sa réutilisation pour le lavage des filtres ;
- chlorée puis envoyée dans le bac tampon en tant qu'eau d'appoint.

Les experts soulignent également qu'une attention particulière devra être portée à l'éventuelle présence de silice dans les eaux de lavage de filtre qui pourrait abraser les membranes minérales.

Les experts soulignent enfin que l'ensemble des procédés membranaires ne peuvent en aucun cas être considérés comme des procédés de désinfection, et, qu'à ce titre, il n'est pas envisageable de réduire les concentrations de désinfectants dans les bassins telles que fixées dans la réglementation (chlore libre actif compris entre 0,4 et 1,4 mg.L⁻¹ en l'absence de stabilisant, chlore libre disponible supérieur à 2 mg.L⁻¹ en cas d'utilisation de chlore stabilisé).

⁶ En fonction de la variation de la turbidité

Le tableau I synthétise les domaines et conditions d'utilisation des différents procédés membranaires, que ce soit pour la filtration continue des eaux des bassins, ou pour la filtration des eaux de lavage des filtres.

Tableau I : Domaines et conditions d'utilisation des membranes pour la filtration des eaux de piscines

Procédés membranaire	Rétrolavage des filtres	Filtration des eaux de bassins	Élimination	Couplage nécessaire	Coût d'équipement /d'investissement	Coût de revient
Osmose inverse	Risque de colmatage important Effet du chlore sur le vieillissement des membranes	Déminéralisation totale de l'eau	MES, micro-organismes composés inorganiques, organiques Sels dissous mono et multivalents, SPD, précurseurs de SPD	Production d'une eau agressive nécessitant une reminéralisation et une remise à l'équilibre calco-carbonique	+	+++ Pression d'utilisation
Nanofiltration		Couplage nécessaire	MES, micro-organismes, composés inorganiques, organiques de masse moléculaire supérieure à 250 Da et inférieure à 2000 Da, sels dissous multivalents	Couplage avec traitement au CAG en aval pour élimination des SPD. Production d'une eau pouvant devenir agressive nécessitant une reminéralisation	+++	++
Ultrafiltration		Préfiltration et Prétraitement conseillés Coagulation non préconisée Risque d'abrasion des membranes céramiques si couplées avec CAP en	Totale : MES, Micro-organismes Partielle : Composés inorganiques, organiques de masses moléculaires	Si l'objectif est l'élimination des SPD Couplage avec traitement CAG en aval. Le couplage	+	+

		amont	supérieures à 60-70kDa	avec le CAP en amont est envisageable uniquement si les membranes sont organiques.		
Microfiltration	Risque de colmatage en profondeur important	Préfiltration et prétraitement conseillés Coagulation non préconisée Risque d'abrasion des membranes céramiques si couplées avec CAP en amont	Totale : MES, Bactéries, Partielle : Virus	Couplage avec traitement CAG en aval si l'objectif est l'élimination des SPD.	+	+

Attestation de conformité sanitaire des matériaux et procédés pour filtrer l'eau des piscines

Les modules membranaires utilisés pour la filtration des EDCH doivent disposer, avant leur mise sur le marché d'une attestation de conformité sanitaire (ACS)⁷. Elle est délivrée par un laboratoire agréé qui examine la formulation chimique des modules. Il en est de même pour les produits de conditionnement, de conservation, de nettoyage et de désinfection recommandés pour ce module. L'ACS permet de vérifier que les produits et matériaux ne sont pas susceptibles d'altérer les caractéristiques organoleptiques, physico-chimiques et microbiologiques de l'eau par relargage des constituants de la membrane, du module complet et de ses accessoires. En cas de conformité de la formulation chimique, des essais de migration représentant des conditions normales d'utilisation (pour une application en production d'EDCH), de nettoyage et de désinfection sont réalisés.

Pour les usages en piscine, il n'existe pas de réglementation concernant l'évaluation des procédés membranaires. Certaines agences régionales de santé (ARS) recommandent l'usage de membranes ayant obtenu une ACS pour filtrer les EDCH pour pouvoir être utilisées dans les établissements aquatiques quel que soit leur usage.

Toutefois, le chlore (ou l'ozone) présent dans les eaux de piscine peut réagir avec les matériaux constituant les modules membranaires et engendrer la formation éventuelle de SPD. Leurs natures ainsi que leur éventuelle toxicité ne sont actuellement pas totalement connus. Les experts recommandent donc d'adapter le protocole actuel d'essais en vue de l'obtention d'une ACS pour l'EDCH, pour les eaux de piscine. Ils proposent notamment d'évaluer les membranes en conditions d'utilisation, en particulier en présence de produits de nettoyage. L'intégrité des membranes, après un délai d'usage, pourra être également vérifiée comme dans le cas des unités de production d'EDCH par injection d'air de manière régulière et suivi d'un débit de fuite.

Dans l'attente de la mise en place d'un protocole spécifique pour usage en piscine, l'ACS pour l'EDCH doit être appliquée en première vérification car elle garantit la composition chimique des matériaux constituant le module membraneire (membrane et accessoires). Des essais complémentaires et adaptés devront permettre d'étudier le vieillissement des modules membranaires au contact de concentrations de chlore (et/ou d'ozone) retrouvées en piscine pendant un temps significatif.

L'adaptation du protocole nécessite des essais préalables en laboratoire qui permettront notamment de définir la liste des critères à rechercher ainsi que les limites d'acceptabilité de ces critères.

En complément, des essais spécifiques devront être réalisés si le pétitionnaire souhaite que ces membranes soient utilisées dans des piscines alimentées par de l'eau de mer ou de l'eau minérale naturelle.

3.5. Conclusion du CES « Eaux »

Le CES « Eaux » adopte les conclusions et recommandations du groupe de travail « filtration membraneire ».

4. CONCLUSIONS DE L'ANSES

L'eau des bassins de piscine accueillant du public doit être filtrée, désinfectée et désinfectante en permanence pour assurer la sécurité sanitaire des baigneurs au regard des deux principaux contaminants que sont les matières particulaires, support notamment des micro-organismes pathogènes et pathogènes opportunistes, et les matières organiques dissoutes, apportées

⁷ Arrêté du 22 juin 2012 modifié relatif aux conditions de mise sur le marché et de mise en œuvre des modules de filtration membraneire utilisés pour le traitement d'EDCH pris en application de l'article R-1321-50 (I et II) du CSP.

majoritairement par les baigneurs. La filière de traitement mise en place à cet effet doit également limiter au maximum les sous-produits de désinfection (SPD), dont le nombre et la concentration varient fortement selon les conditions d'exploitation et d'usage voire de l'origine de l'eau alimentant les bassins, pour éviter les risques chimiques.

Dans la filière de traitement de l'eau, la désinfection et le caractère désinfectant résultent de l'emploi de produits biocides dûment autorisés, qui sont le plus souvent des produits chlorés, éventuellement complétés par un traitement à l'ozone. Pour autant, l'atteinte des objectifs sanitaires ne peut se faire sans intégrer dans cette filière une composante de filtration, notamment pour éliminer les matières en suspension (MES).

La filtration sur sable est le procédé de filtration le plus utilisé actuellement en France. Cette technique de filtration employée seule ne permet pas toujours de respecter les limites réglementaires relatives à la qualité de l'eau ce qui nécessite alors, pour les atteindre, d'augmenter le taux de renouvellement de l'eau des bassins. De plus, les experts ont indiqué que certains micro-organismes (e.g. mycobactéries atypiques, *Pseudomonas aeruginosa*, kystes de *Giardia* et oocystes de *Cryptosporidium*) peuvent s'adapter aux conditions environnementales et sont résistants aux traitements de désinfection couramment utilisés.

Compte tenu de certaines limitations de performance et inconvénients d'installation ou d'exploitation (fréquence de lavages et quantité d'eau nécessaire, surface occupée) des filtres actuellement en usage, et plus généralement dans le cadre de la ré-écriture globale de la réglementation relative aux piscines accueillant du public, l'Agence a été saisie par la Direction générale de la santé pour expertiser les procédés de filtration membranaires (recensement, efficacité, conditions d'usage), dans le prolongement de l'avis formulé sur le projet de décret (Anses, 2019).

L'Anses endosse les conclusions et recommandations du GT « Filtration membranaire piscine » et du CES « Eaux ».

Les travaux menés ont permis de clarifier les éléments de performance, les conditions d'usage, les limitations spécifiques aux différentes familles de procédés membranaires pouvant être utilisés pour la partie filtration des filières de traitement, principalement pour les eaux alimentant les bassins, et également pour le traitement des eaux de rétrolavage de filtre.

Sans revenir sur le détail de chacune d'elles, l'Agence retient que les caractéristiques physico-chimiques des procédés membranaires (NF, UF et MF) leur permettent de remplacer avantageusement sur le plan des performances les filtres actuellement utilisés pour la clarification des eaux de bassin, moyennant l'observation de certaines recommandations (mettre en place d'un procédé hybride incluant en particulier une étape mettant en œuvre du charbon actif, et une étape d'élimination de l'ozone en amont des membranes si l'ozone est utilisé comme agent de désinfection afin de protéger la membrane dans le temps). Plus largement, elle appelle l'attention des opérateurs des établissements sur la diversité des paramètres à prendre en compte dans les choix d'investissement.

S'agissant de l'innocuité de ces dispositifs, elle souligne la recommandation des experts de pouvoir disposer, moyennant les adaptations nécessaires (prise en compte des conditions propres aux eaux de piscine, en particulier la température et la concentration en chlore), d'un protocole permettant de délivrer des autorisations de conformité sanitaire, à l'instar de ce qui se pratique pour l'EDCH. Cette adaptation pourra nécessiter des travaux et essais en laboratoire.

S'agissant de l'efficacité des filtres et de son maintien dans le temps (vieillessement des membranes, des modules, capacité à traiter des eaux présentant des faciès physico-chimiques se démarquant de l'EDCH) en conditions opérationnelles, l'Anses considère qu'il est nécessaire que les metteurs en marché fondent les revendications qu'ils affichent pour leurs produits sur des essais documentés ou des publications étayées et recommande aux opérateurs des

établissements d'être vigilant sur ce point, d'autant que des installations expérimentales sont désormais disponibles.

Par ailleurs, si les procédés de filtration membranaire peuvent permettre d'améliorer la qualité de l'eau, l'Agence estime également utile de rappeler qu'une étape de coagulation/floculation en amont de l'étape de filtration sur sable peut également apporter des effets bénéfiques du même ordre (Anses, 2010).

Enfin, l'Anses souligne que la principale source d'apports des contaminants dans les eaux de bassins sont les usagers de la piscine. Ainsi, le moyen le plus économique et le plus efficace pour accroître la qualité de l'eau des bassins est de limiter au maximum ces apports, ce qui passe en premier lieu par les mesures d'hygiène corporelle des baigneurs. [Elle note d'ailleurs que c'est un point qui ressort nettement dans certaines comparaisons effectuées dans la littérature pour la performance de procédés de même technologie utilisés dans différents pays]. De ce fait, elle rappelle ses avis antérieurs (2019, 2010) quant à l'importance, pour les établissements de faire connaître ces règles, et pour les utilisateurs de les observer afin de bénéficier d'une sécurité optimale en minimisant les coûts d'installation et d'exploitation des filières et, surtout, les quantités de produits de désinfection à mettre en œuvre.

Dr Roger Genet

MOTS-CLES

Procédés membranaires, filtration, eaux de piscine, traitement de l'eau, sous-produits de désinfection, micro-organismes

Membrane, filtration, swimming pool water, water treatment, disinfection by-product, microorganisms.

BIBLIOGRAPHIE

Aimar P., Bacchin P., Maurel A. (2010). Filtration Membranaire – Mécanismes de Transfert. Techniques de l'Ingénieur J 2 789.

Aptel P., Moulin P., Quemeneur F. (2002). Les cahiers CFM n°2 : Micro et ultrafiltration : conduite des essais.

Guizard C. (2000). Les cahiers du CFM n°1 : Le Guide de la nanofiltration.

Rabiller-baudry M., Gesan-Guiziou G., Causserand C. (2012). Cahier du CFM n°5 : Le nettoyage des équipements à membrane : une étape clef dans la production durable. Applications : Fluides alimentaires, eau potable, eaux usées.

Remigy J.C., Desclaux S. (2007). Filtration Membranaire – Présentation des Membranes et Modules. Techniques de l'Ingénieur J 2 : p.791.

Utilisation des procédés membranaires pour le traitement des eaux de piscine

Saisine 2018-SA-0034

RAPPORT d'expertise collective

« CES Eaux »

« GT Filtration membranaire »

Mai 2020

Mots clés

Procédés membranaires, filtration, eaux de piscine, traitement de l'eau, sous-produits de désinfection, micro-organismes

Membrane, filtration, swimming pool water, water treatment, disinfection by-products, microorganisms

Présentation des intervenants

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

GROUPE DE TRAVAIL

Président

M. Jean-Luc BOUDENNE – Professeur – Université Aix-Marseille – Métrologie des eaux, chimie et qualité des eaux. Laboratoire Chimie de l'environnement.

Membres

Mme Christel CAUSSERAND – Professeur des Universités - Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503- Université de Toulouse 3, Paul Sabatier – Filtration membranaire – Applications au traitement des eaux - Evolution des propriétés en cours d'usage - Elimination de contaminants.

M. Nicolas CIMETIÈRE – Enseignant chercheur – École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes – Analyse et traitement des eaux (EDCH, micropolluants organiques).

M. Fabien GÉRARDIN – Responsable d'études – INRS – Traitement de l'eau, séparation membranaire, photocatalyse, risque chimique, sous-produits de désinfection.

M. Philippe MOULIN – Professeur des Universités, Responsable de l'Equipe Procédés Membranaires (EPM) de l'UMR 7340, Aix-Marseille Université.

M. Benoît TEYCHENE - Enseignant chercheur - Université de Poitiers & IC2MP (UMR 7285). Étude du colmatage membranaire dans les procédés de traitement des eaux et étude du vieillissement au chlore des matériaux polymères poreux.

RELECTEUR

Mme Christelle WISNIEWSKI – Professeur des Universités, rattachée à la faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques de Montpellier et à l'Équipe Procédés de transformation et stabilisation de produits agro-alimentaires de l'UMR QualiSud - Génie des procédés appliqués à l'environnement. Transfert et séparation sur membranes poreuses.

COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés par le CES suivant :

- CES – Eaux

Président

M. Gilles BORNERT – Chef de service – 32^E Groupe vétérinaire des armées de Rennes – Microbiologie, réglementation, situations dégradées, Sûreté des approvisionnements en eau.

Membres

Mme Claire ALBASI – Directrice de recherche/Docteur ingénieur – UMR 5503, Laboratoire de génie chimique, CNRS-INPT-UPS, Toulouse – Produits et procédés de traitement de l'eau

dont membranes, assainissement, chimie de l'eau, utilisation de ressources en eau alternatives.

Mme Sophie AYRAULT – Responsable du Thème Cycle biogéochimique et Traceurs dans l'Environnement/Docteur habilité à diriger des recherches – Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) du CEA, Gif-sur-Yvette – Géochimie des métaux dans l'environnement.

M. Jean BARON – Responsable de département/Ingénieur de recherche – Eau de Paris – Matériaux au contact de l'eau, produits et procédés de traitement de l'eau (filiales de traitement), corrosion.

M. Jean-Luc BOUDENNE – Professeur – Université Aix-Marseille – Métrologie des eaux, chimie et qualité des eaux. Laboratoire Chimie de l'environnement.

Mme Corinne CABASSUD – Professeure – INSA, Toulouse –Toulouse Biotechnology Institute, UMR INSA-CNRS-INRA – Produits et procédés de traitement de l'eau dont membranes, chimie de l'eau.

Mme Véronique CARON – Expert médical en santé au travail – INRS – Médecin du travail en charge du risque biologique (zoonotique) et milieu de travail.

M. Jean CARRÉ – Retraité, Docteur en sciences – Hydrogéologie, ressources en eau, périmètres de protection des captages et expérience terrain.

Mme Hélène CELLE-JEANTON – Professeure – Université Franche Comté – Hydrogéologie, hydrogéochimie.

M. Nicolas CIMETIÈRE – Enseignant chercheur – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes – Analyse et traitement des eaux (EDCH, micropolluants organiques).

M. Christophe DAGOT – Directeur adjoint/Professeur – ENSIL, Limoges – Eaux usées, procédés de traitement, Antibiorésistance, environnement, utilisation de ressources en eau alternatives.

Mme Isabelle DUBLINEAU – Chargée de mission auprès du directeur de la radioprotection de l'Homme/Docteur habilité à diriger des recherches – IRSN, Fontenay-aux-Roses – Toxicologie, Radioéléments.

M. Johnny GASPERI – Chercheur – Université Gustave Eiffel – Département Géotechnique, Environnement, Risques Naturels et Sciences de la Terre – Micropolluants organiques, eaux urbaines, eaux de surface, traitements des eaux usées.

M. Jean-Louis GONZALEZ – Chercheur/Docteur habilité à diriger des recherches – IFREMER – Milieu marin, contaminants chimiques, spéciation, modélisation, échantillonnages passifs.

M. Jean-François HUMBERT – Directeur de recherche/Docteur habilité à diriger des recherches – UMR BIOENCO, INRA, Paris – Microbiologie de l'eau dont cyanobactéries, écologie microbienne.

M. Frédéric HUNEAU – Chef du département Géologie Hydrogéologie – Université de Corse – Hydrogéologie, hydrogéochimie.

M. Yves LÉVI – Professeur de santé publique et environnement – Université Paris Sud – Santé publique, Santé environnement, polluants émergents, évaluation de risques sanitaires, écologie microbienne.

M. Laurent MOULIN – Responsable du département recherche et développement – Eau de Paris – Microbiologie, virologie, traitements de désinfection, amibes.

M. Daniel PERDIZ – Maître de conférences/Pharmacien toxicologue – Université Paris 11 Sud – Toxicologie, génotoxicité, perturbateurs endocriniens dans l'eau.

Mme Fabienne PETIT – Enseignant chercheur/Professeur – Université de Rouen/UMR CNRS M2C – Écologie microbienne.

M. Mohamed SARAHA – Professeur – Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal – Produits et procédés de traitement de l'eau, photochimie, oxydation avancée, chimie réactionnelle de l'eau.

Mme Marie-Pierre SAUVANT-ROCHAT – Professeur – Université d'Auvergne/Faculté de Pharmacie, Clermont-Ferrand – Santé publique et environnement, épidémiologie, évaluation de risques sanitaires.

Mme Anne TOGOLA – Chef de projet de recherche – BRGM – Micropolluants organiques, chimie analytique, eaux souterraines

Mme Michèle TREMBLAY – Docteur en médecine spécialiste en santé communautaire/Médecin conseil en santé au travail et en maladies infectieuses – Institut de santé publique du Québec/Direction de santé publique de Montréal – Santé travail, microbiologie de l'eau.

Mme Michèle VIALETTE – Chef de service/Docteur habilité à diriger des recherches – Institut Pasteur de Lille – Microbiologie de l'eau dont virologie.

Mme Bénédicte WELTÉ – Retraitée, Docteur en sciences – Produits et procédés de traitement de l'eau (tous procédés, filières de traitement).

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Carole CATASTINI – Chef de projets scientifiques – unité d'évaluation des risques liés à l'eau.

Contribution scientifique

M. Quentin DELAMARCHE – Stagiaire – unité d'évaluation des risques liés à l'eau

Mme Pascale PANETIER – Responsable de l'unité d'évaluation des risques liés à l'eau

Secrétariat administratif

Mme Virginie SADE – Anses

AUDITION DE PERSONNALITÉS EXTÉRIEURES

AFNOR

M. Frédéric CAPUANO – Membre de la commission S52 - filtration

AQUASOURCE -SUEZ

M. Patrick SAUVADE – Ingénieur innovation

EVOQUA

M. Jean-Michel LEVAY – Directeur France

Laboratoire CARSO

Mme Christelle AUTUGELLE – Responsable Laboratoire Matériaux au contact de l'eau

Laboratoire Eurofins-Expertise environnement

Mme Émilie BAILLY – Responsable Technique

M. Nicolas GOETZ – Chef de secteur, essais de conformité des produits de réseaux d'eau potable.

POLYMEM

M. Olivier LORAIN – Ingénieur recherche et développement

M. Maxime ZEVACO – Ingénieur commercial

SYCLOPE

M. Julien MOUSSIN – Responsable commercial France

SAINT GOBAIN

M. Fabiano RODRIGUEZ – Directeur commercial filtration liquide

Gestionnaires de piscine :

Alréo – M. FOLL Nicolas – Directeur du centre aquatique

Centerparcs – M. BARANT Thierry – Responsable technique

Les 3 vagues – M. BONELLO Pascal – Directeur du centre aquatique

L'Hippocampe – M. NOBLESSE Hervé – Responsable technique

Piscine de Pont-de-Vaux – M. QUESNEL Nicolas – Service maintenance

Stade nautique de Pau – M. MARTIN Franck – Directeur technique

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Liste des tableaux	10
Liste des figures.....	10
Sigles et abréviations	12
Glossaire	13
1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise	16
1.1 Contexte	16
1.2 Objet de la saisine	17
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation	17
1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.....	17
2 Aspects réglementaires relatifs aux procédés de filtration en France et à l'international	18
2.1 Agrément des procédés membranaires utilisées pour la filtration des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).....	18
2.2 Filtration en piscine.....	18
2.2.1 En France	18
2.2.2 À l'international	19
3 Origine des contaminations dissoute et particulaire dans les eaux de piscine	21
3.1 Contamination apportée par les baigneurs	22
3.1.1 Contamination dissoute	22
3.1.2 Contamination particulaire.....	24
3.2 Contamination liée à la formation de sous-produits de désinfection	26
3.3 Contamination apportée par l'eau alimentant les bassins	29
3.4 Autres sources de contamination.....	34
4 Dangers des eaux de piscines.....	35
4.1 Agents pathogènes	35
4.2 Sous-produits de désinfection.....	37
5 Traitement de l'eau des piscines publiques en France	40
5.1 Présentation générale de la filière conventionnelle de traitement	40
5.1.1 Système de recirculation	41
5.1.2 Bac tampon et apport d'eau neuve.....	42
5.1.3 Filtration	42
5.1.3.1 Filtre à sable	42
5.1.3.2 Filtre à diatomite (ou à diatomées)	43
5.1.3.3 Filtre à cartouches	43
5.2 Efficacité des traitements de filtration conventionnels en piscine	43

5.3	Cas d'utilisation des procédés membranaires en piscine en France	46
6	Les procédés membranaires	48
6.1	Principe de fonctionnement	48
6.2	Domaines de filtration membranaire	49
6.3	Matériaux membranaires	51
6.4	Modules membranaires et géométrie des membranes.....	52
6.5	Facteurs ayant un impact sur l'évolution des performances des membranes	54
6.5.1	Propriétés mécaniques intrinsèques du matériau	55
6.5.2	Le type de colmatage	55
6.5.3	Les différentiels de pression (en filtration et rétrolavage).....	55
6.5.4	Les agents chimiques de nettoyage	55
7	Efficacité des procédés membranaires	57
7.1	Élimination de la contamination particulaire	57
7.1.1	Microfiltration.....	57
7.1.2	Ultrafiltration.....	59
7.2	Élimination de la contamination dissoute.....	61
7.2.1	Ultrafiltration.....	61
7.2.2	Nanofiltration.....	62
7.2.3	Osmose inverse.....	64
7.2.4	Couplage de deux procédés membranaires.....	64
7.3	Filtration membranaire pour réutilisation des eaux de lavage des filtres	65
8	Innocuité des procédés membranaires.....	67
8.1	Vieillessement des matériaux membranaires.....	67
8.1.1	Notion de dose d'exposition.....	67
8.1.2	Vieillessement des membranes organiques en polyamide	68
8.1.3	Vieillessement des membranes organiques en polyéthersulfone	69
8.1.4	Vieillessement des membranes organiques en fluorure de polyvinylidène (PVDF).....	71
8.1.5	Effet de la température sur le vieillissement des membranes organiques.....	71
8.1.6	Impact de l'ozone sur l'intégrité des membranes	72
8.2	Innocuité des matériaux constituant les empotages et les modules membranaires	73
8.2.1	Les empotages	73
8.2.2	Les modules.....	73
9	Conclusions et recommandations	75
10	Bibliographie	81
ANNEXES	96	
Annexe 1- Lettre de saisine.....	97	

Annexe 2- Niveaux de concentration en filtres UV organiques retrouvées dans les piscines en Europe.....	99
Annexe 3- Concentration en sous-produits de désinfection dans les eaux de piscine	100
Annexe 4- Chimie du chlore et des chloramines.	102
A. Break point et formation des chloramines	102
B. Focus sur la trichloramine.....	103
Annexe 5- Nature des sous-produits de désinfection retrouvées dans l'étude menée en Espagne par Richardson <i>et al.</i> (2010)	105
Annexe 6- Fractionnement par taille moléculaire des SPD présents en piscine réalisé avec des membranes présentant un seul de coupure de 200 et 1000 Daltons	106
Annexe 7- Propriétés physico-chimiques des principaux sous-produits de désinfection identifiés dans les piscines.....	107
Annexe 8- Valeurs Toxicologiques de référence des principaux sous-produits de désinfection trouvés en piscine.....	109
Annexe 9- Questionnaire adressé aux ARS.....	111
Annexe 10- Résistance de différents constituants de membrane en fonction du temps.....	113
Annexe 11- Mécanismes de dégradation de la PVP en présence d'hypochlorite de sodium.....	114
Annexe 12- Mécanismes de dégradation du PES en présence d'hypochlorite de sodium.....	115

Liste des tableaux

Tableau I : Principaux composés azotés de l'urine et de la sueur (OMS, 2006).....	24
Tableau II : Quantité de micro-organismes émis par baigneur (partiellement repris de Keuten <i>et al.</i> , 2011).....	25
Tableau III : Potentiel de formation de sous-produits de désinfection à partir de précurseurs dissous et particulaires (chloration à pH = 7,0).....	26
Tableau IV : Limites et références des SPD dans l'EDCH vs concentration en SPD dans les eaux de piscine en France (alimentées par de l'EDCH)	31
Tableau V : Principaux virus et bactéries susceptibles d'être retrouvés dans les piscines alimentées par de l'EDCH (Anses, 2010).....	36
Tableau VI : Génotoxicité et cancérogénicité des THM, AHA, et THA	38
Tableau VII : Comparaison de l'efficacité de différents médias filtrants pour la rétention d'oocystes de <i>Cryptosporidium</i> et de particules rigides sphériques (1 et 5 µm).....	44
Tableau VIII : Synthèse des réponses au questionnaire adressé aux ARS.....	46
Tableau IX : Propriétés des principaux matériaux utilisés pour la production de membranes (Compilation de données fabricants).....	51
Tableau X : Performances comparées des différents types de membranes et modules.....	53
Tableau XI : Solutions de nettoyage en fonction du type de colmatage	56
Tableau XII : Propriétés physico-chimiques de quelques micro-organismes d'intérêt sanitaire dans les eaux de piscines	59
Tableau XIII : Comparaison de la qualité moyenne de l'eau dans les piscines en fonction des procédés de filtration combinés.....	64
Tableau XIV : Compatibilité des membranes polymères commerciales vis-à-vis des oxydants utilisées en traitement de l'eau	73
Tableau XV : Efficacité/innocuité des procédés membranaires	78

Liste des figures

Figure 1 : Spéciation du chlore dans les eaux de piscine	13
Figure 2 : Stripage par cascades d'eau (source : ARS Côte d'Armor, mai 2017).....	15
Figure 3 : Exemple de filière de traitement d'eau de piscine (DDASS-DRASS Auvergne, 1997).	41
Figure 4 : Valeurs de DCO, azote total et MES dans les eaux de premier lavage de filtres (FP : filtre à sable ; FPA : filtre sable +anthracite ; FAFM : filtre à billes de verre ; FD : filtre à diatomées ; COD = Chemical Oxygen Demand = Demande chimique en oxygène (DCO) ; Total nitrogen = Azote total ; TSS = MES) (Wyczarska-Kokot et Lempart, 2019).....	45
Figure 5 : Schéma du principe de filtration membranaire basé sur un effet stérique.....	48
Figure 6 : Filtration en mode frontal (a) et tangentiel (b).....	49
Figure 7 : Positionnement des procédés de filtration en fonction du diamètre de pores membranaires et des molécules et particules à retenir.	50
Figure 8 : Représentation schématique d'un module membranaire spiralé.....	52
Figure 9 : Représentation schématique d'un module de fibres creuses	52
Figure 10 : Membrane de structure asymétrique double peau (gauche), membrane composite (droite)	53
Figure 11 : Concentrations stationnaires en chlore libre, chlore combiné et trichloramine (A) et en chloroforme, dichlorobromométhane, dibromochlorométhane, dichloroacétonitrile et chloropicrine (B) dans le bassin pilote en fonction des couplages de traitement appliqué	62
Figure 12 : Taux d'abattement moyen en chlore libre, chlore combiné, trichloramine, dichloroacétonitrile après traitement unique	62
Figure 13 : Evolution temporelle de la concentration en COD et en AOX dans l'eau de la piscine au cours de l'expérimentation menée. PAC (Powder activated Carbon) = CAP (Charbon actif en poudre).....	63

Figure 14 : Effets principaux de la concentration en chlore total (noté ici Cl _T) et de la valeur de pH sur les performances et propriétés des membranes en polyamide.....	69
Figure 15 : Évolution des différentes formes du chlore en présence ou non d'azote ammoniacal....	102
Figure 16 : Modèle de Jafvert et Valentine pour la chloration de l'ammoniaque	103
Figure 17 : Comparaison de la réactivité de la trichloramine et du chlore libre vis-à-vis de composés organiques modèles.	104
Figure 18 : Gamme du module élastique maximum et de la résistance à la traction de fibres creuses d'UF fabriquées à partir de divers matériaux.....	113

Sigles et abréviations

AOP : procédé d'oxydation avancée

AOX : composés organohalogénés adsorbables (adsorbable organic halogens)

BFA (Body Fluid Analogue) : mélange synthétique des principaux constituants de la sueur et de l'urine

CAG : charbon actif en grain

CAP : charbon actif en poudre

COD : carbone organique dissous

COT : carbone organique total

DCO : demande chimique en oxygène

DCCNa : dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa)

DPD : diéthylparaphénylène-diamine

EDCH : eau destinée à la consommation humaine

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform InfraRed spectroscopy)

HAA : acides haloacétiques

HAN : haloacétonitriles

HC : hydrate de chloral ou trichloroacétaldehyde

MEB : microscopie électronique à balayage

MES : matières en suspension

MIMS : membrane introduction mass spectrometry (spectrométrie de masse à introduction par membrane)

MON : matière organique naturelle

NDMA : N-nitrosodiméthylamine

NF : nanofiltration

NFU (Nephelometric Formazin unit) : unité de mesure de la turbidité standard (mesure de la turbidité sous un angle de 90° à une longueur d'onde de 860 nm), la NTU constitue l'unité de mesure de la turbidité des États-Unis (mesure de la turbidité sous un angle de 90° mais à une longueur d'onde différente). Ainsi pour de faibles turbidités, inférieures à 10 à 20 NFU, 1 NFU=1NTU ; pour des turbidités supérieures, 1NFU=0,6NTU.

OI : osmose inverse

PA : polyamide

PAN : polyacrylonitrile

PE : polyéthylène

PEI : polyétherimide

PES : polyéthersulfone

PI : polyimide

PMMA : polyméthacrylate de méthyl

PSf : polysulfone

PTM : pression transmembranaire

PVC : polychlorure de vinyle

PVDF : fluorure de polyvinylidène

PVP : poly(N-vinyl) pyrrolidone

SPD : sous-produit de désinfection
 TCCA : acide trichloroisocyanurique
 TCCNa : trichloroisocyanurate de sodium
 TCEP : tris(2-chloroéthyl) phosphate
 TCIPP : tris(1-chloro-2-propyl) phosphate
 TDCIPP : tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate
 TNBP : tri-*n*-butyl phosphate
 THM : trihalométhanes
 TPHP : triphényl phosphate
 TNBP : tributyl phosphate
 UF : ultrafiltration

Glossaire

Chlore actif, chlore combiné, chlore disponible, chlore libre, chlore total :

En solution, le chlore existe sous différentes formes chimiques, selon qu'il se trouve libre ou associé à d'autres molécules organiques ou minérales (figure 1). Le *chlore total* représente la somme du *chlore libre* et du *chlore combiné*. Des équilibres chimiques complexes dépendants des concentrations et du pH régissent ces différentes formes chimiques.

Le *chlore libre* (ou *chlore disponible* ou *chlore résiduel*) correspond à la somme du chlore actif et du chlore potentiel. Le *chlore actif* fait référence à la forme active / désinfectante du chlore, vis-à-vis des micro-organismes. La concentration en chlore actif représente la somme des concentrations en acide hypochloreux (HOCl) et en chlore moléculaire dissous, Cl₂, cette dernière étant quantitativement négligeable par rapport à l'acide hypochloreux, pour un pH supérieur à 3. La concentration en chlore actif est calculée au moyen d'un abaque qui prend en compte à la fois le pH et la concentration en chlore libre dans l'eau.

Le *chlore potentiel* ou *disponible* fait référence à la concentration en ions hypochlorites (ClO⁻) susceptibles de redevenir actifs sous forme d'acide hypochloreux et de chlore moléculaire par changement de pH.

La fraction des composés, formés à partir du chlore libre et de l'azote ammoniacal et/ou l'azote organique présents dans l'eau, constitue le chlore combiné (figure 1). Sa concentration est estimée par la différence entre la concentration du chlore total et celle du chlore libre.

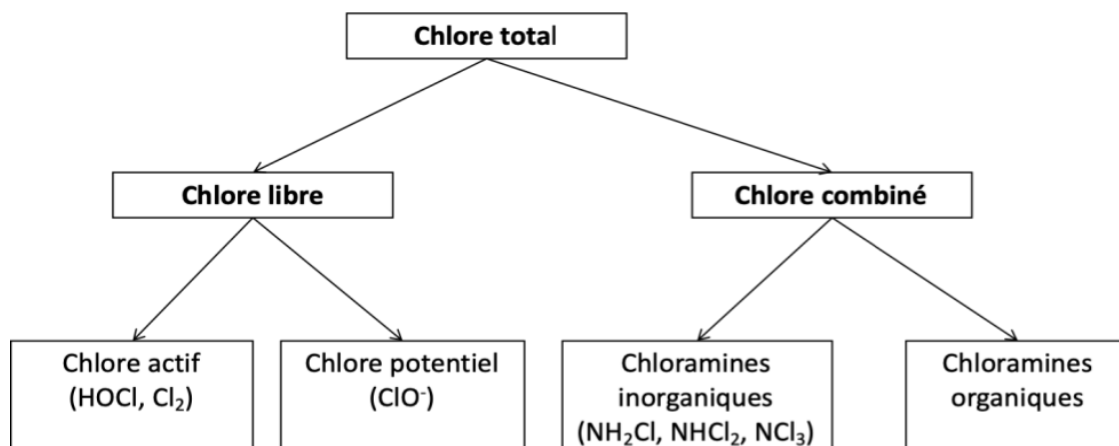


Figure 1 : Spéciation du chlore dans les eaux de piscine

Colmatage : Accumulation de matière à la surface de (et/ou dans) la membrane qui contribue à l'encrassement et peut ainsi limiter le passage de l'eau, diminuer la productivité et modifier la sélectivité pour certains composés.

Concentrat (rétentat) : Fraction de l'eau qui n'a pas traversé la membrane et qui s'est enrichie en composés retenus par celle-ci.

Dalton (Da) : Unité de masse représentant 1/12^e de la masse d'un atome de carbone 12. Elle est employée comme unité de mesure pour exprimer le seuil de coupure d'une membrane poreuse (1 Da = 1 g.mol⁻¹).

Empotage : Dans les modules à fibres creuses, il s'agit d'un bouchon de résine situé aux extrémités d'un module qui enserre l'extrémité des fibres et assure l'étanchéité entre les compartiments « alimentation » et « perméat » du module. Les fibres creuses le traversent donc de part en part.

Essais de migration : Essais destinés à déterminer des effets induits sur la qualité de l'eau d'une mise en contact de cette eau avec un échantillon de matériau pour essai dans des conditions spécifiques (Norme EN 123873-4).

Filtrat (perméat) : Eau filtrée, *i.e.* eau produite par le système de filtration membranaire après passage à travers la membrane.

Filtration frontale : La filtration frontale consiste à faire passer le fluide à filtrer perpendiculairement à la surface de la membrane. Le débit d'alimentation qui rentre dans le module membranaire est égal au débit de perméat qui traverse la membrane.

Filtration tangentielle : Mode de filtration où l'eau alimentant le module circule tangentiellement à la surface de la membrane afin de limiter le colmatage de la membrane par la création d'une contrainte de cisaillement. La partie du fluide retenue et ne traversant pas la membrane est le concentrat (ou rétentat).

Fluage : Phénomène physique provoquant une déformation irréversible différée (c'est-à-dire non-instantanée) d'un matériau soumis à une contrainte constante inférieure à la limite d'élasticité du matériau, pendant une durée suffisante.

Hydrodynamique : Étude des mouvements des fluides dont la phase continue est un liquide (dans le cadre de ce rapport).

Nettoyage chimique : Opération consistant en l'application d'un ou de plusieurs produits chimiques suivant un protocole défini pour éliminer les éléments colmatants afin de restaurer la perméabilité de la membrane.

Module : Assemblage de membranes dans un carter avec une étanchéité entre le circuit d'alimentation et celui de récupération du perméat.

Perlite : Roche vitreuse d'origine volcanique. Ses grains expansés par chauffage présentent une structure alvéolaire très fine.

Perméabilité : Aptitude d'une membrane à se laisser traverser par un fluide (en principe de l'eau déminéralisée dans des conditions standard de température). Elle dépend étroitement de la texture et de la structure de la membrane mais également du degré de colmatage.

Pression transmembranaire (PTM) : Cette pression correspond à la perte de charges dans les pores de la membrane. Elle se calcule selon la formule suivante :

$$PTM = \frac{P1 + P2}{2} - P3$$

Avec : P1 : pression en entrée de module (en bar), P2 : pression du rétentat en sortie de module (en bar), P3 : pression du perméat (en bar), PTM : pression transmembranaire en bar.

Rétrolavage : Opération de lavage d'une membrane à contre-courant de la filtration, avec du perméat sous pression, effectuée pour évacuer les composés accumulés à la surface de la membrane.

Sélectivité (d'une membrane) : Aptitude d'une membrane à retenir ou laisser passer un composé ciblé.

Stripage : Traitement par aération de l'eau permettant de transférer les gaz volatils (*e.g.* trichloramine, chloroforme) de l'eau vers l'air, soit par injection d'air par le fond du bac tampon, soit par création de cascades d'eau qui entraînent les composés volatils dans l'air du local technique.



Figure 2 : Stripage par cascades d'eau
(source : ARS Côte d'Armor, mai 2017)

Tortuosité : Facteur adimensionnel relatif à la non linéarité et au caractère tortueux des pores dans la structure de la membrane. Égale au rapport de la longueur moyenne d'un pore à l'épaisseur de la peau sélective de la membrane.

1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise

1.1 Contexte

L'enjeu des gestionnaires des établissements aquatiques est de maintenir une qualité d'eau conforme à la réglementation. Les eaux de piscine doivent être transparentes, désinfectées et désinfectantes, recyclées et renouvelées, dépourvues de molécules ou de micro-organismes susceptibles de présenter un risque pour la santé des baigneurs (sous-produits de désinfection, bactéries, virus, algues et autres pathogènes). Le maintien de la qualité de l'eau des bassins est lié à des facteurs intrinsèques (hydraulicité, aéraulicité, hygiène des locaux, filières de traitement de l'eau et de l'air) et extrinsèques (nature des activités menées dans les bassins, nombre de baigneurs, hygiène des baigneurs, emplacement des bassins -extérieur ou intérieur-).

L'introduction continue de matières organiques et inorganiques par les nageurs (comme les matières biologiques -urine, sueur, salive, squames, phanères-, et les produits de soins corporels -cosmétiques et filtres solaires-) représente la principale source de **précurseurs** de sous-produits de chloration dans les eaux de piscine. Ces composés organiques et inorganiques, dissous et particulaires, forment au contact des produits de désinfection des **sous-produits de désinfection** (SPD) qui sont, pour certains, potentiellement dangereux pour la santé des baigneurs et celle du personnel des piscines (e.g trichloramine ou trihalométhanes (THM)). Plus de 100 SPD ont été identifiés à ce jour dans les eaux de piscine. Outre les règles d'hygiène à respecter pour limiter l'apport en précurseurs de SPD par les baigneurs, l'enjeu est d'assurer le maintien de la qualité des eaux de piscine tout en limitant l'exposition des populations concernées.

La filière de traitement conventionnelle de l'eau de piscine a pour objectifs, de désinfecter l'eau et de maintenir un résiduel de désinfectant dans l'eau des bassins et de réduire ou d'éliminer les précurseurs ou les SPD formés (coagulation, floculation, filtration, dilution). Ainsi, le code de la santé publique (CSP) impose une filtration permanente de l'eau des piscines afin de garantir à la fois une bonne transparence de l'eau ainsi que l'action efficiente du désinfectant. Le CSP impose également un apport minimum d'eau neuve de 30 litres par jour et par baigneur. Toutefois, les gestionnaires de piscines en France appliquent généralement un taux de renouvellement bien supérieur. En moyenne l'apport d'eau neuve est ainsi de l'ordre de 80 à 120 litres d'eau neuve par jour et par baigneur, afin de pouvoir respecter les valeurs limites des paramètres physico-chimiques et chimiques imposées par la réglementation nationale.

Les procédés membranaires pourraient constituer aujourd'hui une solution alternative aux procédés de filtration mis en œuvre dans les piscines (très majoritairement constitués de lits de sable) au regard de leur efficacité potentielle vis-à-vis de la contamination particulaire, microbiologique et organique.

La filtration par des procédés membranaires est un procédé physique de séparation et rétention des matières faisant appel à des membranes. Quatre types de procédés sont identifiés comme potentiels pour le traitement des eaux de piscines, en fonction des seuils de coupure les caractérisant : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Très présentes dans le domaine de la production d'eau destinée à la consommation humaine (EDCH), les techniques membranaires investissent aujourd'hui le traitement des eaux de piscine, notamment en Allemagne, où elles sont principalement utilisées pour améliorer l'étape de clarification de l'eau (transparence de l'eau) ainsi que pour l'élimination des micro-organismes. Les membranes sont ainsi utilisées soit pour la filtration des eaux de bassins en remplacement d'une filière de filtration classique, soit pour permettre la réutilisation des eaux de lavage de filtres dans le cadre d'une démarche visant à économiser l'eau.

En France, la réglementation actuelle relative à la sécurité sanitaire des eaux de piscine prévoit des dispositions techniques concernant les produits et procédés de traitement des eaux notamment pour l'étape de filtration des eaux. Toutefois, lors de l'élaboration de la réglementation en 1981, les procédés de filtration membranaire n'étaient pas intégrés dans les filières de traitement des eaux de piscine.

La Direction générale de la santé (DGS) estime aujourd'hui nécessaire d'encadrer l'utilisation de ce type de filtres et envisage d'introduire dans la réglementation certains critères visant à assurer la sécurité sanitaire des eaux de piscine, lors de leur utilisation.

De nouveaux textes réglementaires relatifs à la sécurité sanitaire des piscines sont en cours de finalisation. Un des articles traite spécifiquement de la réutilisation de l'eau de lavage des filtres et préconise l'utilisation de l'ultrafiltration comme procédé de filtration de ces eaux.

1.2 Objet de la saisine

Le ministère en charge de la santé a saisi l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) le 20 février 2018 d'une demande d'avis relative aux procédés membranaires utilisés pour la filtration des eaux de piscine (Annexe 1).

La DGS a souhaité en particulier que l'Agence :

- réalise un recensement des différents procédés membranaires disponibles sur le marché et utilisés à des fins de filtration des eaux de piscines, dont l'origine de l'eau est diverse (EDCH, eau de mer, eau minérale naturelle (EMN) ;
- évalue leur efficacité et leur innocuité ;
- établisse les conditions de mise en œuvre des différents procédés qu'elle aura jugés pertinents ; l'objectif à terme étant d'intégrer dans le dispositif réglementaire relatif aux piscines, de nouveaux critères d'exigence sanitaires relatifs à ces procédés de filtration des eaux.

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

L'Anses a confié au groupe de travail « filtration membranaire piscine », rattaché au comité d'experts spécialisé « Eaux » l'instruction de cette saisine.

Les travaux d'expertise du groupe de travail ont été soumis régulièrement au CES « Eaux » tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le rapport produit par le groupe de travail tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES et par la relectrice nommée pour réaliser une relecture critique du document.

Ces travaux sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Pour mener à bien sa mission, le groupe de travail s'est réuni 11 fois entre septembre 2018 et janvier 2020 et a travaillé sur la base d'une revue bibliographie internationale. Afin d'évaluer l'état de la situation à l'échelle nationale, l'analyse a été complétée par :

- l'exploitation des résultats d'un questionnaire adressé aux Agences régionales de santé ARS) ;
- l'audition de gestionnaires d'établissements aquatiques équipés de procédés membranaires ;
- l'audition de fabricants de membranes ;
- l'audition des deux laboratoires habilités par le ministère chargé de la santé en application de l'article R. 1321-50-II du code de la santé publique pour délivrer les attestations de conformité sanitaire.

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – prescriptions générales de compétence pour une expertise (mai 2003) ».

Ce rapport a été présenté régulièrement par M. Jean-Luc BOUDENNE président du groupe de travail aux membres du CES « Eaux » et adopté par ces derniers le 10 mars 2020.

Le présent rapport décrit les différents procédés membranaires susceptibles d'être intégrés dans le circuit de traitement des eaux de piscine quelle que soit l'origine de l'eau d'alimentation du bassin. Il présente également les connaissances actuelles sur l'efficacité et l'innocuité de ces procédés pour les deux usages sus-cités. Enfin, il contient des propositions de mises en œuvre des différents procédés membranaires en fonction de l'usage envisagé et de l'origine de l'eau du bassin.

1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet du ministère en charge des solidarités et de la santé (<https://dpi.sante.gouv.fr>).

2 Aspects réglementaires relatifs aux procédés de filtration en France et à l'international

2.1 Agrément des procédés membranaires utilisés pour la filtration des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).

Les conditions de mise sur le marché et de mise en œuvre des modules de filtration membranaire utilisés pour le traitement des EDCH sont définies dans l'arrêté du 22 juin 2012, pris en application de l'article R.1321-50 (I et II) du CSP. Les dispositions de l'arrêté du 22 juin 2012 sont applicables aux modules de filtration membranaire (module de microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration ou d'osmose inverse) destinés à être utilisés dans les installations de traitement pour la production des EDCH ainsi qu'aux produits de conditionnement, de conservation, de nettoyage et de désinfection des modules de filtration membranaire mis en œuvre, conformément aux préconisations du responsable de la mise sur le marché.

Pour pouvoir mettre sur le marché un module de filtration membranaire, le responsable de la mise sur le marché doit disposer des pièces suivantes :

- l'attestation de conformité sanitaire du module de filtration membranaire (ou du module représentatif dans le cas d'une famille) délivrée par un laboratoire habilité par le ministère chargé de la santé en application de l'article R. 1321-50-II du code de la santé publique; les justificatifs des revendications relatives à l'efficacité du module de filtration membranaire tels que définis dans l'arrêté du 22 juin 2012.

Les modules de filtration membranaire peuvent être utilisés pour le traitement des EDCH aux fins suivantes :

- l'abattement ou la rétention de particules, colloïdes ou micro-organismes présents dans l'eau à traiter ;
- l'abattement sélectif ou non de molécules dissoutes et d'ions présents dans l'eau à traiter.

Dans le cas où un industriel souhaite mettre sur le marché un module de filtration membranaire destiné à être utilisé dans les installations de traitement pour la production des EDCH et n'entrant pas dans le champ d'application de l'arrêté du 22 juin 2012, ce module est considéré comme un dispositif "innovant" au regard des dispositions réglementaires actuelles. Sa mise sur le marché relève alors des dispositions de l'article R.1321-50-IV du CSP (cf. point II.3) et est accordée pour une durée de cinq ans.

2.2 Filtration en piscine

2.2.1 En France

Les dispositions réglementaires relatives à la filtration des eaux de piscine en vigueur préconisent que pour les bassins dont la surface totale de plan d'eau est supérieure à 240 mètres carrés, l'installation de recyclage et de traitement de l'eau doit assurer une durée de cycle de l'eau inférieure ou égale à :

- 8 heures pour un bassin de plongeon ou une fosse de plongée subaquatique ;
- 30 minutes pour une pataugeoire ;
- 1h30 pour les autres bassins ou parties de bassins de profondeur inférieure ou égale à 1,50 m ;
- 4h pour les autres bassins ou parties de bassins de profondeur supérieur à 1,50 m.

La réglementation impose que l'apport d'eau neuve au circuit des bassins soit réalisée en amont de l'installation de traitement par surverse dans un bac de disconnexion.

Actuellement trois types de filtres sont principalement installés dans les piscines publiques et privées à usage collectif : filtres à sable, filtres à diatomite (filtres à diatomées) et filtres à cartouche. Lors de

l'élaboration de la réglementation actuelle, les procédés membranaires n'étant pas utilisés pour la filtration des eaux de piscine, ils n'ont pas été inclus dans cette dernière.

Quel que soit le type de filtre, ils doivent être décolmatés périodiquement, au plus tard lorsque le débit de sortie de filtre ne représente plus que 70% du débit du filtre propre. De plus, « *après chaque lavage ou décolmatage du filtre, l'eau filtrée est, pendant quelques minutes, soit recyclée directement sur le filtre, soit éliminée* ».

Le code de la santé publique prévoit à l'article D.1332-4 que « *l'eau des bassins doit être filtrée, désinfectée et désinfectante. L'alimentation en eau des bassins doit être assurée à partir d'un réseau de distribution publique. Toute utilisation d'eau d'autre origine doit faire l'objet d'une autorisation prise par arrêté préfectoral sur proposition du directeur de l'Agence régionale de santé après avis du conseil départemental de l'environnement et des risques sanitaires et technologiques* ». L'eau issue du recyclage des eaux de lavage de filtre peut être considérée comme une eau d'une autre origine et le recyclage doit donc être soumis à autorisation préfectorale actuellement.

Une révision de la réglementation actuelle relative à la sécurité sanitaire des eaux de piscine est en cours de finalisation et prévoit de modifier quelques paramètres liés aux étapes de traitement de l'eau.

Ainsi, concernant la filtration, les bassins de moins de 200 mètres carrés devront être équipés d'au moins un écumeur de surface pour 50 mètres carrés de plan d'eau. Pour les piscines dont l'ouverture initiale aura eu lieu avant le 1^{er} janvier 2020 et dont la surface totale de plan d'eau sera supérieure à 240 mètres carrés les dispositions sus citées sont toujours préconisées. La durée de recyclage de l'eau sera de 30 minutes pour les baignoires à remous de 10 m³ et plus, et de 15 minutes pour ceux de moins de 10 m³.

Pour les piscines dont l'ouverture initiale aura eu lieu après le 1^{er} janvier 2020, la durée du cycle de l'eau sera plus stricte pour les pataugeoires et les baignoires à remous de moins de 10 m³ (15 min), ainsi que pour les bassins individuels et les baignoires à remous de 10 m³ et plus (30 min de durée du cycle de l'eau) et pour les bassins de réceptions de toboggan et les zones d'arrivée du toboggan (1h). La réglementation restera inchangée pour les bassins à plongeon et les fosses de plongée subaquatique, les autres bassins ou parties de bassin de profondeur supérieure (4h), inférieure ou égale à 1,5 m (1h30).

De plus, « la durée globale du cycle de l'eau d'un bassin comportant des parties de bassins ayant des exigences de temps de recyclage différentes est (sera) calculée au prorata des volumes de chaque partie. »

Les dispositions relatives à la filtration précisent également que les filtres devront être munis « *d'un dispositif de contrôle de l'encrassement et qu'une alarme doit (devra) avertir que la perte de charge est atteinte* » dans le cas de décolmatage non automatique. Il est indiqué qu'« *après chaque lavage ou décolmatage, l'eau filtrée est (sera), pendant quelques minutes, soit recyclée directement sur le filtre soit éliminée* ». Il n'y a pas de préconisation spécifique par média filtrant. Les projets de texte préconisent de respecter à tout moment les limites et références de qualité de l'eau de piscine.

Un article porte en particulier sur la réutilisation des eaux de lavage ou de rétrolavage des filtres. Il est indiqué que :

- Pour le lavage des filtres, « *les eaux issues du premier lavage des filtres sont évacuées et ne peuvent pas être réutilisées. Les eaux de lavage suivantes font l'objet a minima d'une ultrafiltration avant d'être réutilisées pour le lavage des filtres* » ;
- Pour l'alimentation des bassins de piscine ou de pédiluve, « *l'eau destinée à être réutilisée fait l'objet d'une filtration et d'une désinfection appropriées en amont du système de traitement des eaux de piscine et respecte les limites de qualité de l'eau* » de piscine.

2.2.2 À l'international

Des préconisations spécifiques aux procédés de filtration membranaire pour la filtration des eaux de piscine ou pour la filtration des eaux de lavages de filtres de piscines en vue de leur réutilisation, sont peu présentes dans les réglementations et normes internationales. Plusieurs sites internet gouvernementaux ont été consultés durant l'été 2019, et dans la plupart des documents relatifs au devenir des eaux de lavage, il est mentionné qu'elles doivent être évacuées dans un réseau d'assainissement.

Des exceptions sont néanmoins observées pour l'Australie, la Suisse et l'Allemagne.

La majorité des états australiens ne préconisent pas la réutilisation de l'eau de lavage des filtres. Ils estiment que les économies de coûts d'eau potable réalisées grâce aux systèmes de recyclage de rétrolavage sont souvent compensées par les coûts énergétiques et opératoires supplémentaires du système de traitement de l'eau de rétrolavage. Seul l'état de la Nouvelle Galles du Sud dans son guide « *Public Swimming Pool and Spa Pool Advisory Document* » (2013) approuve le recyclage des eaux de lavages de filtre. L'osmose inverse et l'ultrafiltration couplée à du charbon actif sont préconisés pour cet usage.

L'Agence américaine de protection de l'environnement (the Environmental Protection Agency, US-EPA) a confirmé par courriel¹ qu'il n'existe aucune réglementation concernant la réutilisation des eaux de lavages des filtres des piscines. Le document « *Annex to the Model Aquatic Health Code* » (*Scientific and best practices rationale*, 2018) publié par le centre de contrôle et de prévention des maladies (CDC) des États-Unis indique que cette eau ne doit pas être réutilisée dans l'établissement aquatique car elle présente un risque de pathogénicité. Une utilisation pour l'arrosage des espaces verts (e.g jardin, parc) peut être envisageable après accord des autorités locales. Néanmoins, aucun traitement au préalable n'est mentionné pour son utilisation en extérieur. Seul l'état de Californie indique la possibilité d'utiliser un procédé membranaire pour filtrer l'eau des bassins sans indication sur le type de membrane autorisé. Dans ce cas, le nombre de coliformes totaux doit être inférieur à 1 par 100 mL.

En ce qui concerne la Suisse, dans la norme SIA 385/9 (2011) portant sur le traitement de l'eau des piscines, il n'est pas recommandé de réutiliser l'eau de lavage des filtres. En revanche, l'utilisation de membranes d'ultrafiltration couplées à une chloration pour au moins 50% du débit d'eau est proposée pour la filtration de l'eau des bassins.

En Allemagne, la norme DIN 19643-4 (2012) décrit les conditions et exigences de qualité pour l'utilisation des membranes d'ultrafiltration pour la filtration des eaux de piscine. La filtration doit être précédée d'une étape de floculation pour retenir les impuretés colloïdales et d'une adsorption sur charbon actif. L'eau filtrée est ensuite chlorée avant d'être introduite dans le bassin. La chloration peut être complétée par une désinfection par rayonnements ultraviolets.

Points à retenir

Les projets de texte réglementaires français relatifs aux eaux de piscine introduisent la possibilité de réutiliser les eaux de lavage des filtres soit pour le lavage des filtres soit pour l'alimentation des bassins de piscine ou de pédiluves. Dans le premier cas (réutilisation pour le lavage des filtres), il est préconisé « *a minima* un traitement par ultrafiltration » sans précision sur les paramètres de qualité à atteindre. Dans le second cas, l'eau doit être filtrée et désinfectée avant d'être introduite dans la filière de traitement des eaux. Sa qualité devra respecter les limites de qualités de l'eau de piscine. Concernant la filtration des eaux de bassin, les procédés membranaires ne sont pas évoqués dans la nouvelle réglementation.

Peu de pays préconisent l'utilisation des procédés membranaires pour filtrer les eaux de piscine quel qu'en soit l'usage (réutilisation de l'eau de lavage de filtre ou filtration des eaux de bassin. Néanmoins, les membranes d'ultrafiltration sont les procédés membranaires les plus recommandés. Un couplage avec du charbon actif est préconisé systématiquement.

¹ Échanges effectués en juillet 2019

3 Origine des contaminations dissoute et particulaire dans les eaux de piscine

Les deux principales sources de contaminants des eaux de piscine résultent, d'une part, des apports des baigneurs (voie très majoritaire) (cf. chapitre 3.1) et, d'autre part, de l'eau utilisée pour remplir les bassins (cf. chapitre 3.3). Cette dernière voie reste minoritaire lorsque l'eau utilisée pour alimenter les bassins est de l'EDCH ; toutefois, l'arrêté du 7 avril 1981 modifié, relatif aux dispositions techniques applicables aux piscines, tout comme le projet de décret relatif à la sécurité sanitaire des piscines (Article D-1332-4), autorise l'utilisation d'autres eaux que l'EDCH pour remplir les bassins des piscines (*eau prélevée dans le milieu naturel*), sur autorisation prise par arrêté préfectoral.² On peut toutefois noter que même si l'EDCH servant d'eau d'alimentation respecte les limites et références de qualité du CSP (notamment en termes de turbidité -2 NFU au robinet du consommateur- et de carbone organique total -2 mg.L⁻¹-), elle peut contenir des ions bromures et de l'azote organique³, paramètres non réglementés dans le CSP mais qui ont une influence sur la formation et la nature des SPD.

Dans le cas de bassins extérieurs, des contaminants particuliers et organiques additionnels peuvent être introduits dans les bassins (Simard *et al.*, 2013), à partir des plages adjacentes (gazons par exemple).

Les matières particulaires présentes dans les bassins incluent les micro-organismes (virus, bactéries, protozoaires), les particules anthropogéniques (comme les squames et les cheveux), les constituants de produits de soins personnels comme les filtres solaires nanoparticulaires (Chowdhury *et al.*, 2014). Les particules organiques présentes dans l'eau des bassins réagissent avec le chlore et contribuent à la formation des SPD. Örmeci *et al.* (2002) a montré que l'efficacité du chlore vis-à-vis des micro-organismes est diminuée lorsque ces derniers adhèrent à des particules ; Wang *et al.* (2013) et Ng *et al.* (2015) ont montré que l'action du chlore sur des cellules bactériennes aboutissait au relargage de précurseurs de SPD. L'étape de filtration des eaux doit donc être la plus performante possible pour éliminer les composés particuliers.

Les matières organiques dissoutes présentes dans les bassins sont, d'une part, celles apportées par les baigneurs (fluides biologiques corporels -comme l'urée et la sueur-, les produits de soins personnels -comme les cosmétiques et les crèmes solaires-) (Duirk *et al.*, 2013 ; Manasfi *et al.*, 2016), et, d'autre part, les composés présents dans l'eau de remplissage (Kanan et Karanfil, 2011) ou les composés utilisés dans le traitement de l'eau de piscine (comme les algicides). La présence de ces composés organiques associée à la désinfection par le chlore a été largement associée à la production accrue de SPD. Cependant, le potentiel de formation de certains SPD varie en fonction de l'origine de cette matière organique dissoute (humaine vs naturelle). Cette différence est associée aux propriétés physico-chimiques de la matière organique dissoute en termes de fonctionnalités (nature des groupements fonctionnels présents) (Soltermann *et al.*, 2015 ; Schmalz *et al.*, 2011) et de taille moléculaire (Huber *et al.*, 2011 ; Kanan et Karanfil, 2011). La filière de traitement des eaux de piscine doit donc inclure une étape permettant également la rétention ou l'élimination des matières organiques dissoutes avant rechloration afin d'éviter la formation de SPD.

La majorité des impuretés citées ci-dessus agissent comme des précurseurs de SPD qui résultent de la réaction entre le désinfectant utilisé et ces molécules organiques et inorganiques présentes ou apportées dans l'eau à traiter. En France, seuls les produits chlorés et l'ozone sont autorisés pour la désinfection des eaux de piscines publiques. La majorité des eaux de piscine sont désinfectées à partir de produits chlorés :

- chlore gazeux (gaz liquéfié en bouteille) ;
- hypochlorite de sodium (« eau de Javel ») ;

² L'article D1332-5 du CSP stipule que : « *l'alimentation en eau des bassins doit être assurée à partir d'un réseau de distribution publique. Toute utilisation d'eau d'une autre origine doit faire l'objet d'une autorisation prise par arrêté préfectoral sur proposition du directeur départemental des affaires sanitaires et sociales (DDASS) après avis du conseil départemental de l'environnement et des risques sanitaires et technologiques (CODERST)* ».

³ L'azote organique n'est réglementé qu'au niveau des limites de qualité pour une EDCH issue d'une ressource en eau superficielle, par le biais du paramètre « azote Kjeldahl ».

- hypochlorite de calcium (granulés, galets) ;
- dichloroisocyanurate (DCCNa) et trichloroisocyanurate de sodium (TCCNa) (granulés, galets).

L'arrêté du 7 avril 1981 modifié fixant les dispositions techniques applicables aux piscines impose que l'eau des piscines désinfectée par des produits chlorés doit être conforme aux caractéristiques suivantes:

- En dehors de toute utilisation d'acide isocyanurique (stabilisant) ou de chlore stabilisé (DCCNa, TCCNa), la concentration en chlore libre actif doit être comprise entre 0,4 mg.L⁻¹ et 1,4 mg.L⁻¹, la concentration en chlore combiné ne doit pas excéder plus de 0,6 mg.L⁻¹ et le pH doit être compris entre 6,9 et 7,7 ;
- En présence d'acide isocyanurique, la concentration en chlore disponible doit être au moins égale à 2 mg.L⁻¹ mesurée avec le diéthylparaphénylène-diamine (DPD), la concentration en chlore total n'excédant pas de plus de 0,6 mg.L⁻¹ la concentration en chlore disponible, le pH compris entre 6,9 et 7,7 et la concentration en acide isocyanurique inférieure ou égale à 75 mg.L⁻¹. On peut noter que seule une partie des SPD est mesurée par la méthode DPD ; cette dernière ne permet en effet de mesurer que la teneur en chloramines inorganiques (mono-, di- et tri-chloramines) (Chehab *et al.*, 2019).

La présence de chlore disponible (ou chlore libre actif) est absolument nécessaire pour maintenir une eau désinfectée et désinfectante. Ce maintien de chlore doit s'accompagner d'un traitement efficace pour réduire au minimum les concentrations en molécules organiques et inorganiques, et celles en particules, présentes dans l'eau, pour limiter la formation de SPD.

En cas d'utilisation d'ozone, l'arrêté du 7 avril 1981 modifié indique que l'ozonation de l'eau doit être réalisée en dehors des bassins et qu'à son arrivée dans les bassins, l'eau ne doit plus contenir d'ozone. Entre le point d'injection de l'ozone et le dispositif de désozonation, l'eau doit, pendant au moins quatre minutes, contenir un résiduel minimal de 0,4 mg.L⁻¹ d'ozone. Après désozonation, un ajout d'un autre désinfectant rémanent (composé chloré) doit être effectué afin de maintenir une eau désinfectante.

Ce chapitre présente les composés dissous et particuliers retrouvés dans les eaux de piscines, provenant des apports des baigneurs, de l'eau d'alimentation, du traitement ou encore de l'emplacement des bassins.

Afin d'étudier l'efficacité des membranes de filtration dans le traitement des eaux de piscine, il apparaît important de connaître la nature des contaminants chimiques et microbiologiques à éliminer⁴.

3.1 Contamination apportée par les baigneurs

3.1.1 Contamination dissoute

- L'urée et la sueur (fluides biologiques)

La quantité de contaminants dissous apportée par les baigneurs dans les piscines dépend du comportement du baigneur (*e.g* douche savonnée, port du bonnet), de la température de l'eau et des activités exercées dans le bassin (Keuten *et al.*, 2012, 2014 ; Parinet *et al.*, 2012). La sueur (0,08 à 1,62 L.h⁻¹ par baigneur) et l'urine (30 à 70 mL par baigneur) sont les principales sources de pollution dissoute. Elles contribuent à hauteur d'environ 0,5 g de carbone organique dissous et 120 mg d'azote total par baigneur en moyenne (sans douche préalable), mais restent dépendantes de certains paramètres (*e.g* sexe, âge, exercices physiques récents) et varient donc selon le public fréquentant le bassin. Par exemple, Weng et Blatchley (2011) ont mesuré des rejets en urée correspondant à des valeurs de plus de 260 mg N_{tot} par baigneur lors d'une compétition, ce qui est expliqué par le fait que les compétiteurs

⁴ Certains distributeurs de membranes revendiquent l'utilisation de membranes pour la désinfection, pour la clarification et/ou pour l'élimination des précurseurs de SPD.

n'ont pas pris de douche avant d'entrer dans l'eau. Ce sont les molécules constitutives de la sueur et de l'urine qui agissent comme précurseurs des SPD. Jusqu'à 158 molécules sont présentes dans l'urine et jusqu'à 58 sont retrouvées dans la sueur, incluant des sels inorganiques et des composés organiques (Putnam, 1971). Toutefois, l'urée (0,56 à 2,46 g par baigneur), la créatinine (2 à 85 mg par baigneur), les sels d'ammonium (30 à 60 mg par baigneur), les acides aminés (15 à 50 mg par baigneur) et quelques autres acides organiques représentent la part majoritaire des constituants de l'urine et de la sueur (Lian *et al.*, 2014). Le tableau I montre que les concentrations moyennes en azote dans la sueur et l'urine sont respectivement de l'ordre de 1 et 12 g N_{total}.L⁻¹. La sueur comporte une charge organique relativement faible, la molécule organique la plus importante en masse dans sa composition est l'urée avec 680 mg.L⁻¹ (Tableau I). La L-histidine, la créatinine et l'acide lactique sont également des composés organiques entrant dans sa composition, à des concentrations cependant très faibles (Callewaert *et al.*, 2014). L'ammoniaque est présent dans la sueur à une concentration de 180 mg.L⁻¹, soit à une concentration environ trois fois moindre que dans l'urine (Florentin *et al.*, 2011).

L'urine est responsable de l'essentiel de l'apport en précurseurs, bien que les flux d'urine apportés par les baigneurs soient dix à vingt fois inférieurs aux flux de sueur. Parmi les composés organiques, on peut noter l'urée et la créatinine, mais également les acides uriques et hippuriques et des acides aminés, particulièrement la L-histidine et la glycine (Putnam, 1971).

- Autres sources

D'autres contaminants organiques apportés par les baigneurs ont été mis en avant dans des études relativement récentes. La plupart de ces molécules sont des constituants de produits de soins personnels (e.g lotions, shampoings, crèmes solaires et/ou cosmétiques, parfums), des médicaments (Richardson et Kimura, 2016) et même des drogues (Fantuzzi *et al.*, 2018). Tout récemment, des retardateurs de flamme, présents sur les maillots de bain, ont également été retrouvés (Weng *et al.*, 2014 ; Teo *et al.*, 2016 ; Suppes *et al.*, 2017) dans les eaux de piscine. Pour les produits de soins corporels, il peut s'agir de désinfectants (comme le triclosan), de fragrances, de répulsifs (Ternes *et al.*, 2004), de conservateurs comme les parabènes (Terasaki et Makino, 2008 ; Alcludia-León *et al.*, 2013), de filtres ultra-violets utilisés dans les crèmes solaires et les cosmétiques (Zwiener *et al.*, 2007). Les concentrations retrouvées en filtres solaires sont très variables et peuvent atteindre plusieurs µg.L⁻¹ (Manasfi *et al.*, 2017a et b).

En ce qui concerne les composés pharmaceutiques, ont été retrouvés dans des piscines espagnoles, italiennes et australiennes, à des concentrations pouvant atteindre plus de 900 ng.L⁻¹, les composés suivants : l'aténolol, la carbamazépine et ses métabolites, l'hydrochlorothiazide, le métronidazole, l'ofloxacine, le sulfaméthoxazole, le paracétamol, l'ibuprofène, le kétoprofène, la phénazone (Ekowati *et al.*, 2016 ; Téó *et al.*, 2016 ; Fantuzzi *et al.*, 2018). La miction est très certainement la voie majoritaire d'entrée de ces composés dans les eaux de piscines puisqu'une grande part de ces molécules sont secrétées *via* l'urine sans modification de leur formulation chimique (Weng *et al.*, 2014), toutefois certaines molécules peuvent également être secrétées *via* la sueur (Fantuzzi *et al.*, 2018).

Tableau I : Principaux composés azotés de l'urine et de la sueur (OMS, 2006)

Composés azotés	Sueur		Urine	
	Concentration moyenne (mg.L ⁻¹)	Part de l'azote total (%)	Concentration moyenne (mg.L ⁻¹)	Part de l'azote total (%)
Urée	680	68	10240	84
Ammoniaque	180	18	560	5
Acides aminés	45	5	280	2
Créatinine	7	1	640	5
Autres composés	80	8	500	4
Azote total	992	100	12220	100

Certains de ces composés (parabènes, trichlosan, avobenzone, benzophénones, octocrylène, salicylates, cinnamates, paracétamol, gemfibrozil, amoxicilline, céphalexine, cimétidine, diltiazem, triméthoprime, warfarine) sont à l'origine de la formation supplémentaire de SPD (Glassmeyer et Shoemaker, 2005 ; Fiis *et al.*, 2007 ; Terasaki et Makino, 2008 ; Shen et Andrews, 2011 ; Wang *et al.* 2013 ; Weng *et al.* 2014 ; Yang *et al.*, 2014 ; Manasfi *et al.*, 2015 ; Manasfi *et al.*, 2017b). Parmi ces composés, la réactivité des constituants des crèmes solaires a été la plus étudiée. Les concentrations en filtres UV organiques dans les piscines sont très fluctuantes selon les pays et oscillent entre le ng.L⁻¹ et la dizaine de µg.L⁻¹ (Annexe 2). La présence de groupements aromatiques ou aminés dans la plupart de ces molécules les rend particulièrement réactives vis-à-vis du chlore. En fonction de la concentration en chlore, ces molécules contribuent ainsi à la formation d'haloacétaldéhydes, de trihalométhanes (Duirk *et al.*, 2013 ; Manasfi *et al.*, 2015), d'halobenzoquinones (Wang *et al.*, 2013), d'haloanilines et de N-nitrosamines (Jurado-Sanchez *et al.*, 2009) dont la NDMA (Shen et Andrews, 2011).

3.1.2 Contamination particulaire

La pollution particulaire intègre notamment les micro-organismes (*e.g* virus -0,02 à 0,3 µm-, bactéries - 0,5 à 5 µm-, protozoaires -5 à 50 µm-), leurs formes de résistance (spores, kystes ou oocystes), et les particules humaines (*e.g* cellules de peau et de poils), et, le cas échéant, des ingrédients de crèmes solaires (Kim *et al.*, 2002), comme des nanoparticules de dioxyde de titane ou d'oxydes de zinc (Sobek *et al.*, 2013).

La quantité moyenne de particules humaines émises par les baigneurs a été estimée à 1,46.10⁹ par baigneur, de tailles comprises entre 2 et 50 µm (pour un temps de baignade de 30 minutes) (Keuten *et al.*, 2014). Elle varie toutefois fortement en fonction des individus (0,97.10⁹ - 63.10⁹ particules par baigneur dans les 30 premières secondes d'immersion) (Keuten *et al.*, 2012). Une douche savonnée durant 60 secondes permet l'élimination en moyenne de 155.10³ particules par baigneur, démontrant que la douche seule ne peut suffire à en éliminer la totalité et, d'autre part, que le port d'un bonnet de bain est essentiel.

- Particules microbiennes apportées par les baigneurs

Les baigneurs constituent la source principale d'apports de micro-organismes d'origine fécale ou non dans l'eau des piscines (OMS, 2006).

La quantité de micro-organismes libérée par l'intermédiaire de la peau, des muqueuses, des sécrétions rhinopharyngées, des matières fécales, *etc.* (exprimée en Unité Formant Colonie -UFC- par baigneur) est comprise entre 10⁸ et 10⁹ UFC par baigneur. Le tableau II présente les données quantitatives d'apport anthropique de virus, bactéries et protozoaires. Ces données représentent des valeurs moyennes pour les baigneurs « sains » retrouvées dans des échantillons correspondant à des eaux de douche, des bassins ou des bains à remous. La quantité de micro-organismes pouvant être apportée

par des personnes infectées (par exemple cryptosporidiose) dépasse largement les quantités indiquées dans ce tableau (Amburgey *et al.*, 2012).

Tableau II : Quantité de micro-organismes émis par baigneur (partiellement repris de Keuten *et al.*, 2011)

Type de micro-organismes	Quantité libérée par baigneur (UFC)	Remarques	Références
Virus			
Virus entériques	1,6.10 ⁴	30 minutes de douche	Rose <i>et al.</i> , 1991
	1,4.10 ⁷ - 3.10 ¹³	Calcul théorique	Gerba, 2000
Bactéries			
Coliformes	3,78.10 ⁷	10 à 15 min de douche -25 sujets	Rose <i>et al.</i> , 1991
	1,1.10 ⁶	10 à 30 min d'immersion dans une piscine	Hanes et Fossa, 1970
	1,4.10 ⁵	15 minutes d'immersion dans 550 L d'eau (6 sujets non douchés)	Althaus <i>et al.</i> , 1981
	1,5.10 ⁵	15 minutes d'immersion dans 550 L d'eau (20 sujets douchés)	
Coliformes fécaux	2,27.10 ⁶	10 à 15 minutes de douche, 25 sujets	Rose <i>et al.</i> , 1991
	1,2.10 ⁵	15 minutes bain à remous - 8 sujets	Smith et Dufour, 1994
<i>E. coli</i>	1.10 ³	60s de douche, 25 sujets, piscine intérieure	Elmir <i>et al.</i> , 2007
	2.10 ⁴	60 s de douche, 8 sujets, piscine extérieure	
	6,6.10 ⁴	15 minutes d'immersion dans 550 L d'eau (6 sujets non douchés)	Althaus <i>et al.</i> , 1981
2,1.10 ⁵	15 minutes d'immersion dans 550 L d'eau (20 sujets douchés)		
Entérocoques	5,5.10 ⁵	15 min d'immersion dans 4700 L d'eau, 10 sujets	Elmir <i>et al.</i> , 2007
	3.10 ³	60 s de douche, 25 sujets, piscine intérieure	
	2.10 ⁴	60 s de douche, 8 sujets, piscine extérieure	Keuten <i>et al.</i> , 2012
<i>Staphylococcus aureus</i>	6,6.10 ⁴	15 minutes d'immersion	
	6,1.10 ⁶	15 minutes d'immersion dans 4700 L d'eau, 10 sujets	Elmir <i>et al.</i> , 2007
	1.10 ⁶	60 s de douche, 25 sujets, piscine intérieure	
	1.10 ⁷	60 s de douche, 8 sujets, piscine extérieure	Keuten <i>et al.</i> , 2012
<i>Streptocoques</i>	7,5.10 ⁶	15 minutes d'immersion	Smith et Dufour, 1994
	6,6.10 ⁵	15 minutes d'immersion dans 550 L d'eau (6 sujets non douchés)	
	1,6.10 ⁵	15 minutes d'immersion dans 550 L d'eau (20 sujets douchés)	Althaus <i>et al.</i> , 1981
Protozoaires	1,4.10 ⁴ - 3.10 ⁷	Calcul théorique	Gerba, 2000

- Particules organiques apportées par les baigneurs

Quelques études ont montré que la part de la pollution particulaire humaine dans la formation de SPD n'était pas négligeable (Kim *et al.*, 2002). Les poils et cheveux sont constitués d'acides aminés (cystéine, sérine et acide glutamique), et les cellules de la couche cornée de l'épiderme (cornéocytes) sont constituées de lipides (céramides, acides gras libres, cholestérol, urée (8 µg.cm⁻²), et acides aminés (van Smeden *et al.*, 2014) qui sont autant de précurseurs de SPD (Carr *et al.*, 1996 ; Plewa *et al.*, 2011 ; Hansen *et al.*, 2012). Hansen *et al.* (2012) a ainsi montré que le potentiel de formation de

SPD de ces particules humaines était supérieur à celui des fluides biologiques (Tableau III). Ils ont estimé le potentiel de formation de THM et de HAA, respectivement à 4 μmol et 9,6 μmol , par mg de carbone organique dissous.

Tableau III : Potentiel de formation de sous-produits de désinfection à partir de précurseurs dissous et particulaires (chloration à pH = 7,0)

	Trihalométhanes (THM) ($\mu\text{mol.mg C}^{-1}$)	Acides haloacétiques (HAA) ($\mu\text{mol.mgC}^{-1}$)	Acides halocétonitriles (HAN) ($\mu\text{mol.mgC}^{-1}$)	Référence
Particules	4	9,6	1,6	Hansen <i>et al.</i> , 2012
BFA ^a	0,077	0,27	0,025	
BFA	0,25	0,51	N.D	Kanan et Karanfil, 2011
MON ^b	0,62	0,26	N.D	

^aBFA = Body fluid analogues; ^bMON = Matière Organique Naturelle ; ND : Non Déteçté

3.2 Contamination liée à la formation de sous-produits de désinfection

Le chlore peut réagir avec la matière organique apportée par les baigneurs pour former des sous-produits de désinfection (SPD). La nature et la concentration de ces SPD retrouvés dans les eaux de piscine dépendent de plusieurs facteurs dont le type de désinfectant, l'hygiène du baigneur (Zwiener *et al.*, 2007 ; Keuten *et al.*, 2012), les pratiques dans les bassins (e.g compétition, relaxation, activités ludiques) (Weng *et al.*, 2011 ; Keuten *et al.*, 2014) les caractéristiques du bassin, et la nature de l'eau d'alimentation des bassins (Parinet *et al.*, 2012 ; Manasfi *et al.*, 2016).

La très grande majorité des publications scientifiques se consacrent à la recherche de ces sous-produits dans les bassins alimentés par de l'EDCH et subissant une chloration (Teo *et al.*, 2015). Les publications relatives aux piscines alimentées par de l'eau de mer ou traitées par des composés bromés restent peu nombreuses (Huang *et al.*, 2008 ; Font-Ribera, 2016 ; Lee *et al.*, 2010 ; Hoffmann, 2015 ; Chowdhury *et al.*, 2016). Trois publications relativement récentes (Chowdhury *et al.*, 2014 ; Teo *et al.*, 2015 ; Manasfi *et al.*, 2017a) ont fait un état des lieux sur les SPD majoritairement trouvés dans les piscines dont la désinfection des eaux est réalisée par un dérivé chloré ou bromé. Ainsi, les composés les plus fréquemment rencontrés (parce que les plus recherchés par analogie avec ceux retrouvés dans les EDCH) sont, par ordre décroissant de niveaux de concentration : les haloamines, les acides haloacétiques (HAA), les haloacétaldéhydes, les trihalométhanes (THM), les halocétones, les halonitrométhanes, les haloamides, les haloalcools, les haloacides et quelques autres sous-produits inorganiques (comme les chlorates et les bromates).

Les concentrations des principaux sous-produits de chloration conventionnels mesurées dans les piscines, en France ou dans le reste du monde sont regroupées dans les tableaux 3-A à 3-D de l'annexe 3.

- Haloamines

Les chloramines (ou les bromamines dans les eaux riches en bromures) représentent la famille de SPD dont les concentrations sont les plus élevées dans l'eau : avec la monochloramine (NH_2Cl) trouvée dans l'eau jusqu'à 1180 $\mu\text{g.L}^{-1}$, suivie de la trichloramine (NCl_3) jusqu'à 800 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et la dichloramine (NHCl_2) jusqu'à 650 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Tableau 3A- Annexe 3). La trichloramine, plus volatile que ses deux congénères (Chu *et al.*, 2013 ; Holzwarth, 1984), est retrouvée dans l'air à des concentrations inversement corrélées au taux de ventilation appliqué dans les piscines couvertes (Lévesque *et al.*, 2015 ; Gérardin *et al.*, 2015). Les mécanismes de formation des chloramines sont présentés en Annexe 4.

La mono- et la di-chloramine peuvent réagir avec des composés organiques apportés par les baigneurs (composés pharmaceutiques comme la ranitidine (Huang *et al.*, 2018) ou avec les constituants des fluides biologiques, comme les di- et tri-méthylamines contenues dans l'urée et la sueur (Walse et Mitch, 2008). La trichloramine réagit également avec de nombreux composés organiques avec une réactivité

proche de celle observée pour le chlore (Soltermann *et al.*, 2015) Les haloamines sont notamment impliquées dans la formation de la N-nitrosodiméthylamine (NDMA).

- Trihalométhanes

Les THM ont été détectés et quantifiés à des concentrations importantes dans les eaux et l'air des piscines ; ils représentent de 5 à 10% des composés organohalogénés totaux (méthode AOX). Les molécules majoritaires sont le chloroforme (CHCl_3) ou le bromoforme (CHBr_3) lorsque l'eau -désinfectée au chlore- est riche en bromures (comme l'eau de mer) ou lorsque l'eau est désinfectée au brome (Aggazzotti et Predieri, 1986; Beech *et al.*, 1980; Erdinger *et al.*, 2004; Fantuzzi *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2009; Nieuwenhuijsen *et al.*, 2000; Simard *et al.*, 2013; Weaver *et al.*, 2009 ; Lourencetti *et al.*, 2012; Parinet *et al.*, 2012; Manasfi *et al.*, 2016). Les THM incluent également le dichlorobromométhane et le bromodichlorométhane. Le tableau 3-B de l'annexe 3 présente les concentrations médianes trouvées dans les eaux de piscine de différents pays. Les concentrations en THM totaux s'échelonnent le plus souvent de quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$ à quelques dizaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$ mais peuvent dans certains cas extrêmes dépasser $100 \mu\text{g.L}^{-1}$.

- Acides haloacétiques

Les HAA représentent 25 à 30% des AOX, avec les acides di- et tri-chloroacétiques trouvés aux plus hautes concentrations (Cardador et Gallego, 2011; Lee *et al.*, 2010; Sá *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2014; Yeh *et al.*, 2014). Simard *et al.* (2013) ont analysés l'eau des bassins de 39 piscines extérieures et 15 piscines couvertes au Canada, et ont montré que les concentrations des HAA étaient plus élevées dans les piscines découvertes (Simard *et al.*, 2013) (Tableau3-C Annexe 3). Dans les eaux riches en bromures, ce sont les acides tribromoacétique, chlorodibromoacétique et dichlorobromoacétique qui sont détectés (Parinet *et al.*, 2012 ; Manasfi *et al.*, 2016, 2017b). Les concentrations en HAA dans l'eau reportées dans la littérature sont toujours plus élevées que celles des THM. Ceci peut s'expliquer en partie par la plus grande volatilité des THM mais également par la plus grande stabilité des HAA vis-à-vis du chlore et des variations de pH (Kanan et Karanfil, 2011; Lakind *et al.*, 2010).

- Haloacétaldéhydes

Les haloacétaldéhydes représentent en moyenne 15 à 20% des AOX. Parmi eux, l'hydrate de chloral (ou trichloroacétaldéhyde, HC) est le plus fréquemment rencontré, suivi du dichloroacétaldéhyde. L'hydrate de chloral est relativement stable dans les eaux chlorées avec un taux d'hydrolyse d'environ 30% en 6 à 8 jours à pH 7,6, aboutissant à la formation de chloroforme et d'acide formique (Freyfer, 2012). Il a été trouvé dans l'eau des bassins de piscines françaises à des concentrations variant de 31,8 jusqu'à $497 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 37$; moyenne : $180,3 \mu\text{g L}^{-1}$; médiane : $118,9 \mu\text{g.L}^{-1}$) (Freyfer, 2012), dans l'eau des bassins de piscines coréennes entre 5 et $35 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Lee *et al.*, 2010), et dans l'eau des bassins de piscines extérieures australiennes entre 19,4 et $23,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Yeh *et al.*, 2014). Dans les eaux riches en bromures (ou quand le brome est utilisé comme désinfectant), l'hydrate de bromal (HB) est prédominant (Daiber *et al.*, 2016; Manasfi *et al.*, 2016, 2017b). Dans une étude récente, il a été montré que ce composé pouvait se former par dégradation de la benzophénone-3, l'un des constituants majoritaires des crèmes solaires (Manasfi *et al.*, 2015a). Il a été détecté dans les eaux de piscines alimentées en eau de mer à de faibles niveaux ($0,35$ - $2,22 \mu\text{g L}^{-1}$) (Manasfi *et al.*, 2015b), probablement en raison de sa plus grande instabilité au pH de l'eau de mer (8,2-8,6) (Koudjonou et LeBel, 2006) que l'hydrate de chloral.

- Haloacétonitriles

Parmi les haloacétonitriles (HAN) les plus fréquemment cités dans la littérature, se trouvent le dichloroacétonitrile (CNCHCl_2), le trichloroacétonitrile (CNCCl_3), le bromochloroacétonitrile (CNCHBrCl) et le dibromoacétonitrile (CNCHBr_2). Les HAN sont des molécules solubles, qui sont susceptibles de se dégrader par hydrolyse ou par réaction avec le chlore. Ils sont volatils mais moins que les THM (Tableau 3-D Annexe 3). Ils résultent également de la dégradation des THM et des AHA sous certaines conditions (Weaver *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2010). Leur formation est directement reliée à la concentration en composés azotés (urée, ammonium, créatine, acides aminés) (Li et Blatchley, 2007; Weaver *et al.*,

2009; Deiber *et al.*, 2016). Le dichloracétonitrile et le bromochloroacétonitrile sont les deux composés les plus fréquemment rencontrés dans les bassins alimentés par l'eau du réseau (Tardif *et al.*, 2016), tandis que le dibromoacétonitrile est celui qui est majoritairement retrouvé dans les eaux de piscine traitées au brome (Deiber *et al.*, 2016) et dans les eaux de piscines chlorées alimentées par de l'eau de mer (Parinet *et al.*, 2012; Manasfi *et al.*, 2016, 2017b).

- Autres composés

Les SPD présentés ci-dessus représentent les composés les plus présents (en masse) dans les eaux de piscine chlorées, si l'on compare la somme de leurs concentrations massiques aux valeurs d'AOX mesurées dans les piscines (Yeh *et al.*, 2014). Cependant, plusieurs publications récentes ont révélé la présence d'autres composés qui pourraient présenter un risque sanitaire, même à des concentrations de l'ordre du ng.L⁻¹.

Parmi ces molécules, les molécules azotés sont préoccupantes pour la santé humaine de part leur génotoxicité, cytotoxicité et cancérogénicité plus élevées que les molécules carbonées (Richardson *et al.*, 2010).

Les **halonitrométhanés**, dont le trichloronitrométhane (chloropicrine), le bromonitrométhane, le bromochloronitrométhane et le dibromonitrométhane, ont été détectés dans des piscines chlorées à des concentrations comprises entre 1,2 et 11 µg.L⁻¹ (Kanan, 2010; Yeh *et al.*, 2014 ; Tardif *et al.*, 2015 ; Daiber *et al.*, 2016).

Parmi les **nitrosamines**, la NDMA a été reportée dans quelques études à des niveaux variant entre 32 ng.L⁻¹ (Walse et Mitch, 2008) à 210 ng.L⁻¹ (Kim et Han., 2011), et jusqu'à 310 ng.L⁻¹ dans un bain à remous (Walse et Mitch, 2008). La NDMA a également été trouvée dans une étude menée au Canada par Tardif *et al.* (2016) à des concentrations comprises entre 2,4 et 25,4 ng.L⁻¹. Ce composé résulte soit de la réaction entre la dichloramine et la diméthylamine, et/ou par réaction entre N₂O₄ (formé par réaction entre le chlore et les nitrites) avec la diméthylamine (Walse et Mitch, 2008). D'autres nitrosamines (N-nitrosodiéthylamine, N-nitrosomorpholine, N-nitrosopyrrolidine, N-nitrosopipéridine et N-nitrosodibutylamine) ont été reportés mais à des concentrations bien inférieures (Téo *et al.*, 2015).

Des dérivés halogénés de l'acide cyanhydrique (**chlorure et bromure de cyanogène**, CNCl et CNBr) peuvent également se former dans les eaux de piscine, par réaction entre les chloramines, l'acide urique et les ions ammonium (Lian *et al.*, 2014). Les concentrations reportées en CNCl sont supérieures à celles retrouvées en CNBr, à l'exception de l'étude de Weaver *et al.* (2009) qui a trouvé des concentrations jusqu'à 325 µg.L⁻¹ en CNBr. Les concentrations en CNBr retrouvées dans l'étude de Daiber *et al.* (2016) montrent qu'elles sont plus élevées dans les eaux riches en bromures traitées au chlore que dans les eaux chlorées traitées au brome, avec des concentrations respectives de 125 et 52 µg.L⁻¹, les concentrations en CNCl étant comparables dans les eaux de piscine chlorées (Afifi et Blatchley, 2015; Daiber *et al.*, 2016; Lian *et al.*, 2014; Weaver *et al.*, 2009; Weng et Blatchley, 2011).

La **dichlorométhylamine** (CH₃NCl₂) a été détectée comme sous-produit de chloration de la créatinine (Li et Blatchley, 2007). Ses concentrations trouvées dans des bains à remous aux États-Unis étaient comprises entre 0,05 et 50,98 µg.L⁻¹ (Weaver *et al.*, 2009), et dans l'atmosphère de piscine en France à des concentrations comprises entre 16 et 70 µg.m⁻³ (Cimetière et de Laat, 2009).

Plusieurs **halobenzoquinones** ont été détectés dans des eaux de piscine chlorées aux États-Unis et au Canada (Wang *et al.*, 2013). Ces auteurs ont mené la recherche de ces composés dans 10 piscines et ont trouvé systématiquement la 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone à des concentrations comprises entre 19 et 299 ng.L⁻¹ (environ 100 fois les niveaux présents dans l'EDCH alimentant ces bassins). Ils ont également retrouvé ponctuellement la 2,3,6-trichloro-1,4-benzoquinone, la 2,3-dibromo-5,6-diméthyl-1,4-benzoquinone et la 2,6-dibromo-1,4-benzoquinone à des concentrations comprises entre <0,1 à 11,3 ng.L⁻¹, <0,05 à 0,7 ng.L⁻¹ et <0,05 à 3,9 ng.L⁻¹, respectivement. Une étude chinoise récente (Wu *et al.*, 2019) a montré également que la 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone était présente systématiquement dans les eaux des sept piscines étudiées à des concentrations comprises entre 4,56 et 45,3 ng.L⁻¹.

Richardson *et al.* (2010) ont identifié plus de 100 sous-produits de désinfection dans une étude d'une durée de douze mois avec 5 campagnes d'échantillonnage menée dans 2 piscines -l'une traitée au chlore, l'autre traitée au brome (Annexe 5). Daiber *et al.* (2016) ont également trouvé plus de 100 sous-produits de désinfection dans une large étude menée au Etats-Unis dans des

piscines traitées au chlore, au brome ou à l'ozone. De nombreux autres composés organohalogénés restent néanmoins encore à identifier. En effet, selon les études publiées, seuls 50 à 92% des composés organohalogénés présents en piscine seraient connus (rapport entre la somme des concentrations massiques des composés identifiés et la valeur d'AOX mesurée) (Carter et Joll, 2017). Toutefois, l'étude de Glauner *et al.* (2005a) a montré que la majorité des composés organohalogénés (environ 50%) apparaissent dans la fraction 200-1000 daltons (environ 30% dans la fraction < 200 daltons ; 10% dans la fraction supérieure à 1000 daltons) (Annexe 6). La revue de la littérature montre que les composés les plus génotoxiques se trouvent dans la fraction inférieure à 200 daltons et qu'aucun composé génotoxique n'est présent dans la fraction supérieure à 1000 daltons.

3.3 Contamination apportée par l'eau alimentant les bassins

L'origine de l'eau d'alimentation des bassins peut avoir une influence sur la quantité et la nature des SPD pouvant être générées dans l'eau (et l'air) des piscines, celles-ci pouvant apporter de la matière organique naturelle (MON), des SPD (associés au traitement amont de cette eau) et des anions (comme les ions bromure, voire des ions iodure) qui vont modifier la réactivité chimique du désinfectant chloré. L'impact de l'origine de l'eau d'alimentation sur la nature et les niveaux de SPD a déjà été traité dans un précédent rapport de l'Anses (Anses, 2013) ; il s'agit donc ici de présenter une synthèse actualisée des précédents travaux de l'Agence (Anses, 2010 et 2013).

- Eau destinée à la consommation humaine (EDCH)

La majorité des piscines en France (93% des piscines publiques en 2017)⁵ sont alimentées par de l'EDCH (traitée, désinfectée et présentant, selon les sites et les périodes, un résiduel de chlore). Ces eaux ne subissent donc, en général, aucun traitement avant de remplir les bassins.

Ces eaux alimentant les bassins ont donc une concentration en COT inférieure à 2 mg.L⁻¹, une turbidité inférieure à 2 NFU, une teneur en THM inférieure à 100 µg.L⁻¹.

À notre connaissance, il n'existe pas de données françaises disponibles sur la spéciation et la caractérisation de la matière organique, ni de mesures de l'azote organique. Kanan et Karanfil (2011) ont mesuré des concentrations en azote total comprises entre 0,1 et 0,3 mgN.L⁻¹ dans les eaux distribuées aux États-Unis; Yang *et al.* (2016) ont mesuré des concentrations en azote total de 2,15 mgN.L⁻¹ (1,1 à 1,4 mg COT.L⁻¹) dans les eaux distribuées à Singapour. Ces auteurs ont montré que ces faibles valeurs étaient néanmoins suffisantes pour générer des SPD lors de post-chloration. Fabris *et al.* (2008) ont établi une relation empirique entre la concentration en matière organique et le potentiel de formation de THM de « 10 à 40 µgTHM/mg COD ».

D'autre part, des paramètres intervenant dans la formation des SPD ne sont pas renseignés dans le cadre du contrôle sanitaire des EDCH : il s'agit de la concentration en ions bromure et en ions iodure ainsi que de la concentration en azote organique. Or, ces paramètres impactent la cinétique de formation de SPD en piscines. Ainsi la présence d'ions bromure, même à de faibles concentrations, induit l'apparition de sous-produits bromés connus pour être plus toxiques que leurs homologues chlorés (Plewa *et al.*, 2011), tout comme la présence d'ions iodure va générer la formation de sous-produits iodés, eux-mêmes plus toxiques que leurs équivalents bromés (Wagner et Plewa, 2017).

Il existe peu d'études menées en France et publiées qui retranscrivent à la fois les valeurs des paramètres de qualité des eaux dans les bassins et dans les eaux d'alimentation. Le tableau IV ci-après

⁵ Au 1^{er} avril 2017, la France disposait de 4 135 piscines et de 6 412 bassins de pratique de la natation (établissements comptabilisés uniquement publics). La surface totale de bassins était de 1,6 million de mètres carrés (<https://www.ccomptes.fr/sites/default/files/2018-01/13-piscines-centres-aquatiques-publics-Tome-1.pdf>, consulté le 28 janvier 2020).

reprend ces quelques études et compare les limites de qualité fixées dans les EDCH aux valeurs retrouvées dans les études menées dans les piscines françaises⁶.

Ce tableau montre que l'apport en COT dans l'eau des bassins est directement relié à la présence de baigneurs, avec des valeurs dans les bassins 4 à 13 fois supérieures à celles mesurées dans l'eau d'alimentation. De même, les concentrations en THM, chlorures et sodium, ainsi que les valeurs de conductivité sont largement supérieures dans les eaux des bassins que dans les eaux d'alimentation.

L'EDCH demeure l'eau de remplissage à privilégier pour limiter les apports de précurseurs de SPD mais également les risques sanitaires liés à la présence de micro-organismes.

⁶ NB : Ce sont les valeurs mesurées dans les études menées dans quelques piscines françaises. Ces valeurs sont donc données à titre indicatif et ne peuvent donc pas être interprétées comme des valeurs représentatives de celles pouvant être retrouvées dans toutes les piscines françaises. De plus, ce sont des valeurs uniquement valables au moment des prélèvements et qui peuvent donc varier avec le temps.

Tableau IV : Limites et références des SPD dans l'EDCH vs concentration en SPD dans les eaux de piscine en France (alimentées par de l'EDCH)

Paramètres	Réglementation EDCH	Valeurs moyennes des paramètres suivis dans l'eau d'alimentation des bassins	Valeurs moyennes des paramètres suivis dans l'eau des bassins	n; p	Références
THM ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		non communiquée	37 (min : 6 - max : 190)	37;15	Freyfer, 2012
		non communiquée	25,9 (min : 4,8- max : 80,7)	47;15	Bessonneau <i>et al.</i> , 2011;
COT (mgC.L^{-1})	2	0,4 (max : 0,6)	2,9 (min : 0,5 - max : 6,7)	25;18	De Laat, 2011 (CRD Anses)
		non communiquée	3,01 (min : 1,8 - max : 7,3)	47; 15	Bessonneau <i>et al.</i> , 2011
		1,06 (min : 0,51 - max : 1,57)	4,68 (min : 1,59 - max : 13,09)	37; 15	Freyfer, 2012
Turbidité (NFU)	2	non communiquée	0,24 (min : 0,1 - max : 0,3)	25; 18	De Laat, 2011 (CRD Anses)
Bromures (mg.L^{-1})	-	non communiquée	0,02 à 0,04	25; 18	De Laat, 2011 (CRD Anses)
Chlorates	-	<0,1	< 0,03 – 44	25; 18	De Laat, 2011 (CRD Anses)
			1,29 (min : 0,02 - max : 5,71)	37;15	Freyfer, 2012
Chlorures (mg.L^{-1})	250	non communiquée	241,1 (min : 225,3 - max : 268,7)	40;1	Cassan <i>et al.</i> , 2006
		non communiquée	219 (min : 103 - max : 614)	47;15	Bessonneau <i>et al.</i> , 2011;
Nitrates (mg.L^{-1})		23 (min : 15,0 - max : 39,9)	110,1 (min : 32,4 - max : 330,2)	37;15	Freyfer, 2012
		18,5 (min : 7,8 - max : 41)	22,5 (min : 1,7 - max : 51,9)	37;15	Freyfer, 2012
Azote total (mgN.L^{-1})	-	non fournie	0,6 (min : 0,35 - max : 2,50)	47; 15	Bessonneau <i>et al.</i> , 2011
		4,17 (min : 2,53 ; max : 9,49)	6,89 (min : 0,65 - max : 15,65)	37;15	Freyfer, 2012

Sodium (mg.L ⁻¹)	200	24,6 (min : 8,1- max :100)	31,9 (min : 10,9-max :116,8)	37;15	Freyfer, 2012
Conductivité (μS.cm ⁻¹)	180-1000	538 (min : 285 -max : 678)	710 (min : 372; max : 1190)	37; 15	Freyfer,2012

n représente le nombre d'échantillons qui ont été analysés; p représente le nombre de bassins différents étudiés
NB : l'étendue de valeur présenté est celui correspondant à l'écart entre valeurs minimales et valeurs maximales

- Eau de mer

L'alimentation par de l'eau de mer des bassins se pratique principalement dans les centres de thalassothérapie, mais également dans des piscines implantées dans des campings, des hôtels, des bateaux de croisière, des centres aquatiques, *etc.* (Parinet *et al.*, 2012).

L'utilisation d'eau de mer engendre des risques sanitaires liés à la présence de micro-organismes pathogènes ou pathogènes opportunistes dépendant de multiples facteurs et, notamment, de la quantité de germes présents et de leur capacité à survivre dans le milieu. Ainsi, compte tenu de la salinité élevée de l'eau de mer, certains micro-organismes, comme les staphylocoques, les *Vibrio* ou encore les *Pseudomonas* sont connus pour survivre et/ou se multiplier dans l'eau de mer. D'autres paramètres ont un impact sur la survie des micro-organismes dans l'eau de mer : la température, le rayonnement UV du soleil, la charge organique, le pH ou la présence de nutriments ou de produits inhibiteurs. Par ailleurs, la proximité d'un rejet de STEU ou d'eaux pluviales proche de la prise destinée à alimenter le bassin, peut engendrer une présence accrue de micro-organismes pathogènes dont des virus entériques, *E. coli*, ou *Salmonella* (Gerba et Goyal, 1988 ; Birch et Gust, 1989 ; Henrickson *et al.*, 2001).

La majorité des espèces bactériennes isolées appartiennent aux genres *Pseudomonas* et apparentés, *Vibrio* et *Flavobacterium*. Toutefois, d'autres bactéries ont été mises en évidence comme *Aeromonas* (eau de mer de faible salinité) et les bactéries d'origine fécale (*E. coli*, entérocoques intestinaux, salmonelles). Les virus les plus souvent signalés comme étant à l'origine de maladies en eau de mer sont le virus de l'hépatite A et les entérovirus (Stolp, 1998) ou les norovirus. Des protozoaires comme certaines amibes libres, adaptées aux conditions salines, peuvent être également présents (Boutin *et al.*, 1992).

Pour rappel, le lecteur intéressé par une évaluation des risques sanitaires liés à la présence de micro-organismes présents dans l'eau de mer utilisée comme eau d'alimentation des piscines est invité à la lecture du chapitre 4.3.3 du rapport de l'Anses paru en 2013⁷.

Contrairement à l'EDCH, qui, selon l'article R.1321-2 du CSP ne doit pas contenir un nombre ou une concentration de micro-organismes, de parasites ou de toutes autres substances constituant un danger potentiel pour la santé des personnes et être conforme aux limites de qualité, portant sur des paramètres microbiologiques et chimiques, définies par arrêté du ministre chargé de la santé, l'eau de mer « brute » à l'entrée de l'établissement peut être plus ou moins contaminée sur le plan microbiologique (teneurs dépendantes de la température de l'eau, de sa salinité et de la vulnérabilité de la prise d'eau de mer alimentant les bassins vis-à-vis de rejets de STEU ou d'eaux pluviales contaminées). Le traitement de filtration et désinfection doit donc être conçu pour assurer une double fonction : en premier lieu, réduire autant que possible la contamination microbiologique apportée par l'eau de mer lors du remplissage quotidien du bassin, puis éliminer celle apportée par les baigneurs.

L'utilisation d'eau de mer engendre également des risques sanitaires liés à la formation de sous-produits bromés. En effet, la présence d'ions bromure dans l'eau de mer (environ 65 mg.L⁻¹) induit la formation d'acide hypobromeux au contact du désinfectant chloré. La conséquence est la formation de sous-produits bromés et/ou chloro-bromés. De plus, la quantité totale de SPD formée dans ce cas est supérieure (Manasfi *et al.*, 2016). La plus grande réactivité du brome (acide hypobromeux) comparée à celle du chlore (acide hypochloreux) explique ce phénomène (Zhang *et al.*, 2010).

L'eau de mer utilisée dans les piscines subit en général une simple filtration sur sable induisant un apport de matière organique naturelle plus important que celui amené par de l'EDCH. Parinet *et al.* (2012) ont montré que la concentration en COT de l'eau de mer filtrée est comprise entre 2 et 3,6 mgC.L⁻¹, et celle en azote total comprise entre 0,2 et 2,1 mgN.L⁻¹ alors que la référence de qualité est fixée à 2 mgC.L⁻¹.

Au-delà de la valeur de COT reliée à la matière organique naturelle, l'eau de mer peut être ponctuellement contaminée par des pollutions anthropiques. Par exemple, les zones côtières peuvent

⁷ Évaluation des risques sanitaires liés aux piscines. Partie II : bains à remous. Anses, 2013

être contaminées par des résidus pétroliers. Ces résidus ne sont pas éliminés par les filières de traitement mises en place dans les piscines et la présence d'hydrocarbures aromatiques dans l'eau peut donc entraîner, lors de la chloration, la formation de dérivés halogénés tels que le bromotriméthylbenzène, le dibromométhylbenzène, le bromonaphtalène, le dibromonaphtalène (Abarnou, 1982). **Afin de limiter les risques liés à l'arrivée de résidus pétroliers au sein des établissements utilisant de l'eau de mer ainsi que des autres contaminants, une attention particulière doit être apportée au positionnement et à la protection du captage.**

- Eau minérale naturelle

« Une eau minérale naturelle est une eau microbiologiquement saine, répondant aux conditions fixées par l'article R. 1322-3 du CSP. Elle témoigne, dans le cadre des fluctuations naturelles connues, d'une stabilité de ses caractéristiques essentielles, notamment de sa composition et de sa température à l'émergence, qui n'est pas affectée par le débit de l'eau prélevée. Elle se distingue des autres eaux destinées à la consommation humaine :

- Par sa nature, caractérisée par sa teneur en minéraux, oligoéléments ou autres constituants ;
- Par sa pureté originelle. »

Les EMN constituent des milieux environnementaux complexes contenant une flore microbienne autochtone très diversifiée (*Caulobacter* sp., *Pseudomonas* sp., *Acinetobacter* sp., *Alcaligenes* sp., *Flavobacterium* sp., amibes libres, etc.) (Leclerc et Moreau, 2002 ; Casanovas- Massana et Blench, 2012). Toutefois, comme l'EDCH, l'EMN, servant d'eau de remplissage des bassins, doit être exempte de tout germe pathogène.

La présence dans les EMN de certains minéraux (comme les ions sulfure qui réagissent avec le chlore pour former des sulfates) peut contribuer à une surchloration des eaux afin de maintenir la concentration en résiduel de chlore conforme à l'arrêté du 7 avril 1981 modifié. La surchloration engendrée par la présence de ces minéraux, combinée aux composés organiques apportés par les usagers, peut donc aboutir à la présence de SPD en plus grande concentration (comparée à un bassin alimenté par de l'EDCH). L'autorisation préfectorale d'utiliser une eau minérale naturelle comme source d'alimentation d'un centre aquatique devrait donc être subordonnée à l'étude de la demande en chlore de la ressource.

Les risques chimiques inhérents à l'utilisation d'EMN sont également liés à la présence d'arsenic et de radon, présents dans quelques ressources en France. Le radon semble pouvoir être facilement éliminé par la mise en place d'un strippage au niveau du bac tampon : des précautions sont néanmoins à mettre en oeuvre pour les personnels présents dans les locaux techniques de ces établissements. Quant à l'arsenic, si l'on se réfère à la limite fixée dans l'EDCH à partir des études liées au risque cutané (Afssa, 2007), la même valeur de 10 µg.L⁻¹ paraît pertinente pour les EMN utilisées comme source d'alimentation des centres aquatiques. Une concertation avec l'IRSN devrait être envisagée afin de mettre en oeuvre d'éventuelles mesures administratives, organisationnelles, techniques, métrologiques et médicales pour limiter l'exposition des baigneurs et du personnel.

3.4 Autres sources de contamination

- Piscine couverte vs piscine découverte

Même si l'eau d'alimentation des bassins est de bonne qualité, l'exposition de la piscine peut également avoir un impact sur la dégradation de sa qualité. Ainsi, une piscine découverte voit ses valeurs de turbidité, de COT et de conductivité, en général, plus élevées que celles des piscines couvertes. Dans l'étude canadienne de Simard *et al.* (2013), le COT est ainsi environ deux fois plus élevé dans les piscines découvertes (n=54 dont 39 découvertes ; moyenne à 8,4 mg.L⁻¹ vs 4,5 mg.L⁻¹), quand la turbidité (0,26 vs 0,20 NTU) et la conductivité (1698 vs 1391 µS.cm⁻¹) sont légèrement supérieures. Ces augmentations sont liées à l'apport de poussières atmosphériques, d'herbes, de feuilles, de terre, d'insectes, mais également, en été, à une sudation accrue des baigneurs.

La concentration de certains SPD comme les acides haloacétiques (non volatils et stables chimiquement) est plus élevée dans les piscines extérieures que dans les piscines intérieures (Simard *et al.*, 2013). En revanche, les THM et la NDMA sont retrouvés à des concentrations inférieures en

piscines extérieures par rapport aux niveaux en piscines intérieures (Zwiener *et al.*, 2007 ; Walse et Mitch, 2008). Dans le cas des THM, la plus faible présence en piscine extérieure est liée au caractère volatil des THM ; dans celui de la NDMA, c'est la photolyse par l'action des rayons solaires qui est évoquée (Walse et Mitch, 2008). Cette photolyse de la NDMA sous l'action des rayons solaires avait été démontrée dans des études antérieures (Tuazon *et al.*, 1984 ; Plumlee *et al.*, 2007). Ces mêmes tendances sont observées lorsque les piscines sont équipées de jeux d'eau (e.g toboggans, piscines à vagues) car ces éléments facilitent le transfert eau-air des SPD (Téo *et al.*, 2015).

- Matériaux

Plusieurs études relatives à l'interaction du désinfectant chimique avec les matériaux constituant le bassin ou les vêtements de bain ont été publiées dernièrement. L'Agence dans son rapport relatif aux bains à remous (Anses, 2013) avait déjà signalé les interactions possibles entre le chlore et les matériaux comme le bois ou l'inox.

Points à retenir

À l'exception du cas des bassins alimentés par de l'eau de mer, les contaminants retrouvés dans les piscines résultent très majoritairement de l'apport des baigneurs (fluides biologiques -urine, sueur, salive-, produits de soin corporels, cheveux, poils, squames, et dans une moindre mesure, composés pharmaceutiques). Une douche savonnée et le port de bonnet de bain avant de pénétrer dans les bassins permettraient de limiter fortement cette charge organique et/ou particulaire.

L'eau des piscines doit être filtrée, désinfectée et désinfectante en permanence pour assurer la sécurité sanitaire des baigneurs. Pour répondre à cette nécessité, en plus de la filtration permanente de l'eau, le chlore (ou ses dérivés, ou encore l'ozone) sont utilisés pour inactiver les micro-organismes pathogènes (bactéries, virus, protozoaires).

Le chlore peut réagir avec les composés dissous et particulaires apportés par les baigneurs en formant des sous-produits de désinfection dont la nature et la concentration diffèrent en fonction de différents facteurs (température de l'eau, taux de renouvellement de l'eau et de l'air, apport d'eau neuve, emplacement des bassins, taux de fréquentation et hygiène des baigneurs).

Plus de 100 sous-produits de désinfection ont été identifiés à ce jour mais une quantité encore importante demeure inconnue. Les molécules identifiées à ce jour (Annexe 5) possèdent des propriétés physico-chimiques variées (solubilité, volatilité, log K_{ow}) (Annexe 7) et il est donc nécessaire de mettre en œuvre une filière de traitement adaptée afin d'assurer l'élimination des précurseurs de SPD et les SPD eux-même, sachant que la majorité des SPD ont une masse comprise entre 200 et 1000 daltons (Glauner *et al.*, 2005) et que les composés génotoxiques se trouvent majoritairement dans la fraction inférieure à 200 daltons. Cette filière doit non seulement prendre en compte les composés dissous, mais également les composés particulaires.

4 Dangers des eaux de piscines

Le chapitre précédent a montré la diversité des composés chimiques (particulaires et dissous) et des micro-organismes potentiellement présents dans les piscines très majoritairement liés aux apports des baigneurs. Les risques sanitaires en piscine sont liés à la présence de la plupart de ces micro-organismes et à celle de la très grande majorité de ces sous-produits de désinfection.

Le présent chapitre fait une synthèse des précédents travaux de l'Agence (Anses, 2010 ; Anses, 2013) des connaissances sur les risques liés à la présence de ces contaminants.

4.1 Agents pathogènes

Les micro-organismes responsables des pathologies susceptibles d'être contractées dans les piscines appartiennent aux quatre grands groupes de micro-organismes que sont les bactéries, les virus, les protozoaires et les champignons microscopiques. Outre l'apport de micro-organismes par les baigneurs (cf. tableau III, Chapitre 3), les dangers microbiologiques associés aux piscines peuvent également être d'origine environnementale. L'eau alimentant les bassins peut être en effet contaminée par des intrants de l'environnement (e.g. légionelles, *Pseudomonas aeruginosa*, amibes libres) mais d'autres voies de contamination sont également possibles au niveau des structures attenantes (e.g. sols, surfaces et

douches). Le Tableau V présente les principaux micro-organismes pathogènes auxquels les baigneurs sont susceptibles d'être exposés (OMS, 2006).

Tableau V : Principaux virus et bactéries susceptibles d'être retrouvés dans les piscines alimentées par de l'EDCH (Anses, 2010)

Type	Nom	Mode de contamination	Pathologies associées	Temps d'inactivation par le chlore
Bactérie (0,5-5 µm)	<i>E. coli</i> entéro-pathogènes	Ingestion d'eau	Colites hémorragiques sporadiques	<1 min (1ppm Cl ₂ , pH=7,5)
	<i>Shigella</i>	Ingestion d'eau	Infections intestinales	<1 min (1ppm Cl ₂ , pH=7,5)
	<i>Salmonella</i>	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	<1 min (1ppm Cl ₂ , pH=7,5)
	<i>Campylobacter jejuni</i>	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	<< 1min (1ppm Cl ₂ , pH=7,5)
	<i>Yersinia enterocolitica</i>	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	<1 min (1ppm Cl ₂ , pH=7,5)
	<i>Aeromonas hydrophila</i>	Ingestion d'eau Voie cutanée	Surinfections de plaies Gastro-entérite	De 1 min à plus de 30 min selon les souches (1ppm Cl ₂ , pH=7,5)
	<i>Staphylococcus aureus</i>	Voie cutanée	Surinfections de plaies Infections urinaires	<1 min (1ppm Cl ₂ , pH=7,5)
	<i>Streptococcus pyogenes</i>	Voie cutanée	Infections cutanées bénignes	<1 min (1ppm Cl ₂ , pH=7,5)
	<i>Legionella pneumophila</i>	Inhalation d'aérosols contaminés dans les sanitaires et les bains à remous	Légionellose	Abattement de 2 log en 30 min à 0,3 ppm de chlore libre
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Voie cutanée	Otites Conjonctivites	<1 min (1ppm Cl ₂ , pH=7,5) Mais 7 jours à 15ppm de chlore si formation de biofilm
Virus (20-300 nm)	<i>Norovirus</i>	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	Abattement de 1,1 log en 5 min
	Hépatite A	Ingestion d'eau	Hépatite A	Abattement de 4 log en 6 min à 0,5 ppm de chlore libre
	<i>Adénovirus</i>	Voie cutanée	Conjonctivite	Abattement de 2 à 4 log en 15s selon le type
	<i>Astrovirus</i>	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	Abattement de 3 log en 60 min
	<i>Entérovirus</i>	Ingestion d'eau	Méningites Affections digestives et respiratoires	Abattement de 4 log en 5 min
Protozoaires (5-50 µm)	<i>Cryptosporidium</i>	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	
	<i>Giardia</i>	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	
	<i>Naegleria fowleri</i>	Inondation des fosses nasales	Méningo-encéphalite primaire	
	<i>Acanthamoeba</i> spp.	Voie cutanée inhalation	kératite	

En France, les non conformités microbiologiques des eaux de piscine dans le cadre du contrôle sanitaire sont rares. La majorité des cas est corrélée avec une concentration en désinfectant utilisée en quantité insuffisante. Toutefois, il faut modérer ce constat dans la mesure où le nombre et la fréquence de

mesure de micro-organismes suivis demeurent faibles, et que le rapprochement entre les pathologies observées chez les usagers et la fréquentation des piscines est rarement fait, à l'exception des pathologies oculaires ou en lien avec la sphère ORL, ou encore à l'apparition de verrues plantaires. De plus, on peut déplorer que la France ne suive pas l'exemple des États-Unis qui recense l'ensemble des pathologies liées à la fréquentation des piscines (Gharpure *et al.*, 2019 ; Benedict *et al.*, 2019). En effet, même si le chlore, généralement utilisé possède une action bactéricide, virucide (virus nus et enveloppés), fongicide et sporicide (Fleurette *et al.*, 1995) et que son action rémanente permet de maintenir l'eau désinfectée et désinfectante, son pouvoir désinfectant est faible vis-à-vis des formes de résistance (CDC, 2016). Ainsi les oocystes de *Cryptosporidium* sp. et les kystes de *Giardia* sp. sont très résistants au chlore (Clancy *et al.*, 1998). Ceci est bien connu dans le domaine de l'EDCH et c'est la raison pour laquelle les procédés membranaires d'ultrafiltration ont été mis en œuvre depuis le début des années 1990 pour permettre une bonne élimination de ces composés. De plus, la présence de particules dans l'eau des piscines, sur lesquelles certains micro-organismes peuvent adhérer, limite également l'action désinfectante du chlore (Berman *et al.*, 1988 ; Gauthier *et al.*, 1999 ; Örmeci *et al.*, 2002).

4.2 Sous-produits de désinfection

- Voies d'exposition

Les risques chimiques sont liés à des expositions aux sous-produits de désinfection par inhalation (composés volatils sous forme de gaz ou d'aérosols), par voie cutanéomuqueuse et/ou par ingestion (Lakind *et al.*, 2010 ; Chowdhury *et al.*, 2014 ; Font-Ribera *et al.*, 2019). Plusieurs études ont montré que ces deux premières voies sont prédominantes en piscine. Les études sur l'homme montrent que les concentrations en bromodichlorométhane dans le sang sont 40 fois plus importantes *via* une exposition cutanéomuqueuse que par ingestion (à concentration égale) (Leavens *et al.*, 2007). Pour le chloroforme, les expositions par la voie cutanéomuqueuse et la voie par inhalation sont équivalentes, alors que pour les trihalométhanes bromés, c'est la voie cutanéomuqueuse qui est majoritaire (Dyck *et al.*, 2011 ; Marcos *et al.*, 2015). Pour la trichloramine, c'est la voie par inhalation qui est majoritaire (Westerlund *et al.*, 2019). Pour les acides haloacétiques, c'est la voie par ingestion qui est prédominante, ces composés étant peu volatils (mais peuvent néanmoins être présents dans les aérosols -Pereira *et al.*, 2012-) et franchissant difficilement la barrière cutanée (Xu *et al.*, 2002). L'exposition à des eaux chlorées (THMs en tant que famille prépondérante des SPD) et le risque de survenue des cancers de la vessie est plus important *via* une exposition cutanéomuqueuse ou par inhalation (incluant la natation) que *via* une exposition orale (Villanueva *et al.*, 2007 ; Cantor *et al.*, 2010). Les halocétones non polaires sont en mesure de traverser la peau (Zwiener *et al.*, 2007).

Les baigneurs peuvent être exposés aux SPD par de multiples voies. Par ailleurs, les professionnels des piscines (maîtres-nageurs, personnels techniques) respirent un air dont la qualité peut être dégradée par la présence de SPD (e.g. trichloramine, chloroforme ou bromoforme). Ils peuvent également être exposés aux aérosols (pouvant contenir des acides haloacétiques par exemple) lorsqu'ils sont à proximité des bassins (Villanueva et Font-Ribera, 2012).

- Toxicité chimique (globale) des eaux de piscine

Quelques études ont analysé le potentiel mutagène des eaux de piscine. Honer *et al.* (1980) ont détecté une activité mutagène positive en utilisant le test d'Ames sur *Salmonella thyphimurium* TA100 (3 piscines chlorées testées au Canada). Richardson *et al.* (2010) ont réalisé les mêmes tests sur plusieurs piscines traitées au chlore ou au brome (68 piscines traitées au chlore, 12 traitées au brome). Ils ont conclu que l'activité mutagène était plus importante sur les eaux traitées au brome que sur celles traitées au chlore, mais, quel que soit le désinfectant utilisé, tous les échantillons présentaient une réponse positive au test de mutagénéité. Glauner *et al.* (2005a) a montré que l'activité mutagène des échantillons d'eaux de piscine traitées au chlore était induite par la fraction des composés de plus faible poids moléculaire (<200 daltons). Liviak *et al.* (2010) ont analysé la génotoxicité de concentrats d'eaux de piscines utilisant différents types de traitements (chlore, chlore/UV, brome) et ont comparé cette génotoxicité avec l'eau d'alimentation des bassins (EDCH). Ils ont ainsi pu montrer une génotoxicité accrue (sur cellules ovariennes de hamster chinois) sur les échantillons traités au chlore par rapport aux eaux d'alimentation, et une génotoxicité plus importante pour les échantillons d'eaux de piscine traitées au brome (par rapport à celles traitées au chlore). Cette augmentation de la toxicité entre l'eau

d'alimentation et l'eau des bassins a également été montrée par des études de cytotoxicité sur cellules de mammifères par Plewa *et al.* (2011). Cette cytotoxicité était plus importante pour les piscines intérieures que pour les piscines extérieures. Enfin, Daiber *et al.* (2016) ont également montré une augmentation de la toxicité entre l'eau d'alimentation et l'eau des bassins de piscine, avec une corrélation importante avec les activités menées dans les bassins et les concentrations en composés azotés organohalogénés (en particulier avec les composés azotés organobromogénés).

- Toxicité des sous-produits de désinfection

La plupart des études menées sur les effets toxiques induits par les SPD en piscines se sont principalement focalisés sur les effets génotoxiques, cytotoxiques, cancérigènes ainsi que sur les effets sur la reproduction (Villanueva *et al.*, 2015). Richardson *et al.* (2007) ont mené une revue exhaustive sur les données connues sur la cancérogénécité et la génotoxicité de 85 SPD. Le tableau VI présente quelques unes de ces données sur les composés fréquemment rencontrés en piscine (e.g. THM, acides haloacétiques (AHA) et trihaloacétaldéhydes (THA)).

Tableau VI : Génotoxicité et cancérogénécité des THM, AHA, et THA

Composé	Genotoxicité					
	Mutation de gènes		Mutation chromosomique		Dommage ADN	
	Bactéries	Cellules de mammifères	<i>In vitro</i>	<i>In vivo</i>	<i>In vitro</i>	<i>In vivo</i>
Bromodichlorométhane	+		-		+	-
Bromoforme	+	+	+	+	+	-
Chlorodibromométhane	+	+	+		-	
Chloroforme	-	-	-	-	+	
Acide monochloroacétique	-	+			-	-
Acide monobromoacétique	+				+	
Acide dibromoacétique	+				+	
Acide dichloroacétique	+	+	+	+	-	
Acide trichloroacétique	-	-			-	-
Hydrate de chloral*	-	-	-		-	
Hydrate de bromal*	+	+	-		+	

Composé	Cancérogénécité			
	Rongeurs		Classification chez l'Homme	
	Souris, B6C3F1	Rats F344	IARC	EPA
Bromodichlorométhane	+, -, -	+, -, -	2B	B2
Bromoforme	-	+	3	B2
Chlorodibromométhane	+	-	3	C
Chloroforme	+, -	+, +, +	2B	
Acide monochloroacétique	-	-, -		
Acide monobromoacétique				
Acide dibromoacétique	+	+		
Acide dichloroacétique	+	+	2B	B2
Acide trichloroacétique	+	-	3	C

NB : Toutes les références proviennent du rapport ANSES (2010), excepté pour les composés marqués *, provenant de Manasfi *et al.*, 2017c

Le tableau présente en Annexe 8 les valeurs toxicologiques de référence (VTR) de plusieurs SPD, définis comme composés prioritaires à suivre dans les eaux de piscines par l'Anses (2011). De façon globale, les SPD organohalogénés azotés présentent un potentiel génotoxique plus important par

rapport aux autres composés organohalogénés (Muellner *et al.*, 2007 ; Plewa *et al.*, 2008). De plus, les composés bromés sont plus génotoxiques que les composés chlorés, et les composés iodés sont les plus génotoxiques de tous les composés organohalogénés (Jeong *et al.*, 2015 ; Plewa *et al.*, 2002, 2010 ; Richardson *et al.*, 2007 ; Yang *et al.*, 2014). En ce qui concerne les haloacétaldéhydes, l'hydrate de chloral n'induit pas d'effets génotoxiques, alors que l'hydrate de bromal induit des mutations génétiques et induit des dommages à l'ADN sans induire d'aberrations chromosomiques (Manasfi *et al.*, 2017c).

Des expérimentations menées *in vivo* ont montré que certains SPD étaient cancérigènes (Boorman, 1999; Melnick *et al.*, 2007; Richardson *et al.*, 2007). De plus, des essais conduits chez l'animal ont montré le potentiel de certains SPD à induire des effets sur la reproduction (Tardiff *et al.*, 2006).

Points à retenir

Les **dangers microbiologiques** associés aux piscines sont principalement d'origine humaine, et dans une moindre mesure, environnementale. Les micro-organismes peuvent être mis en évidence dans l'eau des bassins mais également au niveau des sols, des surfaces, de l'air ou des douches. Des quantités importantes d'agents pathogènes sont susceptibles d'être rejetées par les baigneurs lors de chaque bain (chapitre 3). Le présent chapitre a montré que les pathologies associées concernaient tout d'abord les infections cutanées (mycoses, dermatoses virales ou bactériennes, verrues plantaires), suivies des affections de la sphère ORL (otites, angines, rhinites, conjonctivites), des troubles intestinaux (gastro-entérites) et, dans une moindre mesure, des affections pulmonaires. De rares cas de méningites et d'hépatites virales ont également été recensés à l'étranger.

Bien que le risque microbiologique semble être relativement bien maîtrisé dans les piscines collectives au vu du contrôle sanitaire réalisé en France, il est connu que certains micro-organismes peuvent s'adapter aux conditions environnementales et acquérir des résistances vis-à-vis des désinfectants couramment utilisés. En outre, le comportement de certains micro-organismes résistants au chlore (*e.g* mycobactéries atypiques, *Pseudomonas aeruginosa*, kystes de *Giardia* et oocystes de *Cryptosporidium*.) diffère de celui des indicateurs de contamination fécale suivis dans le cadre du contrôle sanitaire des piscines, ce qui justifierait leur suivi en particulier (Anses, 2010).

Les **dangers chimiques** en piscine sont principalement liés aux SPD, majoritairement générés par les apports organiques et particuliers des baigneurs (chapitre 3). Le présent chapitre a montré que les risques sont principalement liés aux composés organohalogénés azotés et bromés. Les voies d'exposition sont multiples, car à la différence des EDCH, l'ingestion reste accidentelle alors que les voies par inhalation (gaz et aérosols) et contact cutané-muqueux sont majoritaires. La voie par inhalation ne concerne pas uniquement les baigneurs mais également les personnels et le public présent au bord des bassins.

La plupart des sous-produits de désinfection présents dans les eaux de piscine a été relié à des effets nocifs pour la santé comme des irritations cutanées et oculaires, des symptômes respiratoires, des gastro-entérites. De plus, de nombreuses études ont souligné le caractère cancérigène et/ou mutagènes d'une partie des SPD.

La filière de traitement à mettre en place dans les piscines doit donc tout à la fois assurer une désinfection et maintenir une eau désinfectante pour lutter contre les risques microbiologiques, et limiter au maximum les concentrations en sous-produits de désinfection pour éviter les risques chimiques.

5 Traitement de l'eau des piscines publiques en France

L'eau d'alimentation des bassins des piscines est traitée à intervalle régulier (vitesse de circulation dépendante de la taille des bassins (cf 2.2.1)) dans le but de respecter les exigences sanitaires définies par le CSP⁸. Elle doit notamment :

- être filtrée, désinfectée et désinfectante, recyclée et renouvelée ;
- ne pas être irritante pour les yeux, la peau et les muqueuses ;
- ne pas contenir de substances dont la quantité serait susceptible de nuire à la santé des baigneurs ;
- avoir un pH est compris entre 6,9 et 8,2 ;
- avoir une transparence permettant de voir parfaitement au fond de chaque bassin les lignes de nage ou un repère sombre de 0,30 mètre de côté, placé au point le plus profond ;
- avoir une teneur en substances oxydables au permanganate de potassium à chaud en milieu alcalin exprimée en oxygène inférieure à 4 mg.L⁻¹ ;
- ne pas contenir plus de 100 ufc.mL⁻¹ de bactéries aérobies revivifiables à 37 °C ;
- ne pas contenir plus de 10 ufc/100 mL de coliformes totaux avec absence de coliformes fécaux dans 100 millilitres ;
- ne pas contenir de germes pathogènes, notamment pas de staphylocoques pathogènes dans 100 mL pour 90 % des échantillons.

Dans le cas des piscines utilisant des déchloramineurs UV, la concentration en THM doit être inférieure à 100 µg.L⁻¹⁹.

5.1 Présentation générale de la filière conventionnelle de traitement

Afin d'assurer le respect de ces exigences, le circuit hydraulique d'une piscine (Figure 3) est conçu de façon à ce que l'eau des bassins soit soutirée en permanence en surface afin de :

- transiter successivement à travers un bac tampon (ou bac de disconnexion) et un système de filtration,
- être désinfectée après ajustement du pH. Les ARS recommandent que l'injection du désinfectant soit asservie au débit des pompes de recyclage.

Le circuit hydraulique dispose d'un système de vidange des rejets quotidiens et périodiques des bassins et pédiluves. Pour rappel, la vidange totale des bassins est obligatoire au minimum une fois par an¹⁰.

Suivant les établissements, des traitements complémentaires peuvent être présents :

- ajout d'un coagulant/floculant en amont du système de filtration,
- stripage des gaz volatils (dont la trichloramine) au niveau du bac tampon,
- ajout d'un agent réducteur pour neutraliser le résiduel d'ozone (dans le cas des piscines utilisant l'ozone comme désinfectant),
- utilisation d'algicides,
- emploi de correcteurs de pH, d'alcalinité et de dureté,
- déchloramineurs ultra-violetts entre l'étape de filtration et l'étape de désinfection,
- système de récupération et de traitement des eaux de lavage des filtres en vue d'une réutilisation.

⁸ Articles D1332-2, D1332-4 et D1332-6 du CSP

⁹ Circulaire n°DGS/EA4/2008/65 du 22 février 2008 relative aux dispositions réglementaires applicables aux piscines ouvertes au public, à l'utilisation des produits et procédés de traitement de l'eau et notamment à ceux mettant en œuvre des lampes à rayonnement ultraviolet (UV) pour la déchloramination des eaux.

¹⁰ Pédiluves : vidange quotidienne ; bains à remous : vidange hebdomadaire ; pataugeoire : vidange semestrielle

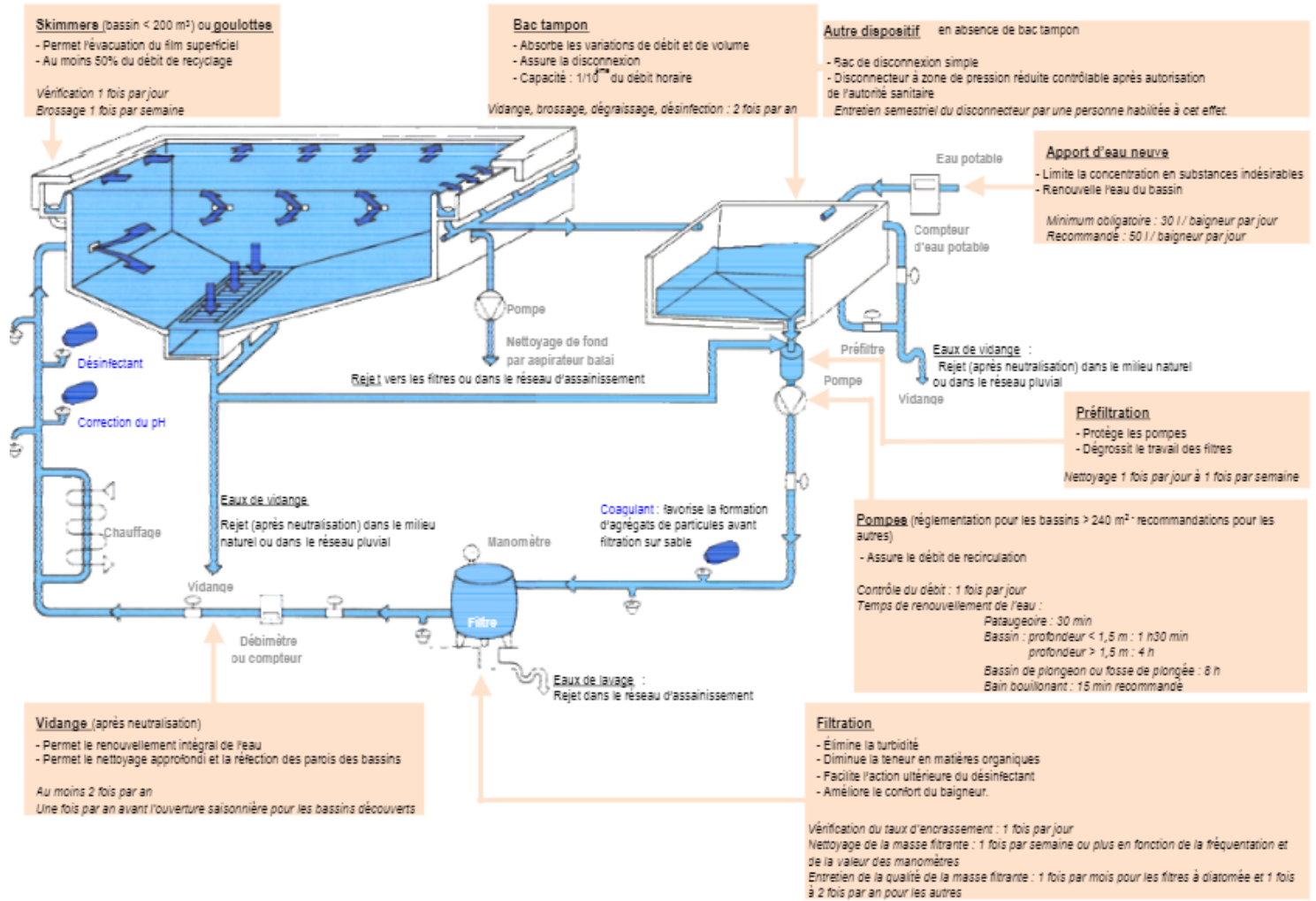


Figure 3 : Exemple de filière de traitement d'eau de piscine (DDASS-DRASS Auvergne, 1997).

5.1.1 Système de recirculation

Le CSP impose que le film d'eau superficiel soit repris en continu. L'eau reprise recircule après traitement, afin de maintenir les qualités physico-chimiques et microbiologiques requises. En France, deux types de recirculation sont autorisés :

- ▶ la recirculation inversée : l'eau traitée arrive par le fond du bassin ou par les parois verticales, par un caniveau axial ou par plusieurs bouches de refoulement ; l'eau est reprise exclusivement au niveau de la surface (goulottes, skimmers) ;
- ▶ la recirculation mixte : l'arrivée de l'eau traitée s'effectue en plusieurs points du bassin et la reprise des eaux se fait à la fois par le fond et par les goulottes.

Le circuit de recyclage doit être conçu pour permettre le fonctionnement indépendant de chaque bassin (un bassin = un circuit de traitement). Les dispositifs de reprise de l'eau du bassin et les bouches de refoulement de l'eau traitée doivent être placés pour assurer une bonne homogénéisation de l'eau dans les bassins, pour bien diffuser le désinfectant et éviter les zones stagnantes (DDASS-DRASS Auvergne, 1997). Le dimensionnement et la configuration (longueur et planimétrie) des goulottes de reprise doivent permettre un écrémage constant et régulier de toute la surface du bassin, en assurant une bonne évacuation de l'eau de surface. La surverse effective du film d'eau superficiel dans les goulottes s'obtient par un « effet de chute ». Le réseau de canalisation propre à la recirculation doit être le plus court possible et conçu pour que toute partie du circuit puisse être vidangée.

5.1.2 Bac tampon et apport d'eau neuve

Le bac tampon reçoit les apports d'eau neuve - au minimum 30L par jour et par baigneur - et l'eau issue des goulottes et skimmers. Il permet le pompage et le traitement de l'eau dans de bonnes conditions hydrauliques (en absorbant notamment les variations de débit et de volume et en évitant notamment le phénomène d'aspiration d'air dans les pompes). Il permet également d'assurer une disconnexion entre l'eau du réseau public et l'eau de la piscine.

Le bac tampon peut être également utilisé pour introduire des produits du traitement de l'eau (stabilisants du chlore, correcteurs de pH, d'alcalinité ou de dureté, coagulants, algicides, neutralisant de désinfectant résiduel). Le bac tampon peut également recevoir les eaux de lavage de filtre traitées pour être réutilisées.

5.1.3 Filtration

La filtration est une étape essentielle dans la filière de traitement des eaux de piscine car elle doit garantir la transparence obligatoire de l'eau et permet une optimisation de la désinfection. La filtration est destinée à retenir les particules minérales et organiques en suspension de grande taille (dizaine de microns), ainsi qu'une partie des micro-organismes (qui s'agglomèrent sur les matières en suspension). Comme montré dans le chapitre 3, elle peut également - en fonction du média filtrant utilisé - permettre de retenir certains précurseurs de SPD. Elle est réalisée en deux temps :

- ▶ une pré-filtration qui consiste en un tamisage par un panier grillagé (maille > 3 mm) placé en amont des pompes pour retenir les éléments « grossiers » (e.g cheveux, élastiques, pinces à cheveux, insectes, graviers) ;
- ▶ une filtration en profondeur dans un matériau filtrant.

Dans les plus petites installations, un procédé par tamisage simple (e.g chaussettes, cartouche, toile) est parfois utilisé.

Dans certaines piscines, l'importance des étapes de filtration et de floculation sont sous-estimées avec, en particulier, une vitesse de passage de l'eau dans le massif filtrant trop élevée. Pour des piscines de 240 m² et de profondeur de 1,5 m ou de 2 m, les débits de filtration sont généralement, respectivement de 240 et 120 m³.h⁻¹.

En France, trois types de filtres sont communément utilisés :

- à sable (vitesse de filtration : 20 à 40 m.h⁻¹) ;
- à diatomées (vitesse de filtration : environ 5 m.h⁻¹) ;
- à cartouches - en fibres de verre ou encore en textile à base de polyester- (vitesse de filtration inférieure à 2 m.h⁻¹).

La réglementation impose que, quel que soit leur type, les filtres soient décolmatés périodiquement, au plus tard lorsque le débit de sortie de filtre ne représente plus que 70 % du débit normal. Les eaux de lavage de filtres et les premières eaux filtrées après un cycle de lavage doivent être évacuées. Un défaut de lavage peut être décelé par :

- une diminution de la durée des cycles ;
- une augmentation de la pression dans le filtre lors de la remise en position « filtration » avec lavage ;
- une concentration élevée en chloramines (si désinfection au chlore) ou des résultats d'analyses bactériologiques non conformes.

Les filtres sont lavés :

- soit lorsque la perte de charge (pression) atteint une valeur seuil,
- soit systématiquement chaque jour.

5.1.3.1 Filtre à sable

Les filtres à sable sont constitués de silice et sont parfois associés en bi-couche avec un matériau de plus faible densité (e.g anthracite, pierre volcanique). Des cuves fermées en acier ou en matériau composite contiennent le sable qui doit présenter une faible friabilité pour éviter la formation de fines poussières pendant les lavages. L'eau sous pression circule généralement de haut en bas dans la masse filtrante. Le filtre est nettoyé par injection d'eau à contre-courant avec ou sans insufflation d'air.

L'efficacité de la filtration dépend :

- de la granulométrie du sable et de son homogénéité ;
- de l'épaisseur du massif filtrant ou du matériau filtrant ;
- du système de récupération des eaux filtrées en fond de filtre ;
- de la vitesse de filtration (une **vitesse** lente inférieure à **25 m.h⁻¹** est optimale).

Les filtres à sable présentent des **seuils de coupure** moyens de l'ordre de **40 à 60 µm**, selon la nature du sable et les conditions de filtration. La taille des grains varie entre 0,6 et 1,2 mm (porosité du lit de sable comprise entre 35 et 50%). La hauteur des lits de sables utilisés en piscine varie de 25 cm à 1,20 m, selon la taille des bassins (Wood *et al.*, 2019).

L'application d'un traitement de coagulation-floculation, en amont des pompes de recirculation, améliore les performances d'un filtre à sable, mais nécessite d'utiliser des vitesses de filtration plus lentes pour permettre la formation des floes. Ces floes permettent l'agglomération et l'élimination des particules colloïdales. Différents types de coagulants, injectés en continu, sont utilisés en fonction des caractéristiques physico-chimiques de l'eau (pH, alcalinité), notamment :

- le sulfate d'aluminium qui contribue à abaisser le pH de l'eau ;
- le polychlorure d'aluminium qui n'influence pas le pH de l'eau.

Il existe d'autres types de filtres dérivés du filtre à sable :

- le filtre bi-couche, constitué d'une couche inférieure de sable (ou silix) et d'une couche supérieure d'antracite ;
- le filtre multicouche, constitué de couches de sable de deux granulométries différentes et d'antracite ;
- le filtre bi-flux, caractérisé par une arrivée d'eau brute par le haut et par le bas et une reprise par un collecteur médian noyé dans la masse filtrante.

5.1.3.2 Filtre à diatomite (ou à diatomées)

La diatomite est une poudre blanche obtenue par concassage d'une roche fossilifère extrêmement poreuse. Elle provient de la fossilisation d'algues diatomées unicellulaires à « squelette » siliceux. Le filtre est constitué d'une cuve garnie de supports (bougies ou plateaux) recouverts d'une toile synthétique. La diatomite introduite dans le circuit par le biais du bac de disconnexion ou par le bac tampon va venir se fixer sur la toile sous l'action de la circulation de l'eau et former ainsi la couche filtrante ou « gâteau ». Le **seuil de coupure** moyen de ce type de filtre est de l'ordre de **0,1 à 3 µm** selon la granulométrie du matériau employé. La **vitesse de filtration** est lente (environ **5 m.h⁻¹**). En revanche, toute utilisation de flocculant est à proscrire avec ce type de filtre. La faible porosité et le faible encombrement de ces filtres représentent leurs principaux avantages, mais ils nécessitent un suivi et un entretien très stricts. En effet ces filtres ne sont pas rétrolavés et il est nécessaire de remplacer périodiquement le média filtrant. Il est à noter que le caractère pulvérulent de ce type de filtre, lors de son remplacement en particulier, fait qu'ils sont de moins en moins utilisés.

5.1.3.3 Filtre à cartouches

Les filtres à cartouches se présentent sous forme de cartouches en fibres synthétiques (tissu dérivé du polyester) ou en fibres végétales (ouate de cellulose). Leur paroi plissée « en accordéon » offre de grandes surfaces filtrantes et des **seuils de coupure** moyens de **5 à 40 µm** en fonction de la texture choisie. Leur **vitesse de filtration** est très lente (environ **2 m.h⁻¹**). Les cartouches sont nettoyées soit par simple lavage au jet, soit remplacées périodiquement. Ces filtres sont généralement utilisés dans les piscines de petites dimensions.

5.2 Efficacité des traitements de filtration conventionnels en piscine

Peu de données existent concernant la capacité des filières classiques à retenir les micro-organismes de taille micronique. Les quelques études qui existent montrent clairement que l'efficacité des filtres à sable, utilisés comme média filtrant pour les eaux de piscine pour retenir les virus et les particules de taille des virus, n'est pas suffisante. L'ajout d'un coagulant peut permettre d'améliorer les rendements, mais cette étape n'est pas toujours mise en oeuvre dans les piscines en France.

Amburgey *et al.* (2012) ont comparé l'efficacité de différents médias filtrants en utilisant une eau de piscine reconstituée (à l'aide d'une solution de BFA) et en y ajoutant alternativement des oocystes de *Cryptosporidium*, des microsphères de taille 1 µm puis de taille 5 µm. Les médias filtrants testés étaient :

- filtre à sable (avec et sans ajout de coagulant) : grains de sable de taille effective à 0,49 mm (coefficient d'uniformité de 1,5), hauteur du lit de sable de 35 cm, surface filtrante de 0,18 m² ;
- filtres à cartouches en fibres de polyester ;
- filtres à diatomées de qualité standard -celle utilisée classiquement en piscines- (perméabilité de 4,4 µm²) et de qualité supérieure -celle classiquement utilisée pour l'EDCH- (perméabilité de 1,2 µm²) ;
- filtration sur perlite (perméabilité de 1,5 µm²).

Les expérimentations ont été réalisées à la vitesse de filtration maximale (selon les données du fournisseur) de chacun des filtres pour simuler une situation "pire cas" (6,1 m.h⁻¹ pour la filtration sur perlite; 0,61 m.h⁻¹ pour la filtration sur cartouches; 49 m.h⁻¹ pour la filtration sur sable) (tableau VII).

Tableau VII : Comparaison de l'efficacité de différents médias filtrants pour la rétention d'oocystes de *Cryptosporidium* et de particules rigides sphériques (1 et 5 µm)

Source Amburgey *et al.*, 2012

Média filtrant	% abattement <i>Cryptosporidium</i>	log d'abattement <i>Cryptosporidium</i>	% abattement microsphères 5 µm	log d'abattement microsphères 5 µm	% abattement microsphères 1 µm	log d'abattement microsphères 1 µm
sable	31 (±9)	0,16	32 (±5)	0,17	23 (±14)	0,11
cartouche	36 (±9)	0,19	32 (±9)	0,17	15 (±14)	0,07
diatomées (standard)	99,5 (±0,1)	2,35	99,4 (±0,04)	2,25	60 (±10)	0,40
perlite	99,94 (±0,01)	3,23	99,93 (±0,02)	3,17	58 (±7)	0,37
sable + coagulant	61 (±16)	0,41	62 (±21)	0,42	63 (±5)	0,43
diatomées (supérieur)	99,995 (±0,00)	4,33	99,996 (±0,00)	4,44	86 (±11)	0,86

Ces expérimentations montrent que la filtration sur sable, aux vitesses conventionnellement utilisées en piscine ne permet d'abattre que 22 à 40% des oocystes de *Cryptosporidium* (0,16 log d'abattement) (Amburgey *et al.*, 2012). L'étape de coagulation/floculation avant la filtration sur sable permet d'améliorer l'élimination des particules (taux d'élimination des oocystes de *Cryptosporidium* augmenté de 50% lors de l'ajout de coagulant/floculant (en moyenne 0,41 log d'abattement soit 61%) à une vitesse de filtration de 50 m.h⁻¹). En effet, l'ajout d'un coagulant/floculant permet de réduire la répulsion électrostatique naturelle existant entre les micro-organismes et le média filtrant, tous deux chargés négativement, et ainsi d'augmenter la taille des particules qui seront plus facilement retenues sur le filtre à sable (Hendricks, 2006).

Dans une autre série d'expérimentations menées dans les mêmes conditions que précédemment, Lu *et al.* (2017) ont étudié l'impact de la nature et de la dose de coagulant/floculant sur le rendement d'abattement en oocystes de *Cryptosporidium* et de microsphères de 4,5 µm sur filtres à sable (à une vitesse de filtration de 37 m.h⁻¹). Sur les expérimentations menées avec un unique passage sur le lit filtrant, la filtration avec le coagulant à la dose de 0,1 mg.L⁻¹ (exprimé en aluminium) a permis de retenir 82 % des oocystes de *Cryptosporidium* (0,7 log) et 97% des microsphères, contre 90% d'élimination avec le coagulant polyDADMAC (poly-diallyl-diméthyl-ammonium-chlorure) à la dose de 1,56 mg.L⁻¹ (les coagulants ont ici été utilisés selon les doses recommandées par les fabricants).

La filtration sur sable menée dans le domaine du traitement des EDCH permettrait d'abattre de 6 log les oocystes de *Cryptosporidium* (Anses, 2011). L'explication de cette différence dans les rendements d'élimination repose, en plus de la pré-étape de coagulation/floculation chimique (dans le domaine du

traitement des EDCH¹¹), sur les vitesses de filtration appliquées dans le domaine du traitement des EDCH et dans celui des eaux de piscine qui sont 5 fois moins élevées dans le premier domaine (5 à 10 m.h⁻¹ pour les EDCH -Anses, 2017- vs 25 à 50 m.h⁻¹ pour les eaux de piscine). Une vitesse de filtration plus lente permet de retenir un plus grand nombre de particules (Lu *et al.*, 2013 ; Amburgey *et al.*, 2017).

Une autre série d'expérimentations menées en conditions réelles dans 4 piscines filtrées respectivement par un filtre à sable, un filtre sable + anthracite, un filtre à billes de verre et un filtre à diatomées permet également de comparer l'efficacité de filtration de ces différents médias (Wyczarska-Kokot et Lempart, 2019). Dans les 4 cas, aucune étape de floculation/coagulation n'est réalisée. Les vitesses de filtration étaient de 30 m.h⁻¹ pour les trois premiers filtres et de 3,8 m.h⁻¹ pour le dernier. La périodicité de lavage des filtres était de 3 à 4 jours pour les deux premiers filtres, de 2 jours pour le filtre à billes de verre et de 7 jours pour le filtre à diatomées (selon les recommandations des fournisseurs). Cette étude, menée sur 5 semaines, a permis de collecter les eaux de lavage des filtres et d'analyser leurs contenus en termes de demande chimique en oxygène (DCO), azote total et matières en suspension (MES).

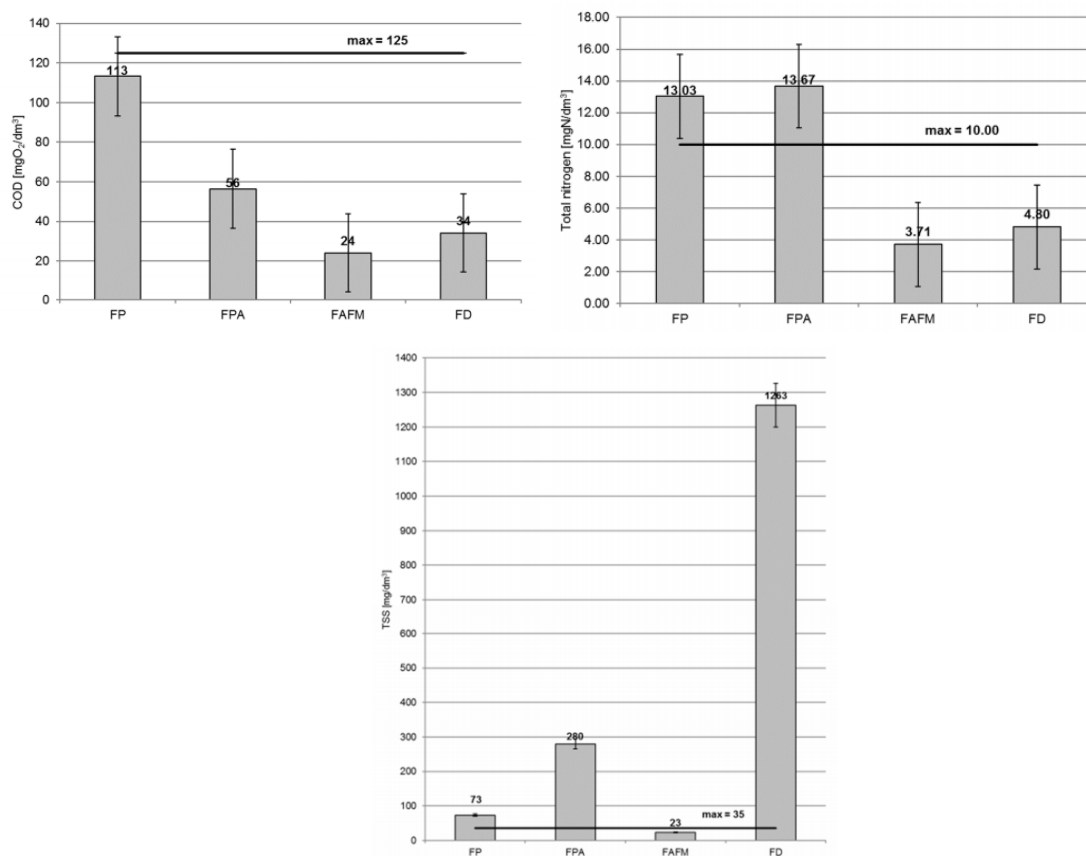


Figure 4 : Valeurs de DCO, azote total et MES dans les eaux de premier lavage de filtres (FP : filtre à sable ; FPA : filtre sable +anthracite ; FAFM : filtre à billes de verre ; FD : filtre à diatomées ; COD = Chemical Oxygen Demand = Demande chimique en oxygène (DCO) ; Total nitrogen = Azote total ; TSS = MES) (Wyczarska-Kokot et Lempart, 2019).

À l'exception de la piscine équipée de la filtration sur billes de verre (6 baigneurs par heure), la fréquentation instantanée durant ces essais était globalement la même pour les différentes piscines (18 à 24 baigneurs par heure durant 12 heures d'ouverture par jour).

Si l'on suppose que la quantité de contaminants apportée par les baigneurs est identique dans les 3 piscines, le filtre à sable permet de retenir la plus grande quantité de composés organiques, et le couplage avec l'anthracite permet de retenir une quantité équivalente de composés azotés. Toutefois,

¹¹ Dans le cas de l'ajout d'un coagulant/floculant, on parle de clarification.

cette étude ne permet pas de connaître la nature des composés retenus, et donc de savoir s'il s'agit de précurseurs de SPD ou de SPD eux-mêmes. Le filtre bicouche sable + anthracite, mais plus particulièrement le filtre à diatomées, sont ceux qui sont les plus efficaces en termes de rétention de particules en suspension.

Au-delà des capacités de rétention des filtres à sable (avec ou sans coagulation/floculation), plusieurs auteurs ont également mis en avant la problématique liée à la fréquence de lavage de ces filtres (tous les 3 à 4 jours). Cette durée et la recirculation permanente de l'eau chlorée des piscines (constamment alimentée en intrants biologiques) au travers du « gâteau organique » à la surface du filtre génèrent une augmentation de la quantité de SPD formés (Glauner *et al.*, 2005a ; Skibinski *et al.*, 2016).

Les quelques études sur site et les essais pilotes menés avec des échantillons d'eau de piscine reconstitués, ainsi que les analyses réalisées dans les eaux de piscine montrent que les traitements actuels de filtration appliqués en piscine ne sont pas optimaux (ou optimisés), que ce soit en termes de rétention de particules de taille micronique (incluant les micro-organismes pathogènes) ou en termes de précurseurs de SPD. La filtration membranaire, procédé de traitement qui a fait ses preuves dans le domaine du traitement des EDCH, pourrait permettre d'améliorer l'efficacité de filtration des eaux de piscine.

5.3 Cas d'utilisation des procédés membranaires en piscine en France

Afin d'avoir un état des pratiques en France en matière d'utilisation des procédés membranaires dans les établissements aquatiques quel que soit l'usage (filtration des eaux de lavage de filtre ou filtration de l'eau des bassins), un questionnaire a été élaboré et adressé aux ARS (Annexe 9). Ce questionnaire comprenait des questions relatives au type de membranes utilisé.

À l'issue de la phase de consultation des ARS, dix questionnaires complétés ont été reçus. L'audition des fabricants de membranes et de plusieurs gestionnaires de piscines ont permis de compléter les réponses aux questionnaires, notamment sur les pratiques mises en œuvre dans des établissements aquatiques français pour les deux types d'usage (filtration des eaux de lavage des filtres et filtration des eaux des bassins). Cette enquête montre que la pratique la plus courante est la filtration des eaux issues du lavage des filtres à sable (Tableau VIII). L'ultrafiltration est le procédé le plus couramment mis en place pour cet usage.

Tableau VIII : Synthèse des réponses au questionnaire adressé aux ARS

Département	Utilisation	Type de filtration	Couplage	Membrane organique ou minérale
Haute-Savoie	Filtration de l'eau des bassins en remplacement du filtre à sable	Microfiltration	Non	Minérale
Moselle	Filtration de l'eau de lavage des filtres pour réintroduction dans le bassin	Osmose inverse	Non	Organique
Saône-et-Loire	Filtration de l'eau de lavage des filtres	Ultrafiltration	Non	<i>n.p</i>
Ain	Filtration de l'eau des bassins en remplacement du filtre à sable		Non	Minérale

Seine-et - Marne	Filtration de l'eau de lavage des filtres	Ultrafiltration	Non	organique
Manche	Filtration de l'eau de lavage des filtres		Non	Organique
Maine-et- Loire	Filtration de l'eau de lavage des filtres		Non	<i>n.p</i>
Vosges	Filtration de l'eau de lavage des filtres Projet repoussé		<i>n.p</i>	<i>n.p</i>
Aube	Filtration de l'eau de lavage des filtres		Non	organique
Morbihan	Filtration de l'eau de lavage des filtres		Non	organique

n.p : non précisé

À la suite des auditions, il a été constaté que seuls deux établissements en France ont choisi de remplacer le filtre à sable par un procédé membranaire pour filtrer l'eau des bassins. Les gestionnaires des établissements aquatiques ont signalé que l'utilisation de procédés membranaires permettaient *d'améliorer* la transparence de l'eau et de diminuer la consommation de chlore. Néanmoins, un gestionnaire a signalé que, « *les crèmes solaires ont tendance à favoriser le colmatage des membranes que seuls des lavages chimiques permettent de décolmater.* »

Lorsque des membranes d'ultrafiltration sont employées pour filtrer les eaux de lavage de filtre, ces dernières sont récupérées dans une cuve dite « d'eau sale ». Après décantation et/ou filtration préalable, l'eau est dirigée vers le procédé membranaire. Les étapes de filtration en amont permettent de préserver la membrane. Dans certains cas, l'eau est ensuite chlorée et/ou tamponnée puis recueillie dans une cuve dite « d'eau propre ». Elle peut alors être utilisée de nouveau pour un ou plusieurs rétrolavages, ou pour être réinjectée dans le bac tampon. Les membranes de filtration sont rincées à l'eau régulièrement, ou lorsqu'une diminution de la perméabilité est observée. Elles sont décolmatées à l'aide de détergent (acide ou basique), désinfectées, et rincées une seconde fois à l'eau. Les membranes sont généralement changées si une modification de la conductivité du perméat est détectée ; cette dernière action n'est utile que pour les membranes d'osmose inverse puisque la micro- et l'ultra-filtration n'impactent pas la conductivité de manière significative.

Points à retenir :

La filtration sur sable est le traitement le plus utilisé dans les piscines françaises. Cette filtration sur sable n'est pas systématiquement précédée d'une étape de coagulation/floculation.

Même si l'étape de coagulation/floculation permet d'améliorer les taux de rétention des particules, la vitesse de recirculation de l'eau et la vitesse de filtration appliquée en piscine (5 fois plus rapide que pour la filtration des EDCH), ainsi que l'absence de bassin de sédimentation, ne permettent pas d'obtenir des rendements optimaux. Pour respecter les limites de qualité des eaux de piscine, de nombreux gestionnaires appliquent des apports d'eau neuve qui vont bien au-delà des 30 L par baigneur et par jour.

Les fréquences de lavage des filtres à sable souvent insuffisantes peuvent également induire une formation accrue de SPD par réaction entre l'eau chlorée et les composés et particules retenus à la surface de ces filtres.

Certains gestionnaires de piscines se tournent vers d'autres procédés de filtration (charbon actif, billes de verre, céramiques, membranes et procédés hybrides). Les procédés membranaires demeurent peu utilisés, et quand ils le sont, ils sont principalement dédiés à la filtration des eaux de lavage des filtres

La suite de ce rapport porte sur l'intérêt potentiel des procédés membranaires pour le traitement des eaux de piscine et des eaux de rétrolavages de filtre en présentant tout d'abord sommairement leur principe de fonctionnement et les différents types de membrane actuellement sur le marché.

6 Les procédés membranaires

6.1 Principe de fonctionnement

La filtration membranaire est un procédé de séparation physique en phase liquide (mais aussi en phase gaz, qui ne fera pas l'objet du présent rapport). Elle repose sur le principe de perméation à travers une membrane perméable et sélective. Cette membrane, à la fois perméable et sélective, selon ses caractéristiques intrinsèques et son mode d'utilisation, constitue une barrière permettant (ou favorisant) le transfert de certains composés et en limitant d'autres (figure 5). Les forces motrices permettant la perméation à travers la membrane peuvent être une différence de concentration de part et d'autre de la membrane et/ou une différence de pression, ou de potentiel électrique.

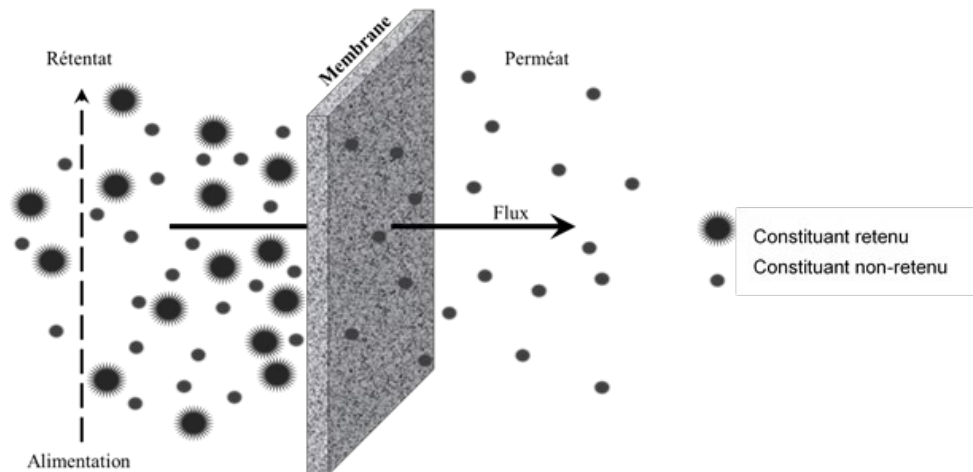


Figure 5 : Schéma du principe de filtration membranaire basé sur un effet stérique

source Pellegrin, 2013

La membrane de filtration constitue une barrière physique entre la solution à filtrer et la solution filtrée. L'alimentation est ainsi séparée en deux : le rétentat, qui représente la partie retenue par la membrane, et le perméat, qui traverse la membrane. Ainsi, l'utilisation d'une opération de séparation membranaire, seule ou combinée à d'autres opérations unitaires préalables, est aujourd'hui reconnue comme un procédé permettant la production d'une eau de qualité élevée (très faible turbidité, rétention importante des bactéries et des parasites) et constante, quelle que soit la qualité de l'eau d'alimentation utilisée. Une opération de filtration membranaire peut être mise en œuvre selon deux modes de filtration différents : en mode frontal ou tangentiel.

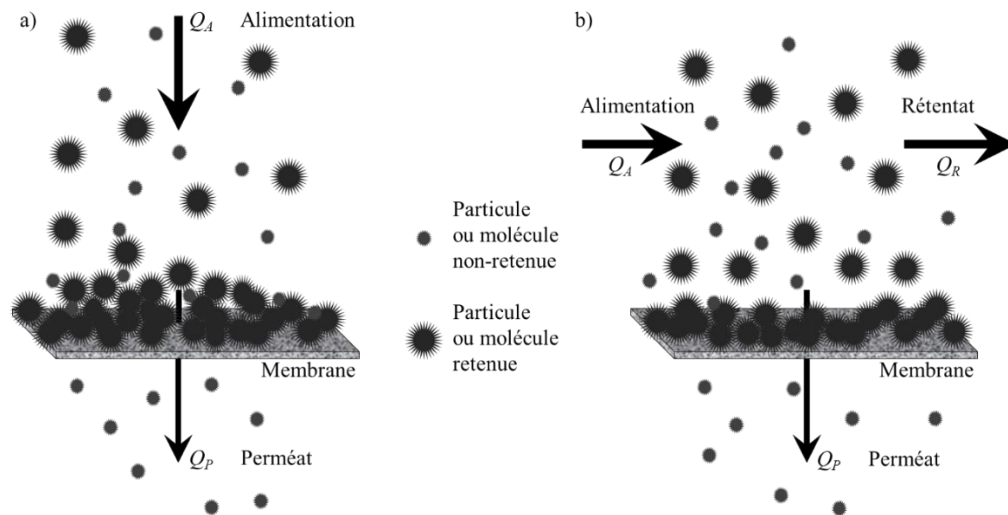


Figure 6 : Filtration en mode frontal (a) et tangential (b)

Source Pellegrin, 2013

En mode frontal, le fluide à filtrer circule à une très faible vitesse et on considère qu'au voisinage de la membrane son écoulement est perpendiculaire à la membrane. À l'échelle du module le débit filtré est identique au débit d'alimentation (figure 6-a). Ce mode de fonctionnement induit une accumulation importante de matière à la surface de la membrane au cours de son utilisation, ce qui réduit progressivement le flux de perméat. En mode tangential, le fluide à filtrer circule parallèlement à la surface de la membrane (figure 6-b). Cette configuration permet d'obtenir, dans une certaine gamme de débits, des contraintes de cisaillement plus importantes à la surface de la membrane, et donc de limiter le colmatage et la chute du flux de perméat.

Seuls les procédés baromembranaires (ultrafiltration, microfiltration, osmose inverse, nanofiltration) sont abordés dans le rapport. En effet les autres procédés de filtration de liquides reposant sur d'autres forces motrices que la pression (e.g. dialyse, électrodialyse et pervaporation) ne sont pas adaptés à la filtration des eaux de piscines. Le transfert de matière dans ces procédés est très faible et très sélectif (élimination totale des ions induisant une perte de l'équilibre calco-carbonique), alors que dans le cadre du traitement des eaux de piscines, les débits à traiter sont très importants et la rétention totale des contaminants est attendue.

6.2 Domaines de filtration membranaire

Les performances de filtration des procédés baromembranaires sont évaluées par les notions de productivité (perméabilité) et d'efficacité (sélectivité). Il est d'usage de classifier les membranes selon leurs capacités de rétention. Les principaux domaines de filtration en fonction de la taille moyenne de pores des membranes, ainsi que la correspondance avec les molécules et particules retenues, que l'on retrouve dans les eaux de piscines, sont présentés sur la figure 7. Cette figure permet également la comparaison des procédés membranaires à un filtre à sable généralement utilisé en filtration d'eaux de piscine.

Selon les propriétés des membranes, les domaines suivants, correspondant à des applications ciblées, peuvent être distingués (Aimar *et al.*, 2010) :

- l'Osмосe Inverse (OI). Dans ce domaine, on utilise des membranes denses (sans porosité apparente) qui permettent de retenir la quasi-totalité des solutés, y compris les sels monovalents et les ions métalliques. L'application principale de l'OI est le dessalement de l'eau de mer ainsi que la production d'eau ultra-pure.
- la NanoFiltration (NF). Ce domaine de filtration permet de retenir des sels ionisés multivalents et des composés organiques non ionisés, généralement de masses molaires supérieures à environ 300 g mol^{-1} . Il est généralement considéré que les membranes de NF retiennent des composés dont la taille minimale est comprise entre 0,5 nm et 2 nm. L'application principale de la NF est la déminéralisation sélective de l'eau.

- l'UltraFiltration (UF). Les membranes d'UF présentent des diamètres de pores compris entre 2 nm et 100 nm. L'UF permet de retenir des molécules de masse molaire élevée (colloïdes, des polymères ou protéines ainsi que des bactéries et des virus) mais s'avère peu efficace pour retenir les petites molécules organiques (micropolluants et SPD notamment). L'ultrafiltration s'avère sans effet sur la rétention des ions et permet de conserver la minéralisation des eaux. L'application principale est la production d'eau potable à partir d'eau douce et l'élimination des micro-organismes et leurs formes de résistances des eaux
- la MicroFiltration (MF). Les membranes de MF permettent la rétention de particules en suspension (séparation solide / liquide) de rayon hydrodynamique minimal compris entre 100 nm et 2 µm. Ce procédé est utilisé pour éliminer les matières en suspension dont les micro-organismes de l'eau. En revanche les virus et une partie des micro-organismes ne peuvent pas être éliminés par ce procédé (si seuil de coupure > 0,3 µm).

Pour information, en filtration conventionnelle, les médias (ou toiles, on ne parle plus ici de membranes) permettent la rétention de macroparticules ayant une taille supérieure à 3-4 µm pour les filtrations les plus fines et centré sur 10 µm pour les filtres à sable conventionnels ; ce type de filtration est généralement utilisé en prétraitement, en amont des membranes plus performantes.

Le **seuil de coupure** est très important dans le choix d'une membrane ; il représente la masse molaire minimale d'une molécule ou d'un composé retenu à 90%. Ce paramètre est défini par les fabricants de membranes par application de la norme AFNOR NF X 45-103 (Afnor, 1997). Les conditions opératoires n'étant pas définies précisément dans cette norme, chaque fabricant donne ainsi un seuil de coupure relatif à sa méthodologie. De plus, il est à noter que cette norme a été annulée en 2017. Les seuils de coupure des membranes de nanofiltration et d'ultrafiltration sont ainsi mesurés à l'aide de molécules modèles (e.g. polyéthylène glycols, dextrans) ou de sels donnant un seuil de coupure en masse molaire ou en Dalton comme préconisé dans la norme. Pour les membranes de microfiltration et dans certains cas d'ultrafiltration, des composés type virus présentant un diamètre connu peuvent aussi être utilisés ; dans ce cas, le seuil de coupure sera donné en unité de longueur (µm ou nm). Dans le cadre de la filtration des eaux de piscines, cette notion est importante en fonction des composés que l'on souhaite arrêter, de leur taille, de leur masse molaire ou de leur solubilité.

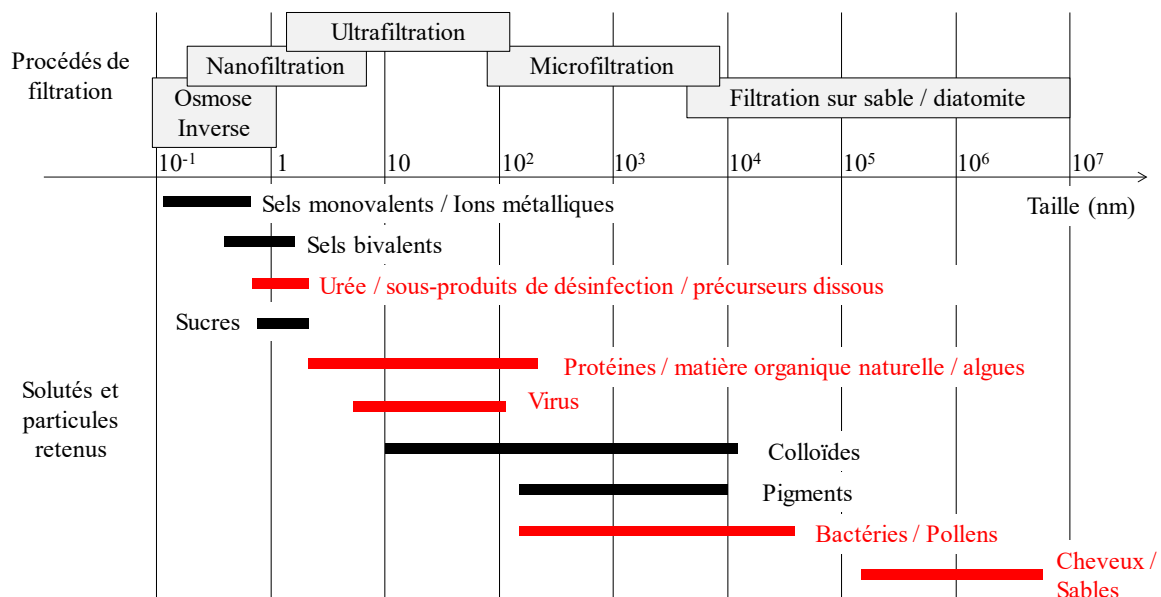


Figure 7: Positionnement des procédés de filtration en fonction du diamètre de pores membranaires et des molécules et particules à retenir.

6.3 Matériaux membranaires

Un large spectre de matériaux organiques et inorganiques est utilisé pour la fabrication de membranes.

Les **membranes inorganiques**, essentiellement à base de céramiques, présentent comme avantages une grande résistance thermique (200 °C), chimique (pH 0-14), mécanique (résistance mécanique) et inertie vis-à-vis de nombreux réactifs (dont les oxydants). Elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Les **membranes en carbure de silicium** (SiC) sont des membranes céramiques dont le développement est récent. La particularité de ces membranes est qu'elles ont une structure anisotrope ce qui signifie qu'elles ne sont pas obtenues par dépôt de la peau sélective sur un support. Cela explique que ces membranes présentent une forte porosité (> 40%), une faible tortuosité (rapport de la longueur moyenne des pores à l'épaisseur de la peau sélective; ici autour de 1,2) et une forte hydrophobicité. Le mode de filtration de ces membranes est généralement une filtration de type frontal, justifiée par (i) un gain énergétique par rapport à la filtration tangentielle, (ii) une meilleure régénération par rapport aux membranes organiques et la possibilité de travailler à de fortes pressions transmembranaires (PTM) et (iii) un meilleur débit de perméat du fait de leur hydrophobicité et de leur faible tortuosité.

Les **membranes organiques** peuvent être mises en œuvre beaucoup plus aisément, de la microfiltration à l'osmose inverse, et à moindre coût à partir d'une large variété de polymères synthétiques ou naturels, réticulés ou non. Cette raison justifie le fait que les membranes organiques représentent plus de 80 % des systèmes utilisés dans le domaine de la filtration membranaire (Remigy *et al.*, 2007). Parmi les polymères utilisés, on peut citer l'acétate de cellulose (AC), les polyamides, polyimides ou polyétherimides (PA, PI, PEI), la polysulfone (PS), la polyéthersulfone (PES) et les polymères fluorés (PVDF). Le tableau IX présente les principales propriétés de ces différents matériaux polymères. À cette liste s'ajoutent bien d'autres matériaux polymères, parmi lesquels les dérivés acryliques (polyacide acrylique et polyacrylonitrile (PAN)) qui occupent une place importante. Ces matériaux acryliques présentent des avantages certains dans le domaine de la MF et de l'UF, telles qu'une bonne stabilité thermique et chimique et la possibilité d'un stockage à sec. Cependant, leur utilisation seule est difficilement envisageable du fait de leur faible résistance mécanique.

Tableau IX : Propriétés des principaux matériaux utilisés pour la production de membranes
(Compilation de données fabricants)

	Membranes inorganiques				Membranes organiques			
	Alumine α	Zircone	TiO ₂	SiC	Acétate	PAN	PES	PVDF
pH	0-14 (sauf H ₃ PO ₄ , HCl très concentré)	0-14	0-14	0-14	3-8,5	3-9	1-13	1-12
Température	Pas de limite en température pour la filtration de liquides				< 35 °C	< 35 °C	80 °C ou stérilisable à la vapeur dans certains cas	
Inertie chimique	Très bonne résistance aux solvants organiques courants et au chlore				Faible résistance aux solvants organiques- résistance à vérifier (type de solvant, concentration) auprès du fournisseur			

Certaines **membranes organiques composites** sont, comme les membranes inorganiques, constituées de plusieurs matériaux superposés en couches. Ainsi les membranes de NF et OI disponibles sur le marché sont essentiellement constituées d'une fine couche de polyamide (couche active assurant la séparation), d'une couche de PES et d'un support le plus souvent en polyester assurant la résistance mécanique des membranes. Il est important de noter que, lors du procédé de fabrication des membranes organiques, des additifs sont souvent ajoutés à la formulation. Les plus

répandus sont la poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP), la poly(vinyl-méthyl-ether) (PVME) ou encore les polyéthylènes glycols ou oxydes (PEG / PEO) ainsi qu'une large gamme de copolymères à blocs amphiphiles (Pluronic®, Tetronic®). Ces additifs sont couramment utilisés afin d'optimiser les performances des membranes, ils ont notamment des fonctions d'agents porogènes et hydrophilisants (Lafreniere *et al.*, 1987, Idris *et al.*, 2007, Marchese *et al.*, 2003, Wang *et al.*, 2005, Zhao *et al.*, 2008). Ils présentent également, pour certains d'entre eux, une sensibilité au chlore, ce qui pourrait contribuer à la dégradation des membranes en conditions d'usage dans les piscines.

6.4 Modules membranaires et géométrie des membranes

Les membranes sont assemblées sous forme de modules regroupant généralement plusieurs membranes d'une même géométrie (plane ou tubulaire).

Les **membranes planes** se présentent sous la forme de films plans placés dans des cassettes (module plan) ou enroulés sur eux-mêmes (module spiralé) (figure 8) et offrent respectivement une surface spécifique de 100 à 400 m².m⁻³ ou 300 à 1000 m².m⁻³.

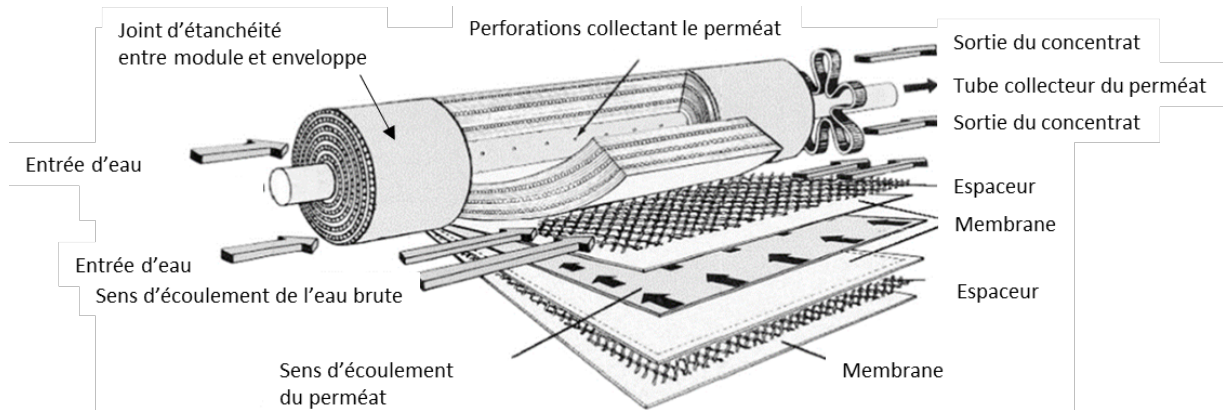


Figure 8 : Représentation schématique d'un module membranaire spiralé

Source Qasim *et al.*, 2019

Les **membranes tubulaires** se présentent sous forme de tubes de diamètre interne et externe variables. Parmi les membranes tubulaires organiques, il est à distinguer celles dont le diamètre externe est de l'ordre du millimètre, couramment désignées par le terme de **fibres creuses** (figure 9) : du fait de leur faible dimension, leur surface spécifique peut atteindre 15 000 m².m⁻³ avec une valeur moyenne entre 500 et 2 000 m².m⁻³ en fonction du domaine d'application (tableau X).

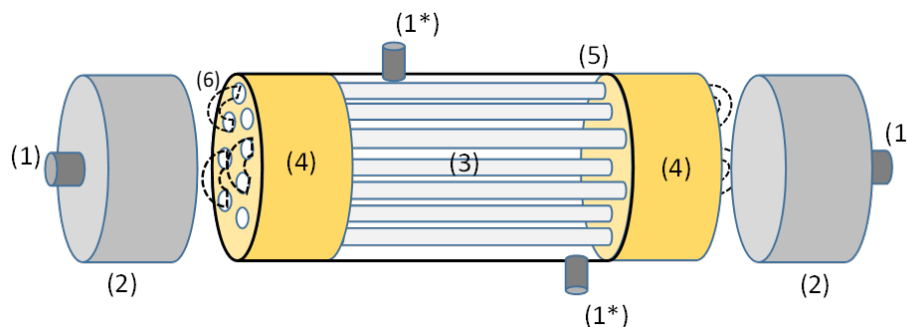


Figure 9 : Représentation schématique d'un module de fibres creuses

Les membranes (3) sont insérées dans un tube (5) appelé carter. Le fluide à filtrer (1) peut s'écouler de manière tangentielle ou frontale dans la lumière des membranes et le perméat est récolté par des connectiques placées sur l'extérieur des tubes (1*). Les fibres creuses sont généralement empotées dans de la colle ou de la résine aux deux extrémités (4). Deux joints sont positionnés de part et d'autre de chaque membrane et la filtration est le plus souvent réalisée de manière tangentielle en interne-externe. Dans certains cas, les membranes peuvent être connectées entre elles (6) : elles sont ainsi alimentées en série.

Les membranes de filtration inorganiques sont très majoritairement sous forme tubulaire (hors fibre creuse), même si les géométries plane et fibre creuse commencent à être présentes sur le marché.

Au sein des géométries plane et tubulaire, il convient également de différencier les structures symétriques, asymétriques (ou anisotropes) et composites que l'on rencontre aussi bien dans les matériaux organiques que inorganiques. Les membranes de structure symétrique présentent une porosité uniforme sur la totalité de leur épaisseur. Dans ce contexte la sélectivité se fait sur la profondeur rendant ces membranes plus difficiles à régénérer. Pour ces raisons elles sont généralement à usage unique ou sont utilisées dans des conditions où leur régénération est facile. Les membranes de structure asymétrique ont une porosité variable dans leur épaisseur. Deux parties peuvent alors être distinguées au sein de la structure : la (ou les) peau(x) très fine(s) et la sous-couche poreuse, beaucoup plus épaisse. Les propriétés de perméabilité et sélectivité sont principalement régies par la peau et les propriétés mécaniques de la membrane sont majoritairement conférées par la sous-couche poreuse. Dans le cas des fibres creuses asymétriques, plusieurs cas sont envisageables : la membrane pourra présenter une ou deux peaux, à sa périphérie intérieure et/ou extérieure. On pourra donc distinguer les fibres creuses à double peau, à peau interne et à peau externe. Enfin, les membranes composites sont obtenues par superposition de couches de matériaux différents. Une peau extrêmement fine est déposée sur un support poreux préexistant, lui-même souvent asymétrique. Ceci permet d'utiliser au mieux les propriétés des divers matériaux, mécaniques pour l'un, sélectives pour l'autre.



Figure 10 : Membrane de structure asymétrique double peau (gauche), membrane composite (droite)

Le tableau X présente une comparaison entre les différents types de géométrie de membranes contenues dans les modules. Les avantages et inconvénients sont à moduler en fonction des conditions de mise en œuvre du procédé (e.g température, pression, agressivité du fluide, coût du produit filtré) et de son domaine d'application.

Tableau X : Performances comparées des différents types de membranes et modules

Géométrie membrane/module	Plane dans module plan (cassette)	Plane dans module spiralé	Tubulaire (hors fibre creuse)	Tubulaire fibre creuse
Coût énergétique (pompage)	Moyen	Faible	Important	Faible
Diamètre hydraulique (mm)	1 à 5	0,8 à 1,2	12 à 20	0,1 à 1
Compacité (m ² /m ³)	100 à 400	300 à 1000	10 à 300	1000 à 15000
Remplacement des membranes	Membrane par membrane	Module entier	Tube par tube	Module entier
Prétraitement	Moyen	Moyen	Faible	Moyen (filtration interne/externe)

				Moyen à faible (externe/interne)
Nettoyage	Bon	Difficile à moyen	Excellent	Moyen
Matériaux	Tous matériaux	Polymères	Tous matériaux	Polymères

Source Remigy, 2007

Lors de leur exploitation, les membranes sont assemblées sous forme de modules regroupant généralement un assez grand nombre de membranes. Dans le cas des fibres creuses, ces modules peuvent contenir plusieurs centaines de milliers de fibres rassemblées en parallèle. Le maintien et l'étanchéité de l'assemblage sont assurés le plus fréquemment par un collage à l'aide d'une résine époxyde : l'empotage (cf.8.2.1). Le principal avantage des fibres creuses est la compacité offerte par cette géométrie. En effet, à encombrement égal, les fibres creuses offrent une surface de filtration largement supérieure aux autres géométries. De ce fait, les fibres creuses seraient sur ce critère adaptées à la filtration des eaux de piscine.

Il est à noter que les modules membranaires peuvent comporter une multitude de matériaux servant à l'assemblage des membranes, à assurer un bon écoulement hydraulique, à l'étanchéité, au maintien mécanique. Ces matériaux peuvent être en contact et interagir avec le chlore contenu dans les eaux de piscine à filtrer d'où l'importance de lister les principaux :

- Les colles et adhésifs : uréthanes, époxy, silicones, acrylates, adhésifs à chaud et ou à polymérisation UV (WO2012/058038A1, 2012) ;
- Les matériaux du tube collecteur de perméat peuvent être : acrylonitrile-butadiène-styrène, poly(chlorure de vinyle), polysulfone, polyphénylène oxyde, polystyrène, polypropylène, polyéthylène (WO2012/058038A1, 2012) ;
- Les espaceurs de perméat sont en tissu de polyester, Nylon ou Darcon (Qasim *et al.*, 2019). Les espaceurs d'alimentation sont communément constitués de polyéthylène, polyester, et grille de polypropylène comme par exemple ceux commercialisés sous le nom de VEXAR™ de ConwedPlastics (Hallan, 2003).

6.5 Facteurs ayant un impact sur l'évolution des performances des membranes

En exploitation, les performances des procédés de filtration membranaires, notamment leur capacité de production, peuvent être altérées principalement par la formation d'un colmatage (organique, inorganique ou biologique), phénomène inhérent à la rétention de solutés et/ou de particules par la membrane. Des nettoyages sous pression, par injection d'air ou de réactifs (acide, base ou oxydants) sont périodiquement réalisés afin d'assurer une production moyenne satisfaisante. La fréquence et l'amplitude des nettoyages sont contrôlées ou ajustées en fonction de leur effet sur le colmatage et de la sensibilité de certains matériaux membranaires aux réactifs ou à des sollicitations mécaniques, en particulier dans le cas de membranes polymères (Zondervan, 2007). La dégradation des polymères en surface d'une membrane lors des nettoyages ou par exposition à certains composés présents dans l'eau à traiter (par abrasion) peut entraîner une perte brusque de la sélectivité de la membrane (Yadav *et al.*, 2010) voire une rupture de celle-ci. Les utilisateurs de membranes fibres creuses sont notamment confrontés de façon régulière à la rupture d'une ou plusieurs fibres au sein d'un module. La barrière physique que devrait constituer la membrane est alors rompue engendrant une contamination potentielle du perméat. La détection d'un tel événement conduit alors à l'arrêt de l'installation, à l'éventuelle réparation des membranes défailtantes ou au remplacement des modules concernés. Dans le but de quantifier la fréquence de rupture de fibres creuses en fonctionnement sur sites de traitement d'EDCH, Gijsbertsen-Abrahamse *et al.* (2006) ont mené une étude auprès d'un certain nombre d'acteurs du domaine. Il en ressort que tous ont dû faire face à des phénomènes de ruptures de fibres allant jusqu'à des fréquences d'une fibre rompue par module et par an.

Dans les paragraphes suivants sont listés certains facteurs liés à la membrane qui apparaissent comme potentiellement prépondérants dans l'évolution des performances du système en cours d'usage.

6.5.1 Propriétés mécaniques intrinsèques du matériau

L'étude de Gijsbertsen-Abrahamse *et al.* (2006) a montré que la résistance mécanique de fibres creuses d'ultrafiltration est très dépendante du matériau membranaire utilisé. Ainsi, le polyacrylonitrile (PAN) et le PVDF sont les 2 matériaux présentant les propriétés mécaniques intrinsèques les plus intéressantes (Annexe 10). On peut donc s'attendre à ce que cette résistance mécanique soit favorable à une moindre dégradation des membranes en conditions d'usage.

6.5.2 Le type de colmatage

Le colmatage, lié à l'accumulation de matière au voisinage de la membrane, dont la nature et l'importance dépendent de la composition de l'eau à traiter, peut engendrer une évolution irréversible des performances de la membrane (part de perméabilité non récupérable par nettoyage). Le colmatage peut également avoir une influence indirecte sur la dégradation des membranes et des systèmes, car sa réduction et son contrôle engendrent un certain nombre d'actions (e.g. cisaillement à la surface membranaire, rétrolavages) susceptibles de détériorer à long terme les propriétés de la membrane et des éléments du module qui l'entourent (cf. 6.3 et 6.4).

6.5.3 Les différentiels de pression (en filtration et rétrolavage)

Les membranes autosupportées sont soumises à des stress hydrodynamiques qui peuvent être assimilés à des contraintes constantes. Il est ainsi envisageable d'observer, pour les membranes organiques, un phénomène de fluage au niveau du matériau membranaire, induit par le procédé de filtration. D'autre part, lors de leur utilisation, les membranes subissent régulièrement des rétrolavages. Ces derniers sont mis en oeuvre lors de l'apparition d'un colmatage particulaire. En effet, si l'eau brute est chargée en particules arrêtées par la membrane, celles-ci forment un dépôt en surface dont la résistance à la filtration s'ajoute à celle de la membrane propre, et qui, de fait, devient vite prépondérante par rapport à cette dernière. Ce colmatage se traduit par une chute rapide de la perméabilité au cours du temps. Pour restaurer les conditions initiales, il faut donc éliminer ce gâteau (rétenant) par des rétrolavages séquentiels. Ces derniers seront d'autant plus efficaces que la membrane est hydrophile, car dans ce cas il sera plus facile de décoller le gâteau. Cette efficacité est également liée à l'uniformité du flux de rétrolavage dans les premières secondes de l'opération, uniformité parfois difficile à atteindre du fait de l'hétérogénéité de la couche de colmatage à la surface de la membrane. Le débit de rétrolavage couramment utilisé en EDCH est égal à au moins 2 fois le flux de filtration, débit indispensable pour une bonne efficacité même si toutes les conditions favorables (hydrophilie de la membrane, gâteau facilement détachable) sont réunies. La durée de l'opération est quant à elle majorée (30 à 60 s suivant les cas) par rapport au temps nécessaire pour un simple décollement de gâteau, cette précaution permettra d'amener hors du système de filtration les fragments du gâteau décollé. La fréquence des rétrolavages est à ajuster en fonction de la qualité de l'eau brute : typiquement toutes les 30 à 120 minutes (Chang *et al.*, 2017). Ainsi, la fréquence répétée de périodes de filtration et de rétrolavage conduit à des sollicitations mécaniques variables dans le temps de façon périodique. Il est donc également envisageable d'observer un phénomène de fatigue au niveau du matériau membranaire, induit par les cycles répétés de filtration / rétrolavage.

6.5.4 Les agents chimiques de nettoyage

Les mécanismes de colmatage autres que la formation d'un dépôt comme l'adsorption de solutés sont très souvent insensibles au rétrolavage, ou à une augmentation de vitesse du liquide au voisinage de la membrane; seul un traitement chimique approprié permet de "nettoyer" la membrane. Les solutions de nettoyage et désinfection utilisées lors de ces lavages chimiques contiennent des réactifs susceptibles d'engendrer un vieillissement chimique des membranes. Selon les procédures de l'installation, la décision de réaliser un lavage chimique peut intervenir (i) si une valeur maximale de perte de charge au sein du module est atteinte, (ii) si la valeur de la perméabilité atteint une valeur minimale limite, ou (iii) à intervalles de temps réguliers, dans le cadre d'un programme de nettoyage systématique. Dans tous les cas, comme dit précédemment, la procédure de lavage chimique permet d'éliminer une partie du colmatage hydrauliquement irréversible vis-à-vis de simples rétrolavages qui n'ont pas d'effet (Pellegrin, 2013).

Le choix de l'agent de nettoyage se fait en fonction du constituant à l'origine du colmatage, mais également en fonction de la nature de la membrane à nettoyer (Porcelli *et al.*, 2010). Le tableau XI répertorie les principales familles de composants utilisés pour le nettoyage chimique de membranes en fonction du type de colmatage.

Bien que les paramètres de mise en œuvre de celles-ci diffèrent en fonction des utilisateurs, des séquences de nettoyage acide et alcalin sont souvent pratiquées sur les installations de traitement d'eau par UF. Les agents de nettoyage alcalin (soude, potasse) sont efficaces pour éliminer préférentiellement les molécules organiques d'une surface en agissant sur la charge de celles-ci ou en provoquant des phénomènes d'hydrolyse au sein des molécules. Les agents acides interviendront plutôt sur le colmatage inorganique en favorisant la dissolution des espèces minérales. La réflexion sur l'ordre des séquences est importante : en présence de colmatage simultanément par des espèces inorganiques et organiques, il est judicieux de procéder suivant l'ordre agent acide – agent alcalin plutôt que le contraire pour éviter un surcolmatage par les hydroxydes métalliques. Une autre approche consiste à ajouter des molécules complexantes à la solution alcaline pour former des complexes solubles avec les cations multivalents (e.g Ca, Mg) et ainsi éliminer le colmatage minéral. Le complexant le plus efficace est l'EDTA à pH supérieur à 10 mais son utilisation est remise en question depuis de nombreuses années au regard de son impact environnemental (Rabiller-Baudry *et al.*, 2012).

Ces séquences sont quasi systématiquement accompagnées d'une phase de mise en contact avec des agents à la fois oxydants et désinfectants, tels que le peroxyde d'hydrogène et l'hypochlorite de sodium (Levitsky *et al.*, 2011).

Tableau XI : Solutions de nettoyage en fonction du type de colmatage

Agent de nettoyage	Type de colmatage visé
Solutions acides (nitrique, sulfurique, chlorhydrique)	Sels précipités, oxydes métalliques
Solutions basiques (hydroxydes)	Silice, Dépôts organiques
Enzymes	Dépôts organiques (protéines, graisses)
Tensioactifs	Composés hydrophobes
Complexants	Cations multivalents
Désinfectants / Oxydants (hypochlorite, peroxydes)	Dépôts organiques, Dépôts biologiques

Sources Maurel 1988 et Aïmar 2006

Points à retenir :

Au regard des contaminants à retenir lors de la filtration des eaux de piscine :

- Les membranes de **microfiltration** peuvent être choisies si seule l'élimination de la majorité des particules (organiques) est visée ;
- Les membranes d'**ultrafiltration** sont à privilégier pour la rétention des particules, colloïdes, bactéries, virus et protozoaires, voire de la matière organique naturelle particulaire ;
- Les membranes de **nanofiltration** devront être sélectionnées pour l'élimination d'une fraction de molécules dissoutes dont certains précurseurs de SPD ;
- Les membranes d'**osmose inverse** permettent d'obtenir une eau exempte de tous ces composés et de sels minéraux mais ne semble pas adaptée pour la filtration des eaux de piscine.

Dans l'objectif d'une filtration d'eau de piscine, les configurations les plus adaptées sont les modules fibres creuses, tubulaires et spiralées du fait de leur coût plus faible et de leur nettoyage hydraulique plus aisé. En effet, ces géométries sont disponibles en matériau organique et elles présentent -pour les fibres creuses- de très grandes surfaces filtrantes conformes aux débits importants à traiter. Cependant, d'autres géométries telles que des membranes inorganiques multicanaux pourraient faire l'objet de développement car ces membranes peuvent travailler à des pressions plus élevées. Dans ce dernier cas, l'alimentation se fait dans la moitié des canaux en filtration frontale et le perméat est récupéré par les autres canaux.

Au regard de ses performances dans le domaine de l'EDCH, les procédés membranaires dans le cas du traitement des eaux de piscine présentent des intérêts multiples :

- Les procédés membranaires, utilisant la pression comme force motrice, présentent un seuil de coupure généralement inférieur à 0,1 micron (microfiltration) soit 100 fois plus faible qu'un filtre à sable standard et jusqu'à 1000 fois plus faible dans le cas de l'ultrafiltration;
- La filtration membranaire constitue un procédé aisé à entretenir;
- Ce type de traitement ne nécessite pas d'ajout de réactifs secondaires, comme des coagulants ou des flocculants pour augmenter la taille des particules à retenir ;
- Le procédé d'ultrafiltration utilisé pour la production d'EDCH arrête physiquement les bactéries, levures, protozoaires et leurs kystes, et la plupart des virus ;
- Ce procédé est compact avec une aire spécifique pouvant atteindre 10 000 m².m⁻³ mais plus généralement autour de 1 000 – 2 000 m².m⁻³ dans le domaine de la purification des eaux ce qui reste très supérieur aux autres procédés.

7 Efficacité des procédés membranaires

Le présent chapitre liste les études relatives à des tests de l'efficacité des différents types de membranes vis-à-vis de la pollution particulaire et de la pollution organique en conditions réelles (en piscines ou avec des pilotes d'essais utilisant des eaux de piscines réelles ou reconstituées).

Ce chapitre aborde dans une première partie, l'élimination de la pollution particulaire (micro-organismes et particules d'origine humaine -cf.3.1.2) puis l'élimination de la pollution dissoute (précurseurs de SPD et SPD cf. 3.1.1 et 3.2). Il présente l'efficacité des membranes vis-à-vis de ces contaminations en fonction des seuils de coupure et de la nature (organique ou inorganique) des membranes. Le chapitre s'intéresse également à l'ensemble de la filière de filtration (la filtration membranaire étant très souvent associée à un autre procédé comme l'adsorption sur charbon actif) ainsi que l'association de procédés membranaires (couplage ultrafiltration-nanofiltration, notamment).

Un paragraphe particulier sera consacré aux applications de la filtration membranaire pour la réutilisation des eaux de lavage des filtres.

7.1 Élimination de la contamination particulaire

Pour rappel, dans ce rapport, la pollution particulaire se rapporte à la fois aux micro-organismes (e.g. virus, bactéries, protozoaires), leurs formes de résistances (spores, kystes ou oocystes), et aux particules d'origine humaine (e.g. squames et phanères).

7.1.1 Microfiltration

La microfiltration employée seule et utilisant des **membranes organiques** n'est théoriquement pas suffisante pour arrêter l'ensemble des particules (organiques et microbiennes) que l'on peut retrouver en piscine (seuil de coupure compris entre 100 nm et 2 µm). Elle est également peu efficace pour arrêter les composés dissous à l'origine de la formation des SPD (cf. 6.2 et figure 7).

Si l'on compare les seuils de coupure théoriques de ces membranes et les tailles des micro-organismes rencontrés dans les eaux de piscine, seuls les protozoaires et les bactéries pourraient être retenus sur des membranes de microfiltration de diamètre de pore nominal 0,2 µm (Jornitz, 2006). Cette théorie n'est toutefois pas toujours vérifiée pour les bactéries puisqu'une rétention incomplète peut être observée. En effet, des pores de diamètre important (défauts) peuvent apparaître dans la structure membranaire lors de la fabrication ou en cours d'usage (vieillissement des matériaux – cf. 6.5) (Lebleu *et al.* 2009, 2010). De même, les caractéristiques morphologiques et nanomécaniques de certaines cellules bactériennes font que celles-ci sont susceptibles de franchir par déformation la structure poreuse des membranes (Gaveau *et al.*, 2017 ; Helling *et al.*, 2017). D'après les travaux de Lebleu *et al.* (2010), Gaveau *et al.* (2017) et Helling *et al.* (2017), cette déformabilité est gouvernée par les caractéristiques structurales de la paroi bactérienne (épaisseur et élasticité de la couche de peptidoglycane), ce qui conduit à une différence de comportement vis-à-vis de la filtration entre les bactéries à Gram positif (*S. aureus*, *M. luteus*, *C. xerosis*) et à Gram négatif (*E. coli*, *B. diminuta*, *P. aeruginosa*). Ainsi, les bactéries à Gram positif qui possèdent une couche de peptidoglycane plus épaisse s'avèrent moins déformables et donc mieux retenues que les bactéries à Gram négatif. Comme la distinction entre ces deux types de bactéries est liée à la structure de la paroi cellulaire, les auteurs

ont démontré expérimentalement, par le biais de l'action d'un antibiotique, que la flexibilité de la paroi cellulaire permet de déclencher le transfert des bactéries à travers des membranes de MF, lorsque les pores de celles-ci sont plus petits que la cellule. Suchecka *et al.* (2003) ont également mis en évidence le transfert de micro-organismes vers le perméat à travers des membranes de microfiltration. Différentes tailles de pore et différentes membranes commerciales ont alors été testées, vis-à-vis notamment de la souche *B. diminuta*. Bien que les auteurs précisent qu'il est possible de trouver des pores anormalement larges à la surface des membranes utilisées, au regard de leur taille théorique, le transfert des micro-organismes requiert tout de même une déformation importante de la cellule biologique. D'après ces auteurs, le transfert des micro-organismes ne s'explique pas par l'élongation de la membrane des cellules bactériennes mais par une réduction du volume cytoplasmique, la force à l'origine de cette réduction de volume étant la pression transmembranaire appliquée lors de la filtration. Le mécanisme de déformation qu'ils proposent est le suivant : lorsqu'une cellule est située à l'entrée d'un pore membranaire, elle est écrasée contre celui-ci par la surpression appliquée coté rétentat et aspirée par la dépression coté perméat. Ce phénomène conduit la cellule à se déformer tout en se vidant d'une partie de son liquide intracellulaire, ce qui permet son passage à travers le pore membranaire.

Les **membranes inorganiques** utilisées en microfiltration ont un seuil de coupure équivalent aux membranes organiques mais certains micro-organismes peuvent être retenus par ce type de membranes grâce à une rétention de type électrostatique (Pontius *et al.*, 2011). Ainsi les interactions électrostatiques entre les bactéries, virus, protozoaires, et la surface de ces membranes, dépendent de l'épaisseur de la double couche électrochimique (et du potentiel zêta) (Tableau XII). L'épaisseur de la couche est inversement proportionnelle au pH et à la force ionique de l'eau (Gerba, 1984). Plus cette épaisseur est faible, plus les particules en suspension sont déstabilisées et plus les interactions entre les particules et la surface des membranes sont augmentées (van Voorthuizen *et al.*, 2001).

Cette possibilité d'interaction électrostatique justifie que les publications présentant l'efficacité de membranes de microfiltration pour le traitement des eaux de piscine s'intéressent plus particulièrement aux membranes inorganiques, et plus spécifiquement à celles en carbure de silicium (SiC).

Neufert *et al.* (2013) ont montré pour des suspensions synthétiques de particules de 500 et 30 nm que celles-ci étaient respectivement arrêtées à 99,99% et environ 98% par des membranes en SiC même si la taille moyenne des pores annoncée était de 250 nm. Ces membranes ont ensuite été installées durant 6 mois sur le circuit hydraulique de deux bassins d'une piscine en Allemagne à Roedental en lieu et place des filtres à sable. Les débits de filtration à travers ces membranes étaient de 3,3 (bassin de 400 m³) et 2,2 m³.h⁻¹ (bassin de 60 m³). Les lavages chimiques des membranes ont été réalisés 2 fois par mois pour chaque bassin. La fréquence des rétrolavages n'est pas précisée dans la publication. L'étude ne précise également pas les performances en termes de turbidité ou de COT mais indique uniquement que les valeurs des paramètres de qualité de l'eau respectaient les limites imposées par la réglementation allemande (chlore combiné < 0,2 mg.L⁻¹, THM < 0,02 mg. L⁻¹, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* et *Legionella* < 1 par 100 mL)¹² au cours des 6 mois d'expérimentations.

Müller *et al.* (2013) puis Skibinski *et al.* (2016) ont étudié la capacité de rétention de membranes en SiC présentant un seuil de coupure de 300 nm sur des phages MS2 (de taille moyenne de 25 nm) et sur des microsphères sphériques en polyester (de taille comprise entre 50 et 500 nm). Deux types d'eau ont été utilisés (eau déionisée et eau prélevée en piscine). Dans le cas de l'eau déionisée, ils montrent un taux de rétention des phages et des microsphères de 50 nm, de 1,04 log et de 0,51 log, respectivement. Ce résultat surprenant (taux de rétention plus élevé pour des particules de 25 nm que pour celles de 50 nm) est expliqué par le potentiel zêta plus faible des phages MS2 (-13,7 mV) que celui des microsphères (-50 mV), le potentiel zêta de la surface de la membrane SiC étant à -40 mV. À l'inverse, le taux de rétention des microsphères de 300 et 500 nm était plus bas que celui attendu, résultat expliqué par l'hétérogénéité des pores des membranes de SiC (pores de tailles supérieures à 500 nm en surface des membranes, alors que le seuil de coupure annoncé par le fournisseur de membranes était de 300 nm).

¹² DIN 19643-4 novembre 2012

Tableau XII : Propriétés physico-chimiques de quelques micro-organismes d'intérêt sanitaire dans les eaux de piscines

Agent étiologique	Potentiel zêta (□□ à pH neutre	Taille	Point isoélectrique (pH)
Virus			
Adénovirus	-17,4 ± 1,6 mV (eau déionisée)	115,6±5,46 nm	4,5
Hépatite A	-10±4 mV (0,001 M KCl)	27-28 nm	2,8
Virus Norwalk		40 nm	5,5-6,0
Echovirus	-29 à -30 mV (0,01 M NaCl)	22-30 nm	4,0-6,4
<i>Molluscipoxvirus</i>		220-450 nm (longueur), 140-260 nm (largeur)	
Bactéries			
<i>E.coli</i>	-12 mV (0,01 KCl)	1,6-3,8 µm (longueur), 0,5-1,1 µm (largeur)	2,4
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-20 à -25 mV (0,03 M NaCl)	2,2±0,3 µm(longueur), 1,1±0,1 µm (largeur)	1,3-1,9
Protozoaires			
Kystes de <i>Giardia</i>	-32,6 mV (eau déionisée)	12,2 µm (longueur); 9,3 µm (largeur)	2,2-3,6
Oocystes de <i>Cryptosporidium</i>	-32,26 mV (eau déionisée)	4,9 µm	2,2-3,9

Source Skibinski *et al.*, 2016

Dans le cas des essais menés avec l'eau de piscine, le taux de rétention des phages MS2 est amélioré (73% de taux de rétention supplémentaire par rapport aux essais avec l'eau déionisée), amélioration due à la fois à l'adsorption des phages aux particules organiques présentes dans l'eau de piscine (ainsi qu'à leur agglomération entre eux) et à la filtration améliorée par le gâteau qui s'est formé à la surface des membranes. Globalement, ils montrent que ces membranes utilisées en piscines retiennent toutes les particules de taille supérieure à 1 µm mais laissent passer toutes celles dont la taille est comprise entre 50 et 500 nm. Les auteurs concluent toutefois que les résultats obtenus avec ces membranes, même s'ils ne sont pas optimaux, restent meilleurs que toutes les performances de rétention connues sur filtre à sable (sans coagulation/floculation).

7.1.2 Ultrafiltration

Une étude portant sur la filtration des eaux d'un bassin utilisé pour l'activité « bébé nageur » (volume 100 m³, surface 120 m²) a été réalisée en France pendant plus d'un an (Barbot *et al.*, 2007, 2008 a-b-c). Un traitement d'UF couplé à une adsorption sur CAP (le CAP étant également retenu par la membrane d'UF) suivie d'une désinfection à l'hypochlorite de sodium a été mise en place dans cette étude. Le nombre de baigneurs est variable et peut atteindre un maximum de 80 par heure. Le bac tampon associé au bassin a un volume de 10 m³ et la filtration est assurée par un filtre à sable traditionnel. Dans ces travaux le processus hybride UF – adsorption sur charbon actif a été mis en place entre le bac tampon et le système de filtration sur sable. Il s'agit d'une unité composée de membranes à fibres creuses en acétate de cellulose, avec un seuil de coupure de 100 kDa et une taille moyenne des pores de 10 nm. Le pilote est équipé de 16 modules de 2000 fibres chacun, d'une longueur de 1,2 m et d'une surface de filtration totale de 115,2 m². Les expériences ont été menées à pression transmembranaire constante. L'adsorbant est du charbon actif en grain Everzit SP® (Evers) dont la surface spécifique est de 350 m² g⁻¹. Malgré une surface installée de 115 m² et un débit d'eau traitée toujours supérieur à 10 m³.h⁻¹, ce traitement a fonctionné en parallèle du traitement par filtration sur sable car il ne respectait pas le débit imposé par la réglementation (100 m³.h⁻¹ du fait de la profondeur du bassin). L'objectif de ce couplage est une rétention des bactéries, virus, matières en suspension et

autres composés de grande masse molaire par la membrane d'UF (taille de pores de 10 nm) et d'une adsorption sur CAP afin d'éliminer le chlore combiné qui passe au travers de la membrane. Les principales conclusions sont un abaissement de la turbidité de l'eau de manière importante (<0,5 NTU dans le perméat) et une efficacité de la membrane très fortement impactée par le nombre de nageurs et l'activité pratiquée dans le bassin ; ainsi, ont été observées une forte chute de la perméabilité durant la journée et une augmentation de celle-ci durant la nuit. Cette remarque est importante pour la gestion du procédé sur la totalité de la journée.

Un à deux nettoyages chimiques chaque semestre a (ont) été suffisant(s) pour assurer la parfaite régénération des membranes, à savoir un retour à la perméabilité initiale. Entre ces nettoyages chimiques, les rétrolavages ont été suffisants pour ne pas faire diminuer trop fortement la perméabilité. Aucune modification des propriétés filtrantes de la membrane n'a été observée à la fin de l'étude. Le CAP élimine le chlore combiné mais également le chlore libre ; néanmoins les seuils réglementaires ($\text{Cl}_2 \text{ comb} < 0,6 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{Cl}_2 \text{ libre} : 0,4 - 1,4 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) sont respectés et conformes aux observations obtenues lors d'études sur du charbon actif. Deux points sont à mettre en avant dans cette étude (i) le fonctionnement très exceptionnel mais bien réel dans des conditions de pH et de chlore très extrêmes respectivement entre 3,3 et 9,8 avec une moyenne à 7,2 et entre 0,11 et 5 ppm avec une moyenne à 1,95 ppm, sans altération de la membrane (ii) la très bonne rétention des membranes qui entraîne d'ailleurs une accumulation de matière organique à la surface de celle-ci durant le cycle de filtration se traduisant par la création côté perméat de chlore combiné au cours du cycle de filtration. Si le couple flux de perméat / durée de cycle de filtration a été optimisé d'un point de vue procédé (c'est-à-dire colmatage faible et maîtrisé), ce couple de paramètres doit prendre en compte la création de chlore combiné en fin de cycle de filtration long et/ou de flux de perméat important. Le couplage de l'UF avec l'unité d'adsorption maintient la concentration de chlore combiné bien en dessous de la limite maximale fixée par la réglementation française, avec une performance d'élimination de 50%. Même si le charbon actif choisi dégrade également le chlore libre, la concentration en chlore actif après traitement est toujours conforme à la réglementation. Cependant, ce résultat dépend de l'âge du charbon actif. Une nouvelle installation de charbon actif élimine 90% du chlore actif, après 24 h, ce pourcentage diminue fortement.

Müller *et al.* (2011) proposent de manière similaire un traitement par des membranes d'UF fibres creuses en filtration frontale. Une unité de 240 m² capable de traiter 200 L.h⁻¹.m⁻² est installée durant 5 jours sur un bassin intérieur de 136 m² de 1,5 mètre de profondeur maximum ou 182 m³. Pour cette étude, en fonction de la profondeur du bassin, le taux de renouvellement de l'eau en 1,5h n'est pas respecté. Une injection de CAP et de coagulant est réalisée en amont de la filtration. La température de l'eau est de 29 °C sans activité particulière. À l'inverse de l'étude de Barbot *et al.* (2008 a,b,c), le nombre de baigneurs est limité à 50. Un lavage chimique est réalisé chaque jour et des rétrolavages avec du perméat sont utilisés. Les résultats présentés concernent uniquement la qualité de l'eau. Il est montré que le COT augmente dans le bassin continuellement au cours des 5 jours, et qu'il en est de même pour les SPD et le chlore combiné. L'étude sur les particules montre qu'elles sont introduites par les baigneurs et ce tout au long de la journée. Durant l'essai, la concentration en chlore libre reste constante entre 0,3 et 0,6 mg.L⁻¹ et les standards allemands en termes de réglementation sont respectés.

Dudziak *et al.* (2019) ont comparé sur des petites surfaces (<0,5 m²) des membranes d'UF différentes par leur nature (organique ou inorganique), leur forme (plane ou tubulaire) et par leur seuil de coupure (25 à 8 kDa). L'étude montre que la membrane organique permet de réduire davantage l'absorbance UV à 254 nm et la concentration de chlore combiné dans l'eau de la piscine que la membrane en céramique. Néanmoins, le chlore combiné augmente avec le temps et ce, quelle que soit la membrane testée. Dans le cas de la membrane en céramique, la concentration de chlore combiné dans le perméat dépassait même les valeurs limites. Néanmoins, la concentration en amont de la membrane peut s'expliquer par le fait qu'il s'agisse d'une filtration réalisée en batch, comme observé par Barbot *et al.* (2008a, b, c), ce qui explique une quantité de matière organique très importante retenue par la membrane en contact avec du chlore. La membrane avec le seuil de coupure le plus faible retient de façon plus efficace le chlore combiné. La régénération des deux matériaux est effective après un nettoyage alcalin. Une simple observation par microscopie électronique à balayage (MEB) montre que la structure poreuse de la membrane organique est endommagée par le chlore mais pas la paroi sélective de la membrane.

7.2 Élimination de la contamination dissoute

La contamination dissoute présente dans les bassins des piscines correspond aux fluides biologiques et produits de soins corporels apportés par les baigneurs (précurseurs de SPD) et aux produits de réaction entre ces composés et le chlore (SPD).

Cette contamination correspond à des molécules dont la taille ne permet une rétention théorique que par l'application de la nanofiltration ou de l'osmose inverse. Toutefois, le couplage des autres procédés de filtration membranaire avec une coagulation/floculation et/ou une filtration sur charbon actif (en grain ou en poudre) peut également permettre de retenir ces composés. Ainsi, l'association du charbon actif sous forme de grain (CAG) ou de poudre (CAP) avec une unité de micro ou d'ultrafiltration appliquée à l'élimination des précurseurs et des sous-produits de désinfection (SPD) contenus dans l'eau de piscine est décrite dans les travaux de Uhl *et al.* (2013). Selon les auteurs, dans le traitement de l'eau de piscine, il a été démontré que l'application de CAG ou de CAP permet de réduire sensiblement les concentrations de SPD dans l'eau de piscine. Ce type de procédé repose sur l'introduction et le dosage de CAP en suspension dans l'eau, suivi d'une filtration traditionnelle sur filtre à sable ou d'une filtration sur membrane. Le charbon actif retenu par les différents systèmes de filtration s'accumule progressivement pour former un gâteau qui sera éliminé lors de l'étape de décolmatage et de nettoyage des membranes ou des filtres à sable. Les travaux de Uhl *et al.* (2013) portent principalement sur la capacité du charbon actif à piéger les SPD ou leurs précurseurs. Ils n'explicitent pas vraiment l'influence de systèmes membranaires tels que l'ultrafiltration ou la microfiltration sur la qualité des eaux de piscine. C'est pourquoi, les paragraphes suivants s'intéressent plus particulièrement aux études qui ont pu quantifier les bénéfices de l'application des traitements membranaires, employés seuls (rarement) ou en combinaison avec une autre étape de filtration (majoritairement).

7.2.1 Ultrafiltration

Skibinski *et al.* (2019) ont comparé différentes filières de traitement d'eau de piscine (eau synthétique reconstituée avec ajout de BFA) sur un bassin pilote de 3 m³ et en appliquant les conditions réelles de gestion d'une piscine (renouvellement d'eau neuve de 30 L par baigneur, vitesse de recirculation à 0,57 m³.h⁻¹, maintien du pH à 7 et du taux de chloration à 0,54 mgCl₂.L⁻¹, hygrométrie de l'air et température de l'eau maintenues constantes durant les 30 jours d'expérimentation). Chaque filière de traitement testée incluait une étape de coagulation-floculation. Les membranes utilisées avaient un seuil de coupure de 100 kDa et produisaient un flux de 120 L.m².h⁻¹. Le rétrolavage des membranes était automatiquement réalisé toutes les 4h. Les SPD volatils ont été suivis par spectrométrie de masse à introduction par membrane (MIMS) et les autres paramètres suivis étaient le COT, l'absorbance UV à 254 nm, l'azote total, le chlore libre et le chlore combiné.

L'UF était présente dans 3 des 7 combinaisons de traitements appliqués¹³ : UF/UV basse pression (BP), UF/UV moyenne pression (MP), CAP/UF. Les abattements ont été mesurés lorsque les conditions quasi stationnaires ont été atteintes.

Le couplage UF/UV MP est celui qui a donné l'abattement le plus élevé en termes de COT (67%), suivi du couplage sable/CAG et du couplage CAP/UF (60%). En ce qui concerne le chlore combiné, toutes les combinaisons de traitement ont permis de maintenir la valeur au-dessous des 0,6 mgCl₂.L⁻¹, à l'exception du couplage CAP/sable (figure 11A). Il est à noter toutefois que l'UF seule n'abat pas le chlore combiné et qu'une augmentation de sa concentration est observée après ce type de filtration (Figure 12); seul le couplage CAP/UF permet de diminuer d'environ 40% le chlore combiné. Il en est de même pour les concentrations en THM et en dichloroacétonitrile qui augmentent lorsque l'UF est utilisée seule ; ces concentrations diminuent uniquement lorsque le couplage CAP/UF est appliqué (figure 11B). À noter que sur ces paramètres (chlore combiné, trichloramine, dichloroacétonitrile et THM), le CAG employé après le filtre à sable est le traitement le plus performant.

¹³ Les 7 traitements testés étaient : sable/CAG, sable/UV BP, sable/UV MP, UF/UV BP, UF/UV MP, CAP/UF et CAP/sable

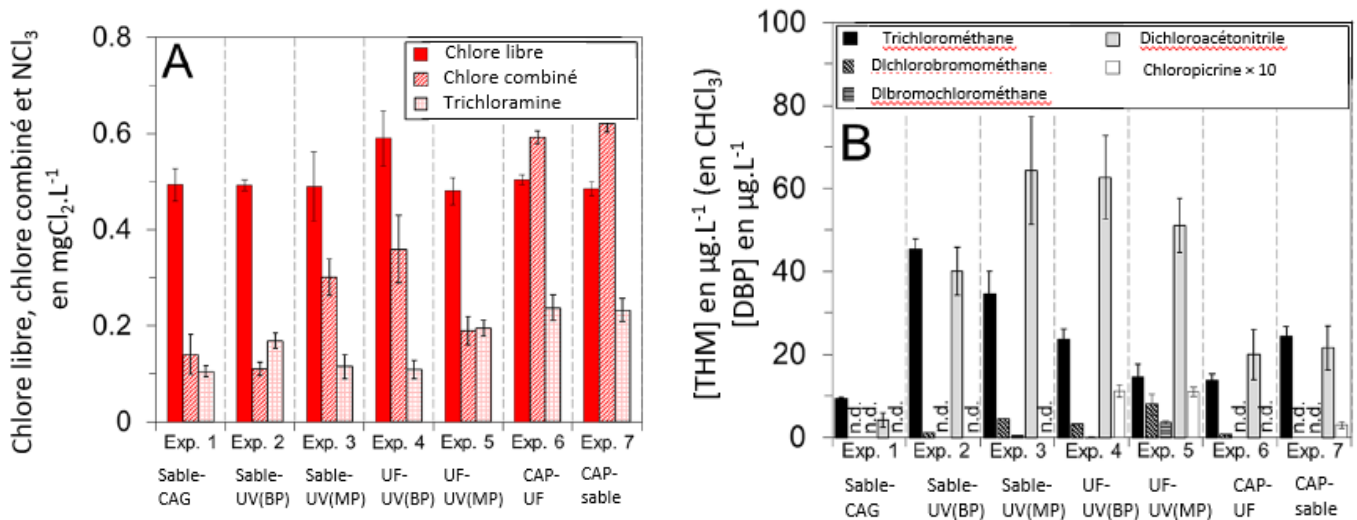


Figure 11 : Concentrations stationnaires en chlore libre, chlore combiné et trichloramine (A) et en chloroforme, dichlorobromométhane, dibromochlorométhane, dichloroacétonitrile et chloropicrine (B) dans le bassin pilote en fonction des couplages de traitement appliqué

Source Skibinski *et al.*, 2019

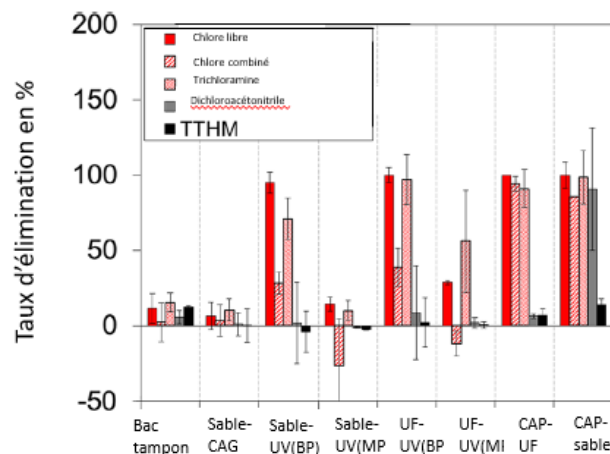


Figure 12 : Taux d'abattement moyen en chlore libre, chlore combiné, trichloramine, dichloroacétonitrile après traitement unique

Source Skibinski *et al.*, 2019

Concernant les autres SPD suivis, le couplage CAP/UF est celui qui permet d'obtenir les teneurs les plus faibles en chloroforme, dichlorobromométhane, dichloroacétonitrile et chloropicrine (figure 11B).

7.2.2 Nanofiltration

Klüpfel *et al.* (2011) ont travaillé sur la rétention des précurseurs de formation de SPD par nanofiltration en faisant varier le seuil de coupure de 300 à 2000 Da couvrant ainsi toute la gamme de la nanofiltration. Les essais ont été réalisés sur une eau de piscine. Il est montré qu'un seuil de coupure de 2000 Da permet d'avoir des taux de rétention entre 20 et 80% (AOX et COD). Les deux autres membranes avec un seuil de coupure similaire, soit 300 et 400 Da, donnent des rétentions supérieures (généralement à 60%). Pour les THM, les rétentions sont très faibles quels que soient les membranes et leur seuil de coupure. Il est à noter que les performances sont stables dans le temps (de 0 à 529 h). Cette étude conclut que la nanofiltration en milieu réel permet de réduire significativement les produits de

désinfection (80%) au début de la filtration et les précurseurs (70%), de réduire significativement les apports d'eau neuve ainsi que la consommation en chlore. Il est recommandé de piloter la nanofiltration en fonction de l'utilisation de la piscine (fréquentation et activités) pour tenir compte des besoins en termes de décontamination. Des conclusions similaires avaient été proposées par Barbot *et al.* (2008a, b, c) pour l'ultrafiltration.

La nanofiltration a été utilisée seule dans le cadre de l'élimination spécifique des micropolluants phénoliques (Lempart *et al.*, 2018). Cette étude se divise en trois étapes : (i) la recherche des composés phénoliques dans 46 piscines de Pologne, (ii) la nanofiltration de solution modèle avec l'ajout de micropolluants standards (4 composés phénoliques : octylphénol, nonylphénol, bisphénol A et pentachlorophénol), (iii) l'étape 2 a été répétée en substituant l'eau distillée par une eau de piscine; notons qu'une forte et une faible concentration de polluants ont été utilisées dans les deux cas étudiés. Dans cette étude, la surface de la membrane de nanofiltration était de 155 cm² et la pression transmembranaire (PTM) de 20 bars. Sur les 46 bassins testés l'octylphénol, le nonylphénol, le bisphénol A et le pentachlorophénol sont rencontrés dans 30-90-40 et 70% des cas respectivement. Dans les 4 types d'eau, le nonylphénol (1,5-8,8%) et l'octylphénol (0,77-14,52%) sont pas ou peu retenus. Le bisphénol A (8,36-33,1%) et le pentachlorophénol (8,3-42,7%) sont légèrement plus retenus, sans doute du fait de leur structure (2 cycles aromatiques avec présence de 5 atomes de chlore). Cette étude montre que la qualité de l'eau ou la concentration en contaminants modifient les capacités de rétention de la membrane et montre clairement, qu'en fonction de la qualité de l'eau (reconstituée ou eau de piscine), la rétention des composés sera différente pour une membrane donnée.

Peng (2016) a associé une pré-étape de filtration sur CAP avant filtration NF. Il s'est focalisé sur la diminution des SPD en fonction du traitement appliqué : NF seule et couplages CAP/UF, CAP/UF/NF et UF/NF. Son étude a été réalisée dans une piscine publique dont la concentration en chlore libre de l'eau était de 0,3 à 0,6 mg L⁻¹. Selon l'auteur, des expériences précédentes avaient démontré que la plupart des précurseurs (particulaires) pouvaient être éliminés par NF. Dans cette étude, une membrane NF résistante au chlore et une membrane NF en polyamide (faible résistance au chlore) ont été étudiées et installées sur une piscine réelle. Le débit d'eau traité dans les différentes configurations présentées dans cette étude ne concernait que 2 % du débit d'eau total recyclé.

Les concentrations en COD, trihalométhanes (THM) et en composés organohalogénés adsorbables (AOX) dans l'eau de piscine ont été mesurées régulièrement pendant toute la période de l'expérience. La figure 13 représente l'évolution de la concentration en COD et en AOX dans l'eau de piscine pendant environ 70 jours avec le processus de traitement d'origine (CAP/UF) et le traitement UF/NF. Il apparaît une réduction sensible de la concentration en COD et en AOX lors de la mise en place du système UF/NF. Les auteurs indiquent que le traitement CAP/UF ne permet pas d'éliminer efficacement le COD. En effet, lorsque le système de CAP a été remplacé par la NF, les teneurs en COD et en AOX dans l'eau de piscine ont été réduits de 18% et 30% respectivement. Toutefois, l'intégration d'un module d'adsorption au charbon actif préalablement à l'UF/NF augmente l'efficacité de piégeage des AOX. L'influence des différentes configurations de procédés sur la concentration en THM n'a pas été démontrée. Les auteurs de ces travaux avancent l'hypothèse que cela est probablement lié à la forte volatilité du chloroforme, principal THM présent dans l'eau de piscine.

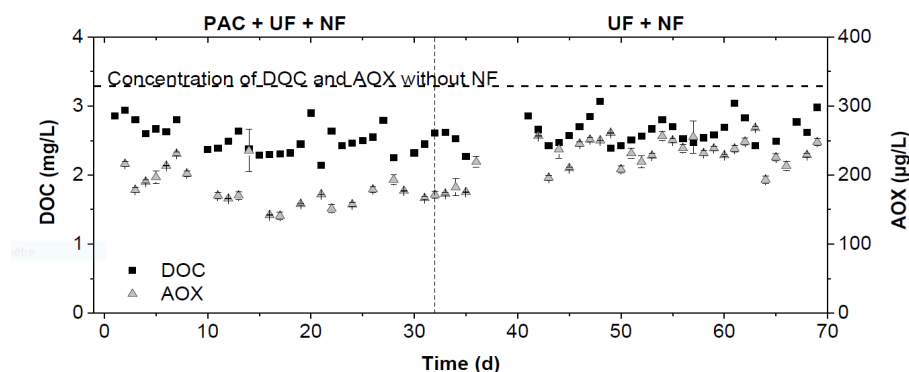


Figure 13 : Evolution temporelle de la concentration en COD et en AOX dans l'eau de la piscine au cours de l'expérimentation menée. PAC (Powder activated Carbon) = CAP (Charbon actif en poudre)

Source Peng, 2016

Le tableau XIII présente les résultats statistiques moyens obtenus pour les différents procédés de traitement étudiés, avec notamment la concentration en chlore combiné. Il ressort que l'influence des différentes configurations de traitement sur la concentration en chlore combiné est comparable. Dans ces cas, la concentration en chlore combiné est de l'ordre de 0,1 mg.L⁻¹. D'autres SPD réglementés tels que les ions chlorite et chlorate ont également été suivis. Les différentes configurations de procédés étudiés ont permis d'abaisser significativement leur concentration respective.

Tableau XIII : Comparaison de la qualité moyenne de l'eau dans les piscines en fonction des procédés de filtration combinés

Procédé de filtration	COD dans l'eau d'alimentation (mgC.L ⁻¹)	COD dans l'eau des bassins (mgC.L ⁻¹)	AOX (µg.L ⁻¹)	THM (µg.L ⁻¹)	Chlore combiné (mgCl ₂ .L ⁻¹)	Consommation d'eau neuve (m ³ .jour ⁻¹)
CAP+ UF (n=82)	2,7	3,3	328	24	0,12	22,2
CAP+ UF + NF (n=25)	2,8	2,5	166	32	0,11	22,2
UF + NF (n=164)	3	2,6	216	22	0,11	22,7

Source Peng, 2016

La membrane NF utilisée dans le protocole est résistante au chlore. Elle a conservé des performances de filtration satisfaisantes pendant la période d'expérimentation. Les expériences réalisées par Peng (2016) pendant une période de 70 jours en situation réelle ont démontré que l'association CAP/UF/NF peut apporter une réponse intéressante pour l'élimination du COD et des AOX sans pour autant augmenter significativement la consommation d'eau neuve. Rappelons qu'un système de filtration par du charbon actif notamment peut néanmoins contribuer à une augmentation de la consommation de chlore libre.

7.2.3 Osmose inverse

L'OI pour filtrer les eaux de piscine, pourrait être un procédé tout à fait adapté à l'élimination des sous-produits de désinfection puisque même le chlorure de sodium de masse molaire 58,5 g.mol⁻¹ est arrêté, mais le matériau membranaire actuellement utilisé, le polyamide, est rapidement dégradé au contact d'oxydants comme le chlore. En effet, le chlore hydrolyse les liaisons covalentes de la matrice polymère, et fragilise la peau active. Dans ce cas, une étape de déchloration en prétraitement est impérative suivie d'une rechloration en aval. Aucune référence sur l'OI employée seule (pour le traitement des eaux de piscine) n'a été trouvée dans le cadre de la rédaction de ce rapport.

7.2.4 Couplage de deux procédés membranaires

Glauner *et al.* (2005b) ont mis en œuvre une filtration sur membrane en deux étapes (UF suivie de NF). L'objectif était de séparer les composés dissous dans les eaux de piscine en trois catégories, à savoir les composés dont le poids moléculaire est respectivement inférieur à 200, compris entre 200 et 1000, et supérieur à 1000 g.mol⁻¹. Les SPD dont le poids moléculaire est inférieur à 1000 g.mol⁻¹ représentaient plus de 80% des SPD retrouvés dans des eaux de piscines intérieures et extérieures. La fraction des composés dissous dont le poids moléculaire est inférieur à 200 g.mol⁻¹ contenait plus de 30 % des AOX. Dans cette étude, des tests de génotoxicité (test des comètes) de l'eau ont également été menés. La génotoxicité s'est avérée plus élevée pour les tests réalisés sur les SPD de faible poids moléculaire (inférieur à 200 g.mol⁻¹). Les auteurs de ces travaux ont mis en évidence la pertinence de l'association UF-NF pour séparer les composés dissous en fonction de leur poids moléculaire et préconisent donc la mise en place de membranes avec des seuils de coupure inférieurs à 200 g.mol⁻¹.

Cuesta *et al.* (2015) ont installé une membrane de NF sur le circuit hydraulique d'une piscine (bassin de 817 m²) et ont suivi pendant 110 jours différents paramètres physico-chimiques (e.g. pH, THM, AOX, COD), absorbance UV à 254 nm afin d'évaluer l'efficacité de cette technique dans le traitement des eaux de piscine. Le pilote installé ne traite que 2,5 m³.h⁻¹ (0,3% du débit à traiter) et le circuit hydraulique de la piscine contient une filière de traitement complète à savoir : floculation, CAP, UF et NF. Le module de NF peut être court-circuité afin d'évaluer son effet sur le traitement de l'eau. La valeur du COD mesurée en aval des traitements UF+CAP, UF+CAP+NF et UF+NFest

respectivement 3,3, 2,5 et 2,6 mg .L⁻¹ ce qui semble indiquer une influence sensible de la NF sur ce paramètre (25% de réduction environ en COD) . Pour ce qui relève de la teneur en AOX, la concentration mesurée dans l'eau est de 328, 166 et 232 µg eq Cl.L⁻¹ respectivement pour les traitements UF+CAP, UF+CAP+NF-UF+NF, ce qui montre également l'impact positif de la NF avec une réduction de la teneur en AOX de l'ordre de 50%. La concentration en trihalométhanes (THM) est, pour un certain nombre de mesures, supérieure à la norme allemande (20 µg.L⁻¹) (DIN 19 643-4) avec des valeurs qui s'étendent de 15 à 68 µg.L⁻¹, avec toutefois une réduction comprise entre 50 et 80% durant la période de l'essai. Il ressort de cette étude qu'une étape d'adsorption sur charbon actif précédant une filtration de type UF + NF permet de réduire la concentration en COD et en AOX dans l'eau de la piscine étudiée. Toutefois, les auteurs de ces travaux précisent que la contribution à l'abattement en COD et en AOX de l'unité de NF est sensiblement supérieure à celle induite par l'adsorption sur charbon actif. L'ajout de la NF après l'UF apporte une amélioration du traitement mais moins significative que celle obtenue avec l'ajout de l'UF vis-à-vis d'une clarification classique. D'après les auteurs, les membranes de NF ont perdu 20% de leur capacité à la fin de l'essai sans pouvoir préciser si ce phénomène était réversible ou non.

7.3 Filtration membranaire pour réutilisation des eaux de lavage des filtres

Il existe peu d'études sur l'utilisation de la filtration membranaire pour les eaux de lavage des filtres des eaux de piscine.

Laskawiec *et al.* (2018) ont comparé l'efficacité de deux matériaux membranaires pour filtrer les eaux de lavage d'un filtre à sable installé sur le circuit hydraulique d'un bain à remous : le fluorure de polyvinylidène (PVDF) et la polyéthersulfone (PES). Pour les deux membranes, la surface filtrante active est faible (0,00385 m²), la géométrie de la membrane est plane et le seuil de coupure est de 50kDa. L'étude montre une réduction importante de la turbidité pour les deux types de matériau, avec toutefois une réduction plus importante de la turbidité avec les membranes en PVDF (96 à 99% sur 15h de filtration en continu contre 92 à 96%), la turbidité initiale des eaux de lavage étant de 19,2 NTU).

S'agissant du COT dont la concentration initiale dans les eaux de lavage est de 3,45 mgC.L⁻¹, sa réduction varie respectivement de 12,3% (après 3h de filtration) à 86,61% (après 15h de filtration) pour la membrane en PVDF et de 65% (après 3h de filtration) à 22,12% (après 9h de filtration avec une chute importante du rendement après 7h), pour la membrane en PES. Ce résultat montre que les membranes en PVDF ont une efficacité sur le long terme plus importante que celles en PES (ou que l'utilisation de membranes en PES impose un lavage plus fréquent que celles en PVDF). L'intervalle entre deux lavages ne peut dépasser 9h pour les membranes en PES contre 15h pour les membranes en PVDF, pour assurer un taux de perméation d'au moins 50%.

Les auteurs indiquent enfin que l'exposition prolongée de la membrane de PES au chlore peut causer son endommagement progressif et la dégradation de ses propriétés de séparation. L'impact du chlore sur le choix du matériau membranaire est annoncé comme paramètre de choix du matériau sans fournir de résultat. Ce point sera analysé au chapitre 8.

Les mêmes auteurs ont réalisé une comparaison de l'efficacité des membranes d'UF (en polyacrylonitrile) et de NF (en polyamide) sur le traitement des eaux de rétrolavage de filtres à sable-anthracite (Laskawiec *et al.*, 2017), eaux provenant d'une piscine collective et d'un bain à remous. L'étude est réalisée avec des membranes de 0,325 m² de surface à des pressions transmembranaires (PTM) de 2 et 20 bars pour l'UF et la NF respectivement. Le seuil de coupure de la membrane de NF est annoncé à 150-300 Da (ce qui fait plutôt référence à de l'OI). Les deux paramètres testés sont la turbidité et l'absorbance UV à 254 nm (UV₂₅₄) qui peut être corrélée à la présence dans l'échantillon de matière organique (dissoute et non dissoute), c'est-à-dire au carbone organique total (COT). Quelle que soit la qualité de l'eau filtrée, la turbidité est abattue de 100% sur les deux membranes (turbidités initiales de 30,9 et 75,3 NTU, respectivement sur les eaux de piscine et les eaux du bain à remous). Pour le COT, les rendements diffèrent selon la qualité initiale de l'eau de lavage : pour les eaux issues du circuit de traitement de l'eau de bassin ((UV₂₅₄)_{initial} = 58,4 m⁻¹), l'abattement est supérieur avec l'UF (90% avec la NF et 100% avec l'UF) ; pour les eaux issues du circuit de traitement du bain à remous ((UV₂₅₄)_{initial} = 7,5 m⁻¹), l'abattement est supérieur avec la NF (entre 70 à 100% contre 35 à 75% avec la MF). L'explication reposerait sur l'épaisseur du gâteau formé (rétenant) à la surface des membranes, épaisseur plus élevée sur les membranes NF permettant de retenir plus de molécules organiques.

Reißmann *et al.* (2005 a et b) ont étudié le couplage de l'OI et de l'UF pour le traitement des eaux de rétro-lavage des filtres de piscines. L'unité d'UF a une capacité de traitement de $2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ maximum. Après chaque rétro-lavage des filtres à sable, environ 35 m^3 d'eau sont générés et sont envoyés dans un bassin de décantation de 43 m^3 . Après une décantation d'une demi-heure à 2 heures, l'eau décantée est acheminée vers la membrane d'UF fibres creuses avec une surface filtrante de 45 m^2 . Le seuil de coupure de la membrane est de 100 kDa et la filtration est en mode frontal à flux constant. Le perméat d'UF est divisé en deux, une partie est dirigée vers un traitement par OI et la seconde renvoyée dans la piscine. Comme les membranes d'OI ne résistent pas au chlore, le perméat d'UF passe d'abord par une cartouche de CAG. Il est montré qu'après l'UF, d'un point de vue microbiologique, le perméat peut retourner directement dans la piscine sans autre traitement. La turbidité de sortie est toujours inférieure à 0,02 NFU pour une valeur d'entrée comprise entre 5 et 25 NFU. En revanche, seulement 11 % de carbone organique dissous est éliminé. Il est montré comme dans les études de Barbot *et al.* (2008a, b, c), que la concentration en matière organique à la sortie de l'UF est plus importante que dans l'eau d'alimentation. En effet, la concentration dans la membrane augmente très fortement du fait du mode de filtration frontale et que le taux de rétention ne varie pas énormément. Dans ces deux études, les performances de l'osmose inverse ne sont pas exposées de manière claire. Un bilan économique montre qu'une durée de 5-6 ans est nécessaire pour rentabiliser l'investissement.

Pour optimiser le fonctionnement des membranes d'osmose inverse, l'eau filtrée doit être exempte des MES, des micro-organismes. C'est la raison pour laquelle il est préférable de coupler les procédés de filtration par osmose inverse avec un traitement amont par micro ou ultrafiltration.

Points à retenir

Dans les études relatives à la filtration d'eau de piscine par des procédés membranaires (hors eaux de lavage des filtres), tous les procédés membranaires (même la nanofiltration) sont couplés à un autre procédé de préfiltration, principalement de l'adsorption (charbon actif en grain ou en poudre).

L'osmose inverse est techniquement la plus efficace, mais elle n'est pas retenue pour la filtration des eaux de piscine (à l'exception éventuellement du traitement des eaux de lavage des filtres), non seulement parce que ses coûts d'exploitation sont importants, mais également parce que le polyamide, principal polymère constituant actuellement les membranes d'osmose inverse, n'est pas compatible avec les oxydants tels que le chlore. Sa mise en œuvre dans les filières de traitement des eaux de piscine nécessiterait une étape de déchloration.

Les membranes de microfiltration permettent d'avoir une bonne rétention des matières en suspension mais présentent une action limitée vis-à-vis des bactéries et en particulier des virus. De plus, les membranes de microfiltration présentent un seuil de coupure important laissant présager un colmatage en profondeur plus difficilement régénérable. Les membranes de microfiltration à base de céramique (SiC) semblent prometteuses mais les seules études existant à ce jour portent uniquement sur l'abattement de la pollution particulaire. Il semble donc nécessaire de poursuivre les efforts de recherche pour déterminer la totale efficacité de ce type de membrane.

Les travaux de recherche montrent que l'association de procédés d'adsorption sur charbon actif avec un module de nanofiltration peut contribuer à améliorer sensiblement la qualité de l'eau de piscine. L'ajout d'un module d'ultrafiltration en amont d'un module NF rend le couplage encore un peu plus efficace. Les résultats les plus significatifs d'un tel couplage concernent plus spécifiquement la réduction de la concentration en AOX. La mise en place d'un dispositif d'adsorption sur charbon actif pourra néanmoins contribuer à une augmentation de la consommation de chlore libre.

Le couplage CAP/UF est celui qui a été le plus étudié et appliqué sur des bassins de piscines, soit en conditions réelles, soit en condition semi-réelles et sur des temps longs d'expérimentation. Cette combinaison de traitement montre de très bons résultats en termes d'abattement des précurseurs de SPD, des SPD (THM, haloacétonitriles, AOX, chlore combiné), et sur la turbidité de l'eau. En effet, le CAP permet d'adsorber le chlore combiné et une partie des SPD (ainsi que le chlore libre), tandis que l'UF permet de retenir une partie de la pollution particulaire.

Il apparait donc que la filtration membranaire en piscine ne peut être envisagée qu'avec une pré-étape d'adsorption (CAP).

Pour ce qui est des eaux de lavage des filtres, très peu d'études menées sur les eaux de piscine ont été identifiées. Toutefois, il semble que la NF soit la plus efficace pour des eaux faiblement turbides et

fortement chargés en COT (e.g. eau de bassin) et que l'UF soit plus efficace pour des eaux très turbides mais faiblement chargées en COT (e.g. eau de filtration de baignades à remous). Quel que soit le procédé membranaire utilisé, l'eau de lavage des filtres devra toujours être réinjectée en tête de la filière de traitement (sachant que les premières eaux de lavage des filtres devront être éliminées).

Enfin, on peut noter qu'il n'existe à ce jour aucune étude publiée sur la filtration membranaire d'eaux d'alimentation des bassins autres que l'EDCH.

8 Innocuité des procédés membranaires

Les modules membranaires peuvent subir des dégradations en cours d'usage du fait des contraintes chimiques (lavages avec des agents acides, basiques, oxydants dont résiduel de chlore) et physiques (différentiels de pression) auxquelles ils sont soumis. Cette dégradation peut toucher le matériau membranaire mais également les matériaux constituant les empotages (colles, résines) et les carters de filtration. Dans ce paragraphe vont être présentées les études portant sur la dégradabilité des matériaux membranaires et autres éléments de l'unité de filtration au contact du chlore, agent oxydant majeur présent en continu dans les eaux de piscine mais également dans les autres applications en traitement de l'eau où il est utilisé comme agent de nettoyage ponctuel des installations.

8.1 Vieillessement des matériaux membranaires

Le vieillissement des matériaux membranaires en exploitation a fait l'objet de nombreuses études dont la grande majorité se consacrent à l'analyse de la stabilité de différents polymères constitutifs des membranes d'UF et d'OI en contact avec des solutions agressives (Regula *et al.*, 2014 ; Tsehaye *et al.*, 2018a et b). Les matériaux inorganiques quant à eux n'ont pas fait l'objet d'étude spécifique de tenue au chlore et à la température car ces propriétés sont reconnues comme excellentes. L'agent oxydant le plus étudié est l'hypochlorite de sodium car le nettoyage en milieu alcalin chloré a été identifié comme l'étape chimique du nettoyage à l'origine du vieillissement accéléré des membranes, que ce soit dans les applications liées au traitement de l'eau ou dans les industries agroalimentaires. Les gammes de pH investiguées dans la littérature sont comprises entre 7 et 12. En revanche, très peu d'études portant spécifiquement sur le vieillissement membranaire en lien avec la filtration d'eaux de piscine (exposition long terme, concentration chlore actif 0,4 – 1,4 mgCl₂.L⁻¹, pH proche de la neutralité) ont pu être retrouvées, alors que la concentration en chlore dans ces eaux est bien plus élevée que dans la plupart des applications.

De même, aucune étude sur l'effet de l'ozone sur les procédés membranaires pour la filtration des eaux de piscine n'a été mise en évidence lors de la recherche bibliographique. Les études sur le couplage ozonation/ procédé membranaire ont été réalisées dans le domaine des EDCH. Elles seront synthétisées dans la partie 8.1.6.

Le chapitre 8.1 se consacrera uniquement aux membranes organiques. En effet, à l'exception de l'étude de Dudziak *et al.* (2019) aucune autre référence bibliographique n'a été répertoriée au sujet du vieillissement des membranes inorganiques. Cette unique étude a montré (sur un temps très court, 90 minutes) que la filtration d'eau de piscine sur des membranes céramiques n'engendrait pas de modifications des propriétés de ces membranes. Le faible nombre d'études se justifie du fait de la très grande tenue (inertie) chimique des membranes inorganiques, notamment vis-à-vis du chlore.

8.1.1 Notion de dose d'exposition

Compte tenu des réactions chimiques destructives potentielles entre la membrane et le chlore, les fabricants de membranes indiquent souvent la dose maximum que peut tolérer leur produit, valeur cumulative **en ppm de chlore.h** à ne pas dépasser. Les **doses d'exposition** maximales indiquées par les fabricants varient en fonction du polymère principal constituant la membrane, des additifs introduits dans la formulation, mais aussi des conditions de tests qui sont rarement communiquées (en particulier le pH de la solution d'hypochlorite). Concernant les membranes en PES, les doses maximales

annoncées sont autour de 200 000 ppm.h, alors que pour les membranes en PVDF les doses maximales peuvent aller jusqu'à 500 000 ppm.h (Cote *et al.*, 2012). Cette notion de **dose d'exposition (C x t)**, qui représente la concentration en chlore libre total de la solution d'hypochlorite que multiplie le temps de contact des membranes, peut également permettre de relier l'avancement de la dégradation des membranes en laboratoire et en conditions réelles. Dans ce cas, deux hypothèses sont alors implicitement formulées :

- (1) les dégradations induites par des expositions intermittentes à une solution d'hypochlorite sur une longue période de temps sont additives ;
- (2) l'avancement de la dégradation est uniquement gouverné par la dose d'hypochlorite à laquelle les membranes sont exposées.

La validité de l'hypothèse (2), communément acceptée, est cependant loin d'être triviale (Regula *et al.*, 2013), et nécessite d'être vérifiée pour différentes concentrations en chlore libre. En effet, les modifications observées sur les membranes (modification des matériaux, augmentation de la perméabilité) ne sont pas linéaires avec la dose d'exposition. Les conclusions de l'étude de Regula *et al.* (2013) menée pendant 6 mois par trempage dans de l'EDCH ont été confirmées par une étude récente réalisée sur 5 ans (Robinson *et al.*, 2020). Les auteurs concluent que « *cette recherche met en lumière l'écart de connaissances entre les études de vieillissement à l'échelle de laboratoire et les usines de traitement des eaux opérationnelles* ». Des précisions sont toutefois apportées dans la littérature sur l'importance relative des paramètres. Abdullah et Bérubé (2013), Syed *et al.* (2018) montrent que la modification de membranes en PVDF est plus importante, au même C x t, pour des concentrations faibles sur des temps longs, impliquant une modification de l'expression de la dose d'exposition comme suit, $C^n \times t$, avec $n < 1$. Dans une autre étude portant sur des membranes PES/PVP, Causserand *et al.* (2015) montrent que la concentration a un impact plus important que le temps et proposent pour l'expression de la dose d'exposition : $C \times t^n$ avec $n < 1$.

Concernant les eaux de piscine, au vu des concentrations en chlore actif utilisées (comprises entre 0,4 et 1,4 mgCl₂.L⁻¹), on peut estimer des doses d'exposition comprises respectivement entre 3504 et 12 264 ppm.h pour un fonctionnement 24h/24 en 365 jours (soit par exemple 24 h*365 jours*[Cl₂] = 3504 ppm pour une concentration de 0,4 mgCl₂.L⁻¹). L'hypothèse principale de comparaison entre ce que l'on peut attendre comme niveau de dégradation sur des membranes en filtration d'eaux de piscine et les résultats reportés dans la littérature est que le C x t peut être cumulé sur la durée de fonctionnement des membranes (voir plus haut hypothèse 1).

Les effets d'un éventuel colmatage sur l'action du chlore ne sont pas envisagés dans ce rapport puisque la majorité des études sont réalisées sur membrane vierge (membranes non colmatées).

8.1.2 Vieillessement des membranes organiques en polyamide

Les membranes en polyamide (utilisées en NF et OI) sont très sensibles à l'hypochlorite de sodium (Verbeke *et al.*, 2017 ; Colquhoun *et al.*, 2010). Les effets de la chloration sur ces membranes, reportés dans la littérature sont souvent contrastés du fait des nombreuses conditions opératoires étudiées (concentration, pH, agent oxydant, dose d'exposition).

Cependant, il est reconnu qu'une chloration à pH acide augmente les effets du chlore sur le polyamide et que cette réaction d'oxydation est fortement dépendante de la concentration en chlore libre (Do *et al.*, 2012). Les mécanismes principaux de chloration de ces membranes sont la déformation du polymère (par la N-chloration et/ou l'ouverture des cycles aromatiques) et la dépolymérisation (mécanismes de clivage) (Glater *et al.*, 1994 ; Kwon *et al.*, 2011). Les groupements amides dans les polymères polyamides peuvent réagir avec le chlore et conduire à des sous-produits contenant des N-chloroamides par attaque électrophile (Singh, 1994). La figure 14 représente schématiquement les effets du pH et de la concentration en chlore total sur les membranes en polyamide. À titre d'exemple, on peut voir sur cette figure qu'à pH >7 et pour une faible concentration en chlore, la chloration de membrane d'OI peut améliorer les performances de filtration (rétention en sels et perméabilité augmentées) (Do *et al.*, 2012). Ce phénomène peut être attribué aux mécanismes de clivage rendant la membrane plus hydrophile (formation de groupements hydroxyles en surface) et lui conférant une densité de charge électrostatique plus importante.

La chloration en présence d'autres espèces halogénées tels que les ions bromure a été également largement étudiée. Ce cas peut être retrouvé lors d'un traitement d'eau de mer. La chloration d'eaux contenant des ions bromure (Br⁻) peut conduire à la formation de sous-produits bromés (Lin *et al.*, 1984). A pH 8,2, les espèces (HBrO/BrO⁻) sont les plus réactives en comparaison des espèces chlorées

(HClO/CIO⁻ ou chloramines) (Shemer et Semiat, 2011). Plus particulièrement, Kwon *et al.* (2011) ont montré que la chloration de membrane de nanofiltration en présence d'ions bromure conduit à une halogénéation rapide du polyamide. La présence d'ions bromure, sous forme HBrO en présence de chlore, augmente la concentration de brome et de chlore au sein des membranes. De plus, l'addition de brome dans le matériau membranaire est largement favorisée par rapport à l'ajout de chlore, même en présence d'un fort excès de chlore et ce phénomène est accentué à pH alcalin.

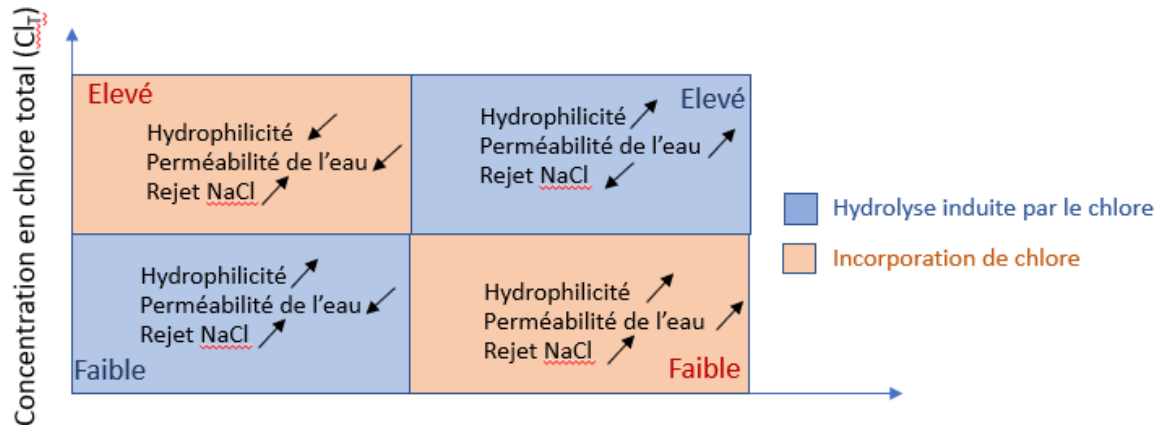


Figure 14 : Effets principaux de la concentration en chlore total (noté ici Cl_T) et de la valeur de pH sur les performances et propriétés des membranes en polyamide

Source Verbeke *et al.*, 2017

Les membranes en polyamide commerciales (actuellement disponibles sur le marché) ne sont donc pas recommandées pour la filtration d'eaux de piscine mais peuvent potentiellement être utilisées pour la filtration des eaux de lavages des filtres.

8.1.3 Vieillessement des membranes organiques en polyéthersulfone

Les membranes en polyéthersulfone d'UF et de MF sont théoriquement plus stables chimiquement que les membranes en polyamide (sur une large gamme de pH et de température, résistantes à l'oxydation). Cependant, là encore, un vieillissement des membranes est constaté. Dudziak *et al.* (2019) montrent par analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), une altération des polymères lors de la filtration d'eaux de piscine qui peut réduire à long terme l'efficacité de traitement des membranes. Plus particulièrement, il a été démontré par de nombreuses études (Wienk *et al.*, 1995; Qin *et al.*, 2005; Prulho *et al.*, 2012; Pellegrin *et al.*, 2013) que l'élément le plus sensible au chlore au sein du matériau membranaire est l'agent hydrophile et porogène ajouté dans la formulation, le plus retrouvé étant la polyvinylpyrrolidone (PVP). Celle-ci subit une oxydation par l'hypochlorite de sodium avec ou sans rupture de chaîne. Même si la description des mécanismes réactionnels divise encore les équipes de recherche travaillant sur le sujet, les travaux sont plutôt unanimes concernant l'identification des produits de dégradation de la PVP. En annexe 11 sont présentés, à titre d'exemple, les mécanismes proposés par Prulho *et al.* (2013). Le produit de dégradation clé est un succinimide pouvant résulter de l'attaque de radicaux sur le carbone secondaire en position alpha de l'atome d'azote sur le cycle pyrrolidone (schéma 1). En regard de l'application en eaux de piscine, il est à noter que du fait de sa structure chimique, le succinimide peut potentiellement contribuer à la formation de SPD. Par ailleurs, cette substance est notifiée dans le règlement REACH¹⁴ mais aucun danger n'a été répertorié¹⁵. Le succinimide peut par la suite être hydrolysé pour former des acides carboxyliques et un amide secondaire (Schéma 2 -Annexe 11). La PVP peut également subir des coupures de chaînes selon le mécanisme proposé sur le schéma 3, conduisant à la formation d'un imide non cyclique.

¹⁴ Règlement européen n° 1907/2006 du 18/12/06 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH)

¹⁵ <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.004.215> (consulté le 22 janvier 2020)

Un autre mécanisme de formation d'acides carboxyliques, à partir directement de l'ouverture du cycle pyrrolidone de la PVP par réaction ionique avec ClO^- en milieu alcalin a été proposé par Wienk *et al.* (1995). Fouquet *et al.* (2016) ont également démontré la recombinaison de la PVP durant l'oxydation par l'hypochlorite en système homogène conduisant à la formation de succinimide.

Il est à noter que les concentrations en produits : PVP et ses sous-produits de dégradation, susceptibles de se retrouver dans l'eau filtrée restent très faibles, d'autant plus sur les installations réelles dans lesquelles les membranes sont en contact avec des volumes d'eau bien supérieurs aux conditions en laboratoire. Ainsi, aucune étude ne fait référence à la recherche et à la quantification de ces produits dans le liquide en contact avec les membranes.

Concernant le PES, les travaux publiés dans la littérature ne tirent pas tous les mêmes conclusions. Certains démontrent une relative stabilité du PES au contact de l'hypochlorite, conduisant à la formation de phénols ortho-substitués (sans rupture de chaînes), uniquement en présence de PVP (Prulho *et al.*, 2013 ; Pellegrin *et al.*, 2013). D'autres observent des ruptures de chaînes du PES (Bégoïn *et al.* 2006, Thominet *et al.* 2006, Arkhangelsky *et al.* 2007 ; Yadav *et al.* 2009 et 2010). Gaudichet-Maurin et Thominet (2006) ont soumis un mécanisme de dégradation du PES rendant compte de la formation de groupes sulfonates (Schéma 1 - Annexe 12). Ce mécanisme a ensuite été repris par Arkhangelski *et al.* (2007). Yadav *et al.* (2009) ont révélé des dégradations du PES pour un vieillissement subi à pH 9 mais pas à pH 12. Pourtant des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont montré une altération du polymère à pH 12, bien qu'elle soit moins prononcée qu'à pH 9. Ces auteurs, considérant la faible stabilité du sulfonate de sodium, ont suggéré son hydrolyse (schéma 2 Annexe 12) pour arriver au mécanisme réactionnel présenté sur le schéma 3 (Annexe 12) montrant la formation d'acides sulfoniques terminaux.

HOCl , considéré comme un agent oxydant fort et non radicalaire, peut attaquer les liaisons C-S du PES conduisant à la transformation des groupements SO_2 en SO_3 dans un mécanisme similaire à l'attaque par du H_2O_2 (Tsehaye *et al.*, 2018 a et b; Lewin & Sello, 1983 ; Hanafi *et al.*, 2014).

Récemment Zhou *et al.* (2017) et Chokki *et al.* (2019) ont déterminé la séquence de modification des membranes, grâce à l'analyse infrarouge couplée à une analyse par matrice de corrélation (2D-FTIR-CoS) des matériaux membranaires soumis à différentes doses d'exposition en chlore. Ainsi, il a été observé premièrement une modification des liaisons hydrogène des fonctions amides de la PVP suivie par la destruction des liaisons C=O et finalement la modification des fonctions sulfones et aromatiques du PES et la formation de succinimide (Hanafi *et al.*, 2014).

À travers les paragraphes précédents, il est à noter que les réactions d'oxydation de la PVP et du PES sont fortement dépendantes du pH de la solution d'hypochlorite. Les travaux de la littérature sont unanimes sur le fait qu'un pH neutre 7-8 provoque les modifications les plus significatives et/ou rapides au sein du matériau membranaire.

Concernant l'impact des mécanismes présentés sur les performances des membranes PES/PVP (majoritairement UF), l'oxydation majeure de la PVP en surface et au sein du matériau membranaire entraîne son élimination partielle de la structure de la membrane. Il en résulte une augmentation de la perméabilité à l'eau pure, une diminution de la sélectivité et une altération des propriétés mécaniques de la membrane. En plus de l'altération de la sélectivité et des propriétés mécaniques des membranes, ces modifications chimiques de la PVP, mais également celles subies par le PES, donnent lieu à une augmentation de la sensibilité au colmatage. Comme le montre Touffet *et al.* (2015) une membrane artificiellement vieillie en laboratoire (exposée à 1500 ppm.h d'hypochlorite à pH 8, $[\text{Cl}_2] = 15 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ pendant 100 h)¹⁶ présente, lors de la filtration d'une solution de polymère floculant AN911, une vitesse de colmatage irréversible environ trois fois supérieure à la vitesse de colmatage obtenue sur une membrane neuve. De la même manière, Zhou *et al.* (2017) montrent que la sensibilité au colmatage lors de la filtration d'une suspension d'acide humique présente une bonne corrélation avec une modification du matériau (diminution du signal FTIR des groupements amide (1662 cm^{-1})) de membranes en PES/PVP lors d'un vieillissement effectué à pH 6 et 8.

¹⁶ Ces conditions peuvent être comparées à un fonctionnement théorique sur piscine compris entre 156 et 44 jours (respectivement à 0,4 et 1,4 $\text{mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).

8.1.4 Vieillissement des membranes organiques en fluorure de polyvinylidène (PVDF)

Le PVDF est un matériau de plus en plus utilisé dans la fabrication de membranes (le plus souvent de MF, UF). Comme pour le PES, la présence d'additif hydrophile rend la membrane PVDF plus sensible au chlore lors de vieillissements accélérés. Alors que les propriétés d'une membrane en PVDF sans additif sont conservées au contact de chlore, la membrane PVDF hydrophilisée voit sa porosité et son caractère hydrophile évoluer, sa perméabilité augmenter, ses propriétés mécaniques s'affaiblir (Hashim *et al.*, 2011 ; Levitsky *et al.*, 2011 ; Hajibabania *et al.*, 2012 ; Abdullah et Bérubé, 2013 ; Rabuni *et al.*, 2015 ; Ravereau *et al.*, 2016). Malgré ces modifications de caractéristiques en présence de chlore, la plupart des études ont révélé l'absence de changement structurel majeur au sein du PVDF lui-même (Wang *et al.*, 2010 ; Puspitasari *et al.*, 2010). Plus récemment, Zhang *et al.* (2017) se sont intéressés à l'impact du chlore dans des conditions équivalentes de vieillissement sur l'évolution des performances de membranes d'UF en PSf et PVDF (trempage dans 400 mg.L⁻¹ de chlore libre total à pH 10-10,5¹⁷ pendant 10 à 500 h¹⁸). Pour ces membranes, une amélioration des performances hydrauliques a été observée, accompagnée pour le PVDF d'une augmentation des performances de rétention vis-à-vis de colmatants neutres (dextranes) ou de colmatants hydrophiles chargés (BSA). Pour le PSf, les résultats sont moins significatifs mais laissent pressentir une baisse des performances de rétention. Vis-à-vis du colmatage, avant et après vieillissement, malgré l'augmentation du flux initial de filtration, le PVDF ne présente pas de changement de comportement (colmatage par formation d'un gâteau). Le PSf, au contraire, voit son comportement vis-à-vis du colmatage modifié. Ce changement peut être attribuable à l'augmentation de la charge négative de la membrane et de la taille des pores suite au vieillissement. Le modèle de colmatage pour le PSf passe de la formation d'un gâteau à un blocage standard par adsorption directe.

Ainsi, le PVDF reste le matériau membranaire le moins sensible à la dégradation par le chlore, les évolutions de propriétés observées étant attribuées majoritairement à l'élimination de l'additif hydrophile. Récemment, a été développée (Oikonomou *et al.* 2017) une nouvelle génération de membranes fibres creuses nanoporeuses en PVDF dont l'hydrophilie est structurelle. Ainsi le composé apportant l'hydrophilie au matériau ne sera pas éliminé (dit « non lessivable ») au cours des étapes de filtration et de nettoyage (comme c'est le cas dans les membranes PVDF de génération précédente). Dans ce matériau, un copolymère dibloc amphiphile a été rajouté à une formulation standard PVDF/PVP. Le copolymère conçu pour apporter à la membrane des propriétés anticolmatantes est composé d'un bloc de polyméthacrylate de méthyl (PMMA) et d'un bloc hydrophile. Le PMMA, étant miscible avec le PVDF, est sujet à un ancrage plus efficace et pérenne au sein de la matrice comparée à la PVP qui, étant soluble dans l'eau, est plus facilement éliminée lors des cycles filtration – nettoyage. Ainsi les propriétés de perméabilité, de nettoyabilité et de résistance mécanique et chimique ainsi que les niveaux de rétention des micro-organismes restent constants tout au long de la durée de vie des membranes. Lors de tests de vieillissement allant jusqu'à une dose de contact avec l'hypochlorite de 300 000 ppm.h à pH 7-8 (soit des doses d'exposition extrêmes ne pouvant pas être retrouvées en filtration d'eaux de piscine), il s'est avéré que cette nouvelle membrane conserve sa porosité initiale et sa sélectivité lors de tests de rétention de virus (4 log d'abattement).

8.1.5 Effet de la température sur le vieillissement des membranes organiques

Lors du nettoyage en place des membranes, les paramètres de fonctionnement qui influent sur le transfert de matière et les réactions chimiques, affectent également l'efficacité de l'étape de nettoyage/désinfection (Regula *et al.*, 2014). Ainsi, entre autres paramètres, la température joue un rôle clé dans la récupération du flux initial (Al-Amoudi et Lovitt, 2007). La température peut affecter l'équilibre de la réaction chimique, sa cinétique, la solubilité des agents colmatants et la réactivité des produits de nettoyage (Strugholtz *et al.*, 2005 ; Nystrom et Zhu, 1997 ; Chen *et al.*, 2003 ; Ang *et al.*, 2006 ; Li *et al.*,

¹⁷ Valeur de pH généralement rencontrée lors du lavage des membranes

¹⁸ Cette dose correspond à une dose d'exposition de 119 jours ou 417 jours à 0,4 et 1,4 mgCl₂/L pendant 365 jours 24h/24

2005 ; Liu *et al.*, 2000). Lors de la filtration des eaux de piscine, la température de l'eau est elle-même plus élevée que dans d'autres filières de traitements d'eau utilisant des procédés membranaires (exemple en production d'EDCH). Ainsi l'impact de la température sur les processus de dégradation des membranes au contact des solutions oxydantes doit être envisagé. Seulement quelques travaux ont évalué l'effet de ce paramètre. Rouaix *et al.* (2006) ont suivi la dégradation de membranes en PSf au contact de 100 ppm de chlore à pH 7 et à 3 températures : 6, 25 et 40°C. Les membranes soumises au chlore à 40°C deviennent très fragiles voire friables après 8 jours de contact (soit au maximum 19200 ppm h). Ainsi, à cette température élevée les mesures de résistance mécanique n'ont pu être effectuées que pour les 2 premiers jours et montrent une perte d'allongement à la rupture de 80% alors que la perte n'est que de 20% environ à 6°C et 50% à 25°C au bout du 8^{ème} jour. Toujours sur une durée de 8 jours de contact, la perméabilité augmente d'un facteur 2,6 à 40°C alors que sur la même durée celle-ci n'augmente que d'un facteur 1,7 en moyenne aux températures 6 et 25°C.

Hashim *et al.* (2011) ont étudié l'impact de la température sur la détérioration des propriétés mécaniques de fibres creuses en PVDF. Des tests ont été menés par trempage dans des solutions de NaOCl fortement concentrées à 10 000, 40 000 et 100 000 ppm à 20°C et 70°C. Cette étude en conditions extrêmes de dose d'exposition permet d'élucider les mécanismes de dégradation des matériaux (ces doses d'exposition sont largement supérieures à celles retrouvées en traitement d'eau de piscine). À 70°C, les membranes ont perdu leur intégrité mécanique (impossible d'effectuer de mesures de comportement à la rupture) en 24 h dans le chlore à 40 000 ppm et en 8 h dans la solution à 100 000 ppm. À 20°C, l'allongement à la rupture reste mesurable après 24 h de contact et fait apparaître une perte de 20%, 35% et 74% au contact de chlore à 10 000, 40 000 et 100 000 ppm respectivement.

Ces travaux démontrent une activation des mécanismes de dégradation des membranes organiques par la température. Cette activation peut être supposée liée à l'augmentation des constantes cinétiques des réactions mise en jeu lors de l'action du chlore sur les polymères.

8.1.6 Impact de l'ozone sur l'intégrité des membranes

Plusieurs études ont suivi l'effet, d'une étape d'ozonation en amont d'une filtration par membrane sur les performances de ces dernières lors de la production d'EDCH (Moulin *et al.*, 1991 ; Takizawa *et al.*, 1996 ; Hashino *et al.*, 2000 ; Chang *et al.*, 2001 ; Hashino *et al.*, 2001 ; Thompson and Galloway, 2001). Ces études montrent qu'une étape d'ozonation préalable à la filtration membranaire permet d'abattre une quantité significative de composés organiques de grande taille moléculaire et de réduire la précipitation du carbonate de calcium (Yu, 2016 ; Mansas, 2020). Ce prétraitement permet par conséquent de réduire le colmatage des membranes et de maintenir par conséquent un flux important lors de la filtration (Mansas, 2020).

Chang *et al.* (2001) ont étudié les performances d'une membrane d'ultrafiltration en polysulfone (General Electrics, MWCO 100 kDa, 1,7 m²) couplée à un prétraitement par ozone (dose d'ozone 6 à 12 mg.L⁻¹). Les résultats montrent une forte diminution du carbone organique dissous dans le perméat avec une dose d'ozone croissante.

Hashino *et al.* (2000, 2001) ont étudié le couplage de l'ozone à une microfiltration membranaire fibres creuses en PVDF. Les résultats montrent un flux de perméat égal à 210 L.h⁻¹.m⁻² avec une dose d'ozone de 3 mg. L⁻¹ correspondant à un flux 3 à 4 fois plus important que celui obtenu avec la membrane sans prétraitement. Mori *et al.* (1998) obtient les mêmes résultats avec des membranes de NF : les membranes en fibres creuses PVDF ont un flux de perméat égal à 60 L.h⁻¹.m⁻² en l'absence d'une étape d'ozonation en amont de la membrane, alors qu'avec cette étape, il est égal à 150 L.h⁻¹.m⁻².

En ce qui concerne le vieillissement des membranes au contact de l'ozone, Mori *et al.* (1998) ont montré qu'il variait en fonction du matériau avec une sensibilité prépondérante pour le PE ; le PTFE semble plus résistant à l'oxydation par l'ozone que le PVDF et le PE.

Ces résultats sont confirmés par Farahbakhsh *et al.* (2004). Leur étude porte sur la compatibilité des matériaux membranaires vis-à-vis de différents oxydants (Tableau XIV). Il apparaît que la majorité des membranes sont non compatibles avec l'ozone mais que les membranes en PVDF résistent à l'ozone. Au-delà de la résistance du matériau membranaire au contact de l'ozone, l'empotage des fibres, les carters, doivent être également résistants à une oxydation par l'ozone.

Tableau XIV : Compatibilité des membranes polymères commerciales vis-à-vis des oxydants utilisées en traitement de l'eau

	Ondeo Degremont/Aquasource	Hydranautics HYDRACap UF	Koch	Norit X-Flow	Pall Corporation	US Filter	US Filter	Zenon Environmental
Membrane fibre material	Cellulose derivative	PES	PS	PES-PVP blend	PVDF	PVDF	PP	PVDF
Hydrophobicity	Naturally hydrophilic	Hydrophilic	Modified hydrophobic	Permanently hydrophilic	Modified hydrophobic	Modified hydrophobic	Hydrophobic (slightly)	Modified hydrophobic
Filtration direction	Inside-out	Inside-out	Inside-out	Inside-out	Outside-in	Outside-in	Outside-in	Outside-in
Aluminium sulphate	Not compatible	Compatible	Compatible; up to 15 mg/L has been used	Compatible	Compatible	Compatible	Compatible	Compatible (200 mg/L)
Ferric chloride	Compatible; max. dose 0.1 mg/L	<5 ppm if oxidants are introduced	Compatible; up to 15 mg/L has been used	Compatible	Compatible	Not compatible	Not compatible	Compatible (200 mg/L)
Polyaluminium chloride	Not compatible	Compatible	Compatible; up to 1 mg/L has been used	Compatible	Compatible	Compatible	Compatible	Compatible
Cl ₂	50 ppm (10 000 ppm h a ⁻¹)	100 ppm (<2 ppm)	<200 ppm at ≥ pH 8.5 (<0.2 ppm)	500 ppm (2 500 ppm h)	5 000 ppm	1 000 ppm	Not compatible	1 000 ppm (1 000 000 ppm h)
Chloramine	Compatible	300 ppm (<15 ppm)	Up to 3 ppm has been used in feed	Compatible; max. conc. unknown	Compatible	Compatible	Compatible	(100 000 ppm h)
ClO ₂	Not compatible	100 ppm (<2 ppm)	Up to 0.5 ppm has been used continuously	Compatible; max. conc. unknown	Compatible	Compatible	Not compatible	(100 000 ppm h)
KMnO ₄	Not compatible	100 ppm (<2 ppm)	Compatible; max. conc. unknown	125 ppm	Compatible	Compatible	Not compatible	(500 000 ppm h)
H ₂ O ₂	Not compatible	500 ppm (<5 ppm)	Conc. unknown	Compatible; max. conc. unknown	Compatible	Compatible	Compatible, pH > 10	Conc. unknown
Ozone	Not compatible	Not compatible	Not compatible	Max. instantaneous 200 nm	Compatible	Not compatible	Not compatible	Not compatible

Source Farahbakhsh *et al.*, 2004

Au regard de ces études, il apparaît nécessaire de pratiquer une désozonation avant le passage de l'eau des bassins au travers des membranes.

8.2 Innocuité des matériaux constituant les empotages et les modules membranaires

8.2.1 Les empotages

La fixation par empotage des fibres creuses peut également être un point sensible au cours de l'utilisation de modules de filtration, car la résine peut se dégrader. Seule l'étude de Cavalli *et al.* (2014) s'intéresse aux effets de conditions extrêmes telles que celles en eaux de piscine sur la durabilité de différents échantillons de résine époxyde. Parmi les conditions d'exposition des échantillons testés, on trouve l'immersion dans des eaux de piscine ou de l'eau déminéralisée, des traitements thermiques à haute et basse températures, des traitements à divers taux d'humidité. Selon les analyses par FTIR, seuls les échantillons immergés dans de l'eau de piscine réelle subissent des modifications (réduction de l'intensité des bandes à 2525, 1788, 1450 et 878 cm⁻¹) attribuées par les auteurs à une transformation partielle du carbonate de calcium présent en tant qu'additif dans la résine (7% à 12% du matériau d'après le fabricant). Par ailleurs d'après l'étude de Cote *et al.* (2012) réalisée sur des membranes d'UF utilisées en bioréacteurs à membrane pour le traitement des eaux usées, l'exposition au chlore affaiblit lentement l'adhérence entre les fibres (en PVDF dans l'étude) et l'empotage en résine conduisant à un point de fragilité potentiel, les fibres creuses pouvant alors se détacher et laisser place à une fuite.

8.2.2 Les modules

La description des modules membranaires dans la section 6.4 a montré que de nombreux matériaux plastiques sont utilisés. L'évolution de ces matériaux en conditions de filtration d'eaux de piscine ne fait pas l'objet d'études assez nombreuses pour en tirer des conclusions robustes.

Points à retenir

La filtration membranaire des eaux de piscine engendre un colmatage des membranes (dépôt de surface, adsorption en surface et dans les pores) et le rétentat comprend des substances organiques, inorganiques et biologiques de différentes natures. Ces colmatants interagissent alors physiquement ou chimiquement avec le matériau membranaire et affectent réversiblement ou irréversiblement les propriétés de transfert des membranes (perméabilité, sélectivité). Lorsque les membranes sont colmatées de manière durable il est nécessaire de les traiter mécaniquement (contre-pression) ou chimiquement (lavage), pour restaurer leurs propriétés initiales. Ces traitements créent des stress supplémentaires qui peuvent conduire à un vieillissement prématuré des membranes, à une perte de performances, de fiabilité et à une augmentation du coût d'exploitation. L'effet du chlore est celui qui est le plus documenté car le nettoyage en milieu alcalin chloré a été identifié comme l'étape chimique du nettoyage la plus impactante sur le vieillissement des matériaux membranaires.

Au-delà des colmatants spécifiques rencontrés en piscine et des étapes de lavage des membranes, celles-ci vont être au contact permanent d'eaux chaudes et chlorées qui peuvent engendrer un vieillissement prématuré, voire une migration accélérée de certains des constituants du module membranaire vers l'eau (dont certains peuvent générer la production de SPD).

Parmi les matériaux organiques, les études répertoriées montrent que les membranes organiques à base de PVDF sont aujourd'hui plus stables que celles en PES, PSf ou encore PA. Il semble donc que ces membranes soient plus aptes à une utilisation pour la filtration des eaux de piscine. Une attention particulière devra tout de même être portée aux additifs présents dans le matériau tel que la PVP, très facilement oxydée par le chlore. Les produits d'oxydation de la PVP ont été identifiés comme étant une succinimide et des acides carboxyliques. La succinimide est notifiée dans le règlement REACH mais rien n'a été trouvé quant à sa potentielle toxicité. Il est important de noter également que les quantités de PVP présente dans les matériaux sont de l'ordre de quelques % (3 à 5 % en masse). Par conséquent, les produits d'oxydation seront en faibles concentrations au regard des grands volumes d'eau traitée.

L'effet de l'oxydation sur la PVP a été étudié mais à des concentrations et des durées d'oxydation qui ne sont pas comparables avec les conditions réelles rencontrées lors du traitement des eaux de piscine. Par ailleurs, des essais réalisés sur de longues périodes montrent très clairement des différences en termes de vieillissement. De plus, la grande majorité des études sont réalisées avec des concentrations en chlore en adéquation avec la production d'EDCH où les doses en chlore sont fortes mais par intermittence ce qui n'est pas le cas des eaux de piscine. Il faut aussi ajouter la température qui est plus importante en piscine, qui représente un agent majorant les phénomènes d'oxydation.

Les matériaux inorganiques quant à eux n'ont pas fait l'objet d'étude spécifique de tenue au chlore et à la température car celles-ci sont reconnues comme excellentes.

Concernant les matériaux utilisés pour les empotages et les modules membranaires, la littérature n'apporte aucun élément sur leur tenue au cours du temps dans les conditions spécifiques aux eaux de piscine. Les modules membranaires utilisés pour la filtration des eaux destinées à la consommation humaine doivent disposer, avant la mise sur le marché d'une attestation de conformité sanitaire¹⁹. Cette attestation est délivrée par un laboratoire agréé qui examine la formulation chimique de ces modules de filtration membranaire ; ainsi que celles des produits de conditionnement, de conservation, de nettoyage et de désinfection recommandées pour ce module. En cas de conformité de la formulation chimique, des essais de migration représentant des conditions normales d'utilisation (pour une application en production d'EDCH), de nettoyage et de désinfection sont réalisés.

Au regard des conditions rencontrées dans le cas des eaux de piscine (température de l'eau et concentration en chlore), et au vu de l'absence de données suffisantes dans la littérature, les experts recommandent que les membranes utilisées pour la filtration des eaux de piscine bénéficient également d'une attestation de conformité sanitaire. Ce test devra comprendre des essais de migration des matériaux constituant le module membranaire, dans les conditions reflétant la filtration d'eau de piscine.

¹⁹ Arrêté du 22 juin 2012 modifié relatif aux conditions de mise sur le marché et de mise en œuvre des modules de filtration membranaire utilisés pour le traitement d'EDCH pris en application de l'article R-1321-50 (I et II) du CSP.

9 Conclusions et recommandations

La filtration sur sable représente actuellement la solution la plus communément utilisée pour la filtration des eaux des bassins des établissements aquatiques en France. Ce procédé permet d'éliminer une bonne partie des matières en suspension de taille supérieure à 100 µm, et pourrait permettre de retenir des particules de taille inférieure si une étape de coagulation/floculation était systématiquement réalisée en amont.

Toutefois, même si la filtration sur sable est adaptée à tous les types d'eau, la vitesse de recirculation de l'eau et la vitesse de filtration appliquée en piscine (5 fois plus rapide que pour la filtration des EDCH), ainsi que l'absence de bassin de sédimentation, ne permettent pas d'obtenir des rendements optimaux de filtration. Les fréquences de lavage des filtres à sable sont souvent insuffisantes ce qui peut induire une formation accrue de SPD par réaction entre l'eau chlorée et les composés et particules retenus à la surface de ces filtres. Par ailleurs, la transparence de l'eau n'est pas toujours assurée lors de fréquentation importante des bassins ou d'activités spécifiques (bébé nageurs). Pour respecter les limites de qualité des eaux de piscine, de nombreux gestionnaires appliquent d'ailleurs des apports d'eau neuve qui vont bien au-delà des 30 L par baigneur et par jour. Enfin, les filtres à sable ont une emprise au sol et une consommation d'eau parfois importantes, et une baisse relative des capacités de filtration peut être observée dans le temps.

Les caractéristiques des procédés baromembranaires offrent une alternative à la filtration des eaux de piscine et permettent de pallier certains des effets négatifs relevés ci-dessus (compacité des systèmes, fréquence de lavage plus importante, diminution de la consommation d'eau).

Par ailleurs, quelques établissements aquatiques ont déjà mis en place des procédés de récupération des eaux de lavage des filtres en vue de leur réutilisation. Ces dernières peuvent être réutilisées pour laver de nouveau les filtres ou être injectées dans le bac tampon afin d'alimenter le(s) bassin(s). Avant d'être réemployées, ces eaux -hors premières eaux rejetées dans le système d'assainissement- sont actuellement traitées généralement par des procédés membranaires.

Qu'elles soient de nature organique ou minérale, de structures symétriques, ou asymétriques, les membranes se déclinent aujourd'hui dans différents modes de fonctionnement (tangential ou frontal) et différentes géométries (plane, spiralée, tubulaire ou fibre creuse). Les procédés membranaires sont une technologie intéressante pour filtrer les eaux de piscine car elles présentent de nombreux avantages par rapport à des procédés de filtration traditionnels comme une consommation énergétique faible et une compacité importante.

Néanmoins, les procédés membranaires utilisés pour la filtration des eaux de piscine peuvent présenter deux inconvénients : le colmatage des membranes (comme tout procédé de filtration) et leur vieillissement prématuré au contact des eaux chlorées et relativement chaudes des piscines. Ces phénomènes vont être plus ou moins importants en fonction de la nature et du seuil de coupure des modules membranaires utilisés.

Les membranes d'osmose inverse (OI) de par leur haute sélectivité permettent d'abattre significativement la turbidité de l'eau et la charge en micro-organismes. Quel que soit l'usage, les concentrations en COT et en sels dissous vont être fortement réduites lors de l'utilisation de ce type de membranes. Toutefois, les experts ne préconisent pas leur utilisation pour filtrer les eaux de piscine ou les eaux de lavage de filtre lorsque les établissements aquatiques sont alimentés par de l'EDCH. En effet, il existe un risque de vieillissement accéléré de la membrane en raison du colmatage important de cette dernière en surface, du fait de la forte charge organique présente dans l'eau, et d'un fort risque de réaction des matériaux la constituant avec le chlore présent dans l'eau. En outre, **les experts déconseillent également l'utilisation des membranes d'OI** dans les établissements aquatiques alimentés par de l'eau de mer ou de l'eau minérale naturelle car la minéralisation de l'eau s'en trouverait fortement impactée et la pression osmotique ferait que la quantité d'eau produite par les membranes ne dépasserait pas 50% de l'alimentation (taux de conversion de 50%).

Les membranes de nanofiltration (NF) permettent l'élimination significative des matières en suspension, des bactéries et des virus, de la matière organique dont la masse molaire est supérieure à 250 Da, et des sels dissous multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates). En revanche, les précurseurs des SPD (urée, créatinine) et les SPD eux-mêmes (< 250 Da) ne seront que très faiblement retenus par ce type de membranes. Il est cependant à noter que, les matériaux constituant ces membranes sont plus résistants au chlore que les matériaux utilisés pour les membranes d'OI. **Les membranes de NF peuvent donc être utilisées pour filtrer les eaux de lavage de filtre mais doivent être couplées à un traitement complémentaire en cas d'utilisation pour la filtration des eaux des bassins des établissements aquatiques alimentés par de l'EDCH.** Ce couplage permettra de retenir plus efficacement les précurseurs d'origine particulaire des SPD et une large fraction des SPD eux-mêmes (en cas de couplage avec du CAG).

Plus concrètement, les experts préconisent la mise en place d'une préfiltration (par filtre à sable, s'il est déjà présent dans le circuit hydraulique, ou par ajout d'un préfiltre à 100µm) et l'ajout d'un traitement par charbon actif en grain en aval de la membrane. Par ailleurs, et pour les mêmes raisons que les membranes d'OI (modifications des caractéristiques minérales de l'eau, taux de conversion faible), **les experts ne préconisent pas l'utilisation des membranes de NF pour la filtration de l'eau de mer ou des eaux minérales naturelles.**

La microfiltration et l'ultrafiltration sont des procédés qui éliminent les matières en suspension dont les micro-organismes y compris leurs formes de résistance ainsi que les virus, présents dans les bassins ou les eaux de lavage des filtres, mais à des abattements moindres que la nanofiltration ou l'osmose inverse.

Les membranes d'ultrafiltration (UF) peuvent éliminer significativement les matières en suspension, les bactéries, les virus, les protozoaires et leurs kystes, et les autres composés de tailles ou de poids moléculaires supérieurs respectivement à 20 nm ou à 150 kDa. La porosité permet d'assurer la rétention des bactéries et des virus tout en laissant passer les sels dissous ce qui permet de conserver l'équilibre minéral de l'eau.

En revanche, les membranes d'UF s'avèrent peu efficaces pour éliminer les précurseurs des SPD et les SPD eux-mêmes. Les membranes d'UF peuvent donc être utilisées dans les établissements aquatiques alimentés par de l'EDCH pour la filtration des eaux de lavage de filtre ou la filtration des eaux des bassins. Néanmoins, si le fonctionnement de la membrane est en mode interne-externe, les experts recommandent l'installation d'un préfiltre en amont de la membrane (ou la conservation du filtre à sable dans le cas d'une installation existante) afin d'éviter la détérioration des membranes (prévention du colmatage ou de l'abrasion dans le cas des membranes minérales). Lors de l'utilisation d'une membrane organique, un prétraitement par CAP en amont ou un post traitement par CAG est recommandé. Dans le cas du fonctionnement de la membrane en mode externe-interne, une préfiltration n'est pas nécessaire. Dans tous les cas, lors de l'utilisation de ce type de procédé membranaire, une étape amont de coagulation-floculation n'est plus conseillée, des floccs de petites tailles pouvant venir colmater la membrane et réduire le flux de cette dernière.

Enfin les mêmes recommandations peuvent être formulées pour l'utilisation des membranes de **microfiltration (MF)**. En effet, les membranes de microfiltration sont caractérisées par des pores entre 0,1 à 0,45 µm qui leur permettent d'éliminer bactéries, protozoaires et colloïdes « grossiers » mais pas les colloïdes les plus fins (ex. silice colloïdale) ni la totalité des virus. En effet, une partie de la contamination virale est retenue par ce procédé, bien que les virus soient plus petits que les pores de la membrane de microfiltration car les virus peuvent se fixer sur des matières en suspension ou se lier au biofilm bactérien.

Toutefois, pour les membranes de MF, les experts ne préconisent pas l'utilisation du CAP en amont car ce dernier risque de colmater les membranes organiques en profondeur. Par ailleurs, le CAP peut dégrader par abrasion la membrane de MF spécifiquement si cette dernière est une membrane minérale. Ainsi, le CAP ne peut être utilisé qu'en aval de la MF. En revanche, un filtre CAG peut lui être placé en amont de ce type de procédé. Une préfiltration par filtre à 100 µm environ est recommandée lors de l'utilisation de la MF ou de l'UF.

Les membranes d'UF et de MF peuvent être utilisées pour la filtration d'eau de mer avec un risque de colmatage plus important avec les membranes de MF.

En raison de l'absence de données disponibles, les experts ne peuvent pas conclure sur l'efficacité et l'innocuité des membranes d'UF et de MF pour filtrer des EMN. Une étude de comparaison de ces deux procédés membranaires pour filtrer ce type d'eau serait nécessaire. Pour les piscines en eaux de mer, la littérature portant sur d'autres applications (e.g prétraitement pour osmose inverse en dessalement

d'eau de mer, traitement pour alimentation des ballasts de bateau, traitement pour alimentation de ferme, conchylicoles) préconise l'utilisation de l'UF plutôt que la MF pour limiter le colmatage irréversible.

Protocole de mise en œuvre des membranes lors de la filtration des bassins

De part leur caractéristiques physico-chimiques, les membranes de NF, UF et MF peuvent remplacer les différents filtres (e.g sable, diatomite, verre) actuellement utilisés pour la « clarification » des eaux de bassin. Néanmoins, dans l'objectif d'éliminer également les précurseurs des SPD et les SPD eux-mêmes, les experts recommandent alors d'avoir recours à la mise en place d'un procédé hybride (couplage de plusieurs traitements et en particulier un couplage avec du charbon actif). Ces traitements complémentaires permettent de surcroît de préserver les caractéristiques des membranes.

Par ailleurs, si le procédé de filtration membranaire est installé dans une piscine dont l'eau est désinfectée par de l'ozone suivie d'une étape de chloration, les experts recommandent d'installer le procédé de filtration membranaire après l'étape de désozonation de l'eau, obligatoire avant que l'eau atteigne le bassin, afin de préserver les caractéristiques de la membrane.

Proposition de mise en œuvre des membranes pour la réutilisation des eaux de rétrolavage des filtres à sable

Comme signalé en *supra*, les membranes de MF ou d'UF présentent les caractéristiques techniques les plus adaptées pour cet usage. Afin d'optimiser la filtration des eaux de lavage de filtres par ces procédés membranaires, les experts recommandent que l'eau de lavage des filtres soit rejetée dans le réseau des eaux usées pendant 1 à 2 minutes en début de cycle de lavage, de manière à s'assurer que l'eau la plus chargée en matière organique soit évacuée. Les experts préconisent ensuite de préfiltrer l'eau à 200 µm avant qu'elle soit filtrée par le système membranaire. L'eau est alors soit :

- conservée dans une bache dite « bache d'eau propre » en vue de sa réutilisation pour le lavage des filtres ;
- chlorée puis envoyée dans le bac tampon en tant qu'eau d'appoint.

Les experts soulignent enfin qu'une attention particulière devra être portée à l'éventuelle présence de silice dans les eaux de lavage de filtre qui pourrait abraser les membranes minérales.

Le tableau XV suivant résume les caractéristiques des différents procédés membranaires avec leurs avantages et inconvénients.

Tableau XV : Efficacité/innocuité des procédés membranaires

Procédés membranaires	Rétrolavage des filtres	Filtration des eaux de bassins	Elimination	Couplage nécessaire	Coût d'équipement /d'investissement	Coût de revient
Osmose inverse	Risque de colmatage important Effet du chlore sur le vieillissement des membranes	Déminéralisation totale de l'eau	MES, micro-organismes composés inorganiques, organiques Sels dissous mono et multivalents, SPD, précurseurs de SPD	Production d'une eau agressive nécessitant une reminéralisation et remise à l'équilibre calco-carbonique	+	+++ Pression d'utilisation
Nanofiltration		Couplage nécessaire	MES, micro-organismes, composés inorganiques, organiques de masse moléculaire supérieure à 250 Da et inférieure à 2000 Da, sels dissous multivalents	Couplage avec traitement au CAG en aval pour élimination des SPD. Production d'une eau pouvant devenir agressive nécessitant une reminéralisation	+++	++
Ultrafiltration		Préfiltration et Prétraitement conseillés Coagulation non préconisée Risque d'abrasion des membranes céramiques si couplées avec CAP en amont	Totale : MES, Micro-organismes Partielle : composés inorganiques, organiques de masses moléculaires supérieures à 60-70kDa	Si l'objectif est l'élimination des SPD Couplage avec traitement CAG en aval. Le couplage avec le CAP en amont est envisageable uniquement si les membranes sont organiques.	+	+
Microfiltration	Risque de colmatage en profondeur important	Préfiltration et prétraitement conseillés Coagulation non préconisée	Totale : MES, Bactéries,	Couplage avec traitement CAG en aval ou CAP en amont (uniquement si	+	+

		Risque d'abrasion des membranes céramiques si couplées avec CAP en amont	Partielle : Virus	membranes organiques) pour élimination des SPD.		
--	--	--	-----------------------------	---	--	--

Attestation de conformité sanitaire pour filtrer l'eau des piscines

La réglementation française en vigueur relative aux EDCH prévoit l'évaluation des modules membranaires en laboratoire afin de vérifier qu'ils ne sont pas susceptibles d'altérer les caractéristiques organoleptiques, physico-chimiques et microbiologiques de l'eau par relargage notamment des constituants de la membrane ou de ses accessoires. En piscine, il n'existe pas de réglementation concernant l'évaluation des procédés membranaires. Certaines ARS recommandent que les membranes aient obtenu une attestation de conformité sanitaire (ACS) pour filtrer les EDCH pour pouvoir être utilisées dans les établissements aquatiques quel que soit leur usage.

Or le chlore présent dans les eaux de piscine peut réagir avec les molécules constituant les modules membranaires et engendrer la formation éventuelle de SPD. Les SPD formés, leur concentration dans l'eau et/ou dans l'air ainsi que leur éventuelle toxicité sont actuellement méconnus. Les experts recommandent donc d'adapter le protocole actuel d'essais en vue de l'obtention d'une ACS pour l'EDCH, pour les eaux de piscine. Dans cette attente, l'attestation de conformité sanitaire (ACS) pour l'EDCH doit être maintenue en première vérification. En effet l'ACS garantit la composition chimique des matériaux constituant le module membranaire (membrane et accessoires). Ces essais complémentaires devront permettre d'étudier le vieillissement des modules membranaires au contact de doses de chlore (ou d'ozone) retrouvées en piscine (cf. paragraphe 8.1.1 sur la notion de dose d'exposition).

L'adaptation du protocole nécessite des essais préalables en laboratoire qui permettront notamment de définir la liste des critères à rechercher ainsi que les limites d'acceptabilité de ces critères.

Par ailleurs, des essais spécifiques devront être réalisés si le pétitionnaire souhaite que ces membranes soient utilisées dans des piscines alimentées par de l'eau de mer ou de l'eau minérale naturelle.

10 Bibliographie

- ABARNOU A. (1982). Les rejets chlorés en mer. Aspects chimiques de la chloration des eaux et évolution des nuisances pour le milieu. Science et pêche, vol. 321 : p.1-11. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00000/7023/>
- ABDULLAH S.Z., BÉRUBÉ P. (2013). Assessing the effects of sodium hypochlorite exposure on the characteristics of PVDF based membranes. Water Research, 47: 5392–5399. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.018>
- ABDULLAH S.Z., PIERRE R. BÉRUBÉ (2018). Filtration and cleaning performances of PVDF membranes aged with exposure to sodium hypochlorite. Separation and Purification Technology, vol.195 : p.253-259.
- ABIA L., ARMESTO X.L., CANLE M., GARCIA M.V., SANTABALLA J.A. (1998). Oxidation of aliphatic amines by aqueous chlorine. Tetrahedron, vol.54(3-4) : p.521-530.
- AFNOR. Norme NF X45-103. (1997). Filtration des liquides - Membranes poreuses - Taux de rétention des membranes d'ultrafiltration et de nanofiltration. Norme annulée le 12/08/2017.
- AGGAZZOTTI G., PREDIERI G. (1986). Survey of volatile halogenated organics (VHO) in Italy. Levels of VHO in drinking waters, surface waters and swimming pools. Water Research, vol. 20 : p. 959–963. doi:10.1016/0043-1354(86)90036-9
- AIMAR P., BACCHIN P., MAUREL A. (2010). Filtration Membranaire – Mécanismes de Transfert. Techniques de l'Ingénieur J 2 789
- AIMAR P. (2006). Filtration Membranaire – Mise en Œuvre et Performances, Techniques de l'Ingénieur J 2 793
- AL-AMOUDI A., LOVITT R.W. (2007). Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. Journal of Membrane Science, vol. 303(1e2) : p.4-28.
- ALCUDIA-LEON M.C., LUCENA R., CARDENAS R., VALCARSEL M. (2013). Determination of parabens in water by magnetically confined hydrophobic nanoparticle microextraction coupled to gaz chromatography/mass spectrometry. Microchemical journal, vol. 110: p.643-648.
- ANG W.S., LEE S., ELIMELECH M. (2006). Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. Journal of Membrane Science, vol.272(1e2) : p.198-210.
- Anses (2011) Fiche de description de danger biologique transmissible par les aliments : "*Cryptosporidium* spp." - janvier 2011. <https://www.anses.fr/fr/system/files/MIC2010sa0232Fi.pdf>
- Anses (2013). Éléments d'évaluation des risques sanitaires liés aux piscines. Risques sanitaires liés aux piscines. Partie 2 : bains à remous. Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. Anses. Maisons-Alfort.
- Anses (2017) Risques sanitaires associés au recyclage d'effluents de lavage dans les filières de traitement d'eau destinée à la consommation humaine et modalités de gestion à mettre en œuvre (proposition d'une démarche d'analyse du risque). Rapport d'expertise collective. Anses. Maisons-Alfort.
- ARKHANGELSKY E., KUZMENKO D., GITIS V. (2007). Impact of Chemical Cleaning on Properties and Functioning of Polyethersulfone Membranes, Journal of Membrane Science, vol. 305 : p.176-184.
- AVLONITIS S., HANBURY W.T., HODGKIESS T. (1992). Chlorine degradation of aromatic polyamides. Desalination, vol. 85: p.321-334.
- ALTHAUS H., PRIMAVESI C.A. (1981). Anthropogenic loading in hot whirlpools (in German), A.B. Arch. Badew., vol.11: p.417-420.
- AMBURGEY J.E, WALSH K.J., FIELDING R.R, ARROWOOD M.J. (2012). Removal of *Cryptosporidium* and polystyrene microspheres from swimming pool water with sand, cartridge, and precoat filters, Journal of Water and Health, vol.10: p. 31-42.
- APEL P. (2002) Les Cahiers du CFM N° 2-Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes.
- ARKHANGELSKY E., KUZMENKO D., GITIS V. (2007). Impact of Chemical Cleaning on Properties and Functioning of Polyethersulfone Membranes. Journal of Membrane Science, vol.305 : p.176-184.

- BARBOT E., MOULIN P. (2008). Eaux de piscines, partie I : etude de cas. L'eau, l'industrie et les nuisances, vol.308 : p.65-69. (ISSN 0755-5016).
- BARBOT E., MOULIN P. (2008a). Eaux de Piscines, partie II : traitement innovant par ultrafiltration – adsorption. L'eau, l'industrie et les nuisances, vol.309 : p.71-77. (ISSN 0755-5016).
- BARBOT E., MOULIN P. (2008b). Swimming-pool water treatment by ultrafiltration – adsorption process. *Journal of Membrane Science*, vol. 314: p.50-57.
- BARBOT E., MOUSTIER S., BOTTERO J.Y., MOULIN P. (2008c) Coagulation and ultrafiltration: understanding of the key parameters of the hybrid process, *Journal of membrane science*, vol. 25: p.520-527.
- BARBOT E. (2007). Amélioration des performances, par couplage de procédés de procédés, de l'ultrafiltration par fibres creuses. (thèse de doctorat). Marseille : Université Paul Cézanne. En ligne <https://www.theses.fr/2007AIX30058>, consulté le 26/01/2020.
- BEECH J.A, DIAZ R., ORDAZ C., PALOMEQUE B. (1980). Nitrates, Chlorates, and Trihalomethanes In Swimming Pool Water, *American journal of public health*, vol. 70 (1): p. 79-82.
- BEGOIN L., RABILLER-BAUDRY M., CHAUFER B., HAUTOBOIS M.C., DONEVA T. (2006). Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration. *Desalination*, vol.192: p.25-39.
- BENEDICT K.M., COLLIER S.A., MARDER E.P., HLAUSA M.C., FULLERTON K.E., YODER J.S. (2019). Case-case analyses of cryptosporidiosis and giardiasis using routine national surveillance data in the United States-2005-2015. *Epidemiology and Infection*, vol. 147, UNSP e178 <http://dx.doi.org/10.1017/S0950268819000645>.
- BERG M., MÜLLER S.R., MÜHLEMANN J., WIEDMER A., SCHWARTZENBACH R.H. (2000). Concentrations and mass fluxes of chloroacetic acids and trifluoroacetic acid in rain and natural waters in Switzerland. *Environmental Science and Technology*, vol. 34 (13): p.2675–2683.
- BERMAN D., RICE E.W., HOFF J.C. (1988) Inactivation of particle-associated coliforms by chlorine and monochloramine. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 54 : p.507–512.
- BESSONNEAU V., DERBEZ M., CLEMENT M., THOMAS O. (2011). Determinants of chlorination by-products in indoor swimming pools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol.215: p.76–85.
- BIRCH C., GUST I. (1989). Sewage pollution of marine waters: the risks of viral infection. *The Medical Journal of Australia*, vol. 151 : p. 609-611.
- BOORMAN G. (1999) Drinking water disinfection byproducts: review and approach to toxicity evaluation. *Environmental Health Perspectives*, vol. 107(1) : p. 207-217.
- BOUTIN J.P., DELOLME H., ANDRE L.J. (1992). Eau de mer et pathologie. *Médecine d'Afrique noire*.vol. 39.
- CALLEWAERT C., BUYSSCHAERT B., VOSSEN E., FIEVEZ V., VAN DE WIELE T., BOON N., (2014). Artificial sweat composition to grow and sustain a mixed human axillary microbiome. *Journal of Microbiological Methods*, vol. 103: p. 6–8.
- CANTOR K. P., VILLANUEVA C. M., SILVERMAN D. T., FIGUEROA J. D., REAL F. X., GARCIA-CLOSAS M., MALATS N.; CHANOCK S., YEAGER M., TARDON A., GARCIA-CLOSAS R., SERRA C., CARRATO A., CASTANO-VINYALS G., SAMANIC C., ROTHMAN N., KOGEVINAS M. (2010) Polymorphisms in GSTT1, GSTZ1, and CYP2E1, disinfection by-products, and risk of bladder cancer in Spain. *Environment Health Perspectives*, vol. 118: p. 1545– 1550.
- CARDADOR M.J. et GALLEGO M. (2011). Haloacetic Acids in Swimming Pools: Swimmer and Worker Exposure. *Environmental Science & Technology*, vol.45 (13): p. 5783–5790.
- CARR A.C., van den Berg J.J.M., WINTERBOURN C.C. (1996) Chlorination of Cholesterol in Cell Membranes by Hypochlorous Acid. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, vol. 332 (1): p.63-69.
- CARTER R.A.A, JOLL C.A. (2017). Occurrence and formation of disinfection by-products in the swimming pool environment: A critical review. *Journal of Environmental Sciences*, vol.58 : p.19-50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2017.06.013>
- CASSAN D., MERCIER B., CASTEX F., RAMBAUD A. (2006). Effects of medium-pressure UV lamps radiation on water quality in a chlorinated indoor swimming pool. *Chemosphere*, vol.62 : p.1507-1513.
- CATTO C., SIMARD S., CHAREST-TARDIF G., RODRIGUEZ M., TARDIF R. (2012) Occurrence and Spatial and Temporal Variations of Disinfection By-Products in the Water and Air of Two Indoor Swimming Pools. *International Journal of Environmental Research and Public Health* Vol.9: p. 2562-2586. doi:10.3390/ijerph9082562

- CAUSSERAND C., PELLEGRIN B., ROUCH J.C., (2015) effect of sodium hypochlorite exposure mode on PES/PVP ultrafiltration membrane degradation. *Water research* 85 : p 316-326.
- CAVALLI A., MALAVOLTI M., MOROSINI A., *et al.* (2014) Mechanical performance of full-scale steel-timber epoxy joints after exposure to extreme environmental conditions. *International journal of adhesion and adhesives* 54: p 86-94.
- CDC. Chlorine Disinfection Time Table. 4 may 2016. En ligne : <https://www.cdc.gov/healthywater/swimming/residential/disinfection-testing.html>
- CHANG H., LIANG H., QU F., LIU B., YU H., DU X., LI S., SNYDER S.A. (2017) Hydraulic backwashing for low-pressure membranes in drinking water treatment: A review. *Journal of Membrane Science*, 540, 362-380.
- CHEHAB R., COULOMB B., BOUDENNE J.L., ROBERT-PEILLARD F. (2020) Development of an automated system for the analysis of inorganic chloramines in swimming pools via multi-syringe chromatography and photometric detection with ABTS. *Talanta*, 207, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120322>
- CHEN J.P., KIM S.L., TING Y.P. (2003). Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach. *Journal of Membrane Science*, vol.219(1e2) : p.27-45.
- CHOKKI J., G. DARRACQ P., POELT J., BARON H., GALLARD M., JOYEUX B., TEYCHENÉ B. (2019). Investigation of Poly(ethersulfone)/Polyvinylpyrrolidone ultrafiltration membrane degradation by contact with sodium hypochlorite through FTIR mapping and two-dimensional correlation spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*.
- CHOWDHURY S., MAZUMDER A.J. et HUSAIN T. (2016) Predicting bromide incorporation in a chlorinated indoor swimming pool. *Environ Sci Pollut Res* 23 : p.12174–12184. DOI 10.1007/s11356-016-6339-4
- CHOWDHURY S., AL-HOOSHANI K., KARANFIL T. (2014). Disinfection byproducts inswimming pool: occurrences, implications and future needs. *Water Research*, vol.53: p68-109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.017>
- CHU T.S., CHENG S.F., WANG G.S., TSAI S.W. (2013). Occupational exposures of airborne trichloramine at indoor swimming pools in Taipei. *Science of The Total Environment*, vol.461 : p.317-322.
- CIMETIERE N., DE LAAT J. (2014). Effects of UV-dechloramination of swimming pool water on the formation of disinfection by-products: A lab-scale study. *Microchemical Journal*, vol.112 : p.34-41.
- CIMETIERE N., DOSSIER-BERNE F., DE LAAT J. (2010). Effect of some parameters on the formation of chloroform during chloramination of aqueous solutions of resorcinol. *Water Research*, vol.44(15) : p.4497-4504.
- CIMETIERE, NICOLAS, FLORENCE DOSSIER-BERNE, ET JOSEPH DE LAAT. « Monochloramination of Resorcinol: Mechanism and Kinetic Modeling ». *Environmental Science & Technology* 43, n° 24 (15 décembre 2009): 9380-85. <https://doi.org/10.1021/es901425n>.
- CLANCY, JENNIFER L., THOMAS M. HARGY, MARILYN M. MARSHALL, ET JOHN E. DYKSEN. « UV Light Inactivation of Cryptosporidium Oocysts ». *Journal - AWWA* 90, n° 9 (1998): 92-102. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1998.tb08501.x>
- COLQUHOUN H.M., CHAPPELL D., LEWIS A.L., LEWIS D.F., FINLAN G.T, WILLIAMS P.J. (2010). Chlorine tolerant, multilayer reverse-osmosis membranes with high permeate flux and high salt rejection, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20 : p.4629.
- COTE P., ALAM Z., PENNY J. (2012). Hollow fiber membrane life in membrane bioreactors (MBR). *Desalination*, vol.288 : p. 45-151.
- CUESTA G. (2015). Application of nanofiltration of pool treatment: Assessing redcution potential of disinfection by products. (thèse de doctorat). Karlsruhe : Karlsruhe Institute of Technology. En ligne au <url >, consulté le 05/05/2020.
- DAIBER E.J., DEMARINI D.M., RAVURI S.A., LIBERATORE H.K., CUTHBERTSON A.A., THOMPSON-KLEMISH A., BYER J.D., SCHMID J.E, AFIFI M.Z., BLATCHLEY E.R., RICHARDSON S.D. (2016) Progressive Increase in Disinfection Byproducts and Mutagenicity from Source to Tap to Swimming Pool and Spa Water: Impact of Human Inputs. *Environmental Science & Technology* 50 (13): 6652-6662 DOI: 10.1021/acs.est.6b00808
- DEBORDE M. and VON GUNTEN U. (2008). Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms: a critical review. *Water Research*, vol.42(1-2) : p.13-51.
- DE LAAT J., FENG W., FREYFER D.A., DOSSIER-BERNE F. (2011). Concentration levels of urea in swimming pool water and reactivity of chlorine with urea. *Water Research*, vol.45(3) : p.1139-1146.

- DE LAAT J. (2011). Caractérisation microbiologique et physicochimique des piscines atypiques sur le territoire français. Rapport final Convention de recherche ANSES 2009-CRD-08 p.198.
- DDASS-DRASS Auvergne (1997). Piscine, hygiène et santé
- DO V.T., TANG C.Y., REINHARD M., LECKIE J.O. (2012) Effects of chlorine exposure conditions on physicochemical properties and performance of a polyamide membrane-mechanisms and implications. *Environ Science and Technology*, vol.46 : p.13184-13192.
- DUDZIAK M. , WYCZARSKA-KOKOT J., ŁASKAWIEC E., STOLARCZYK A. (2019). Application of ultrafiltration in a swimming pool water treatment system. *Membranes*, vol.9(44) : p.1-11.
- DUIRK S.E., BRIDENSTINE B.R., LESLIE D.C. (2013). Reactions of benzophenone UV filters in the presence of aqueous chlorine: kinetics and chloroform formation. *Water research*, vol. 47(1): p 579-587.
- DYCK R., SADIQ R., RODRIGUEZ M.J., SIMARD S., TARDIF R. (2011) Trihalomethane exposures in indoor swimming pools: A level III fugacity model. *Water Research*, vol.45(16): p. 5084-5098.
- ELMIR S.M., WRIGHT M.E., ABDELZAHER A., SOLO-GABRIELE H.M, FLEMING L.E., MILLER G., RYBOLOWIK M., SHIH M.T.P., PILLAI S.P., COOPER J.A., QUAYE E.A. (2007). Quantitative evaluation of bacteria released by bathers in a marine water. *Water Research*, vol.41 : p.3-10.
- EKOWATI Y., BUTTIGLIERI G., FERRERO G., VALLE-SISTAC J., DIAZ-CRUZ M.S., PETROVIC M., VILLAGRASA M., KENNEDY M.D., RODRIGUEZ-RODA I. (2016). Occurrence of pharmaceuticals and UV filters in swimming pools and spas. *Environmental Science and Pollution Research*, vol.23(14) : p.14431-14441.
- ERDINGER L., KÜHN K.P., KIRSCH F., ET AL. (2004). Pathways of trihalomethane uptake in swimming pools, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* vol. 207 (6) : p.571–575.
- ETTORI A. (2011). Vieillesse chimique de membranes d'osmose inverse. (thèse de doctorat). Toulouse : Université de Toulouse III - Paul Sabatier. En ligne au <url >, consulté le xx/xx/xxxx.
- FABRIS R., CHOWA C.W.K., DRIKAS M., EIKEBROKK B. (2008) Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water Research*, vol.42 : p.4188-4196.
- FANTUZZI G., RIGHI E., PREDIERI G., ET AL. (2001). Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools, *Science of Total Environment*, vol. 264 : p.257-265.
- FANTUZZI G., RIGHI E., PREDIERI G., GIACOBACCI P., PETRA B., AGGAZZOTTI B. (2013) Airborne trichloramine (NCl₃) levels and self-reported health symptoms in indoor swimming pool workers : dose-response relationships. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, vol.23(1) : p. 88-93.
- FANTUZZI G., AGGAZZOTTI G., RIGHI E., PREDIERI G., CASTIGLIONI S., RIVA F., ZUCCATO E. (2018). Illicit drugs and pharmaceuticals in swimming pool waters. *Science of the Total Environment*, vol.635 : p.956–963. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.155>
- FISS E.M., RULE K.L., VIKESLAND P.J. (2007) Formation of chloroform and other chlorinated byproducts by chlorination of triclosan-containing antibacterial products. *Environmental Science and Technology*, vol. 41(7) p.:2387-94.
- FLORENTIN A., HAUTEMANIERE A., HARTEMANN P. (2011). Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* vol.214 : p.461-469.
- FONT-RIBERA L., KOGEVINAS M., SCHMALZ C. *et al.* (2016) environmental and personal determinants of the uptake of disinfection by-product during swimming. *Environmental research*. Vol.146 : p 206-215.
- FONT-RIBERA L., MARCO E., GRIMALT J. O., PASTOR S., MARCOS R., ABRAMSSON-ZETTERBERG L., PEDERSEN M., GRUMMT T., JUNEK R., BARREIRO E., HEEDERIK D., SPITHOVEN J., CRITELLI R., NACCARATI A, SCHMALZ C., ZWIENER C., LIU J., ZHANG X., MITCH W., GRACIA-LAVEDAN E., ARJONA L., DE BONT J., TARÈS L., VINEIS P., KOGEVINAS M., VILLANUEVA C. M. (2019). Exposure to disinfection by-products in swimming pools and biomarkers of genotoxicity and respiratory damage – The PISCINA2 Study, *Environment International*, vol. 131: P 104978. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104988>
- FOUQUET, T., TORIMURA, M., SATO, H. (2016). Multi-stage Mass Spectrometry of Poly(vinyl pyrrolidone) and Its Vinyl Succinimide Copolymer Formed upon Exposure to Sodium Hypochlorite. *Mass Spectrom.* 5, A0050.
- FREYFER D.A. (2012). Sous-produits de chloration dans les eaux de piscine - Effet de l'ozonation. (thèse de doctorat). Poitiers : Université de Poitiers. (p.183).

- GAUDICHET-MAURIN E., THOMINETTE F. (2006). Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions. *Journal of Membrane Science*, vol.282 : p.198–204. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.023>
- GAUTHIER V., REDERCHER S., BLOCK J.C. (1999). Chlorine inactivation of *Sphingomonas* cells attached to goethite particles in drinking water, *Applied and Environmental Microbiology*. vol. 65 : P 355–357.
- GAVEAU A., COETSIER C., ROQUES C. ET AL. (2017). Bacteria transfer by deformation through microfiltration membrane. *Journal of membrane science*, vol. 523 : p 446-455
- GAZDA M., KUMAR K., MARGERUM D.W. (1995). Nonmetal redox kinetics - oxidation of bromide ion by nitrogen trichloride. *Inorganic Chemistry*, vol.34(13) : p.3536-3542.
- GERARDIN F., CLOTEAUX A, MIDOUX N. (2015). Modeling of variations in nitrogen trichloride concentration over time in swimming pool water *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 94: p.452-462.
- GERBA C.P. (1984) Applied and theoretical aspects of virus adsorption to surfaces. *Advances in Applied Microbiology*, vol. 30: p.133-168.
- GERBA C.P., GOYAL S.M. (1998). Enteric virus: risk assessment of ocean disposal of sewage sludge. *Water Science and Technology*, vol. 20 : p.25-31.
- GERBA C.P. (2000). Assessment of Enteric Pathogen Shedding by Bathers during Recreational Activity and its Impact on Water Quality. *Quantitative Microbiology*, vol.2 : p.55-68.
- GHARPURE R., PEREZ A., MILLER A.D., WIKSWO M.E., SILVER R., HLAVSA M.C. (2019) Cryptosporidiosis outbreaks - United States, 2009-2017. *American Journal of Transplantation*, vol. 19(9): p. 2650-2654.
- GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE A.J., CORNELISSEN E.R., HOFMAN J.A.M.H. (2006). Fiber failure frequency and causes of hollow fiber integrity loss. *Desalination*, vol.194 : p.251-258.
- GLASSMEYER S.T., SHOEMAKER J.A. (2005) Effects of chlorination on the persistence of pharmaceuticals in the environment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 74(1) :24-31
- GLATER J., HONG S.K. ELIMELECH M. (1994). The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane. *Desalination*, vol.95(3) : p.325-345.
- GLATER J., ZACHARIAH M.R. (1985). Mechanistic study of halogen interaction with polyamide reverse-osmosis membranes. *ACS Symposium Series* p.345-358.
- GLAUNER T., WALDMANN P., FRIMMEL F.H. and ZWIENER C. (2005a). Swimming pool water - fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. *Water Research*, vol.39(18) : p.4494-4502.
- GLAUNER T., KUNZ F., ZWIENER C., FRIMMEL F.H. (2005b). Elimination of swimming pool water disinfection by-products with advanced oxidation processes (AOPs). *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, vol.33(6) : p.585-594.
- HAJIBABANIA S., ANTONY A., LESLIE G., LE-CLECH P. (2012). Relative impact of fouling and cleaning on PVDF membrane hydraulic performances. *Separation and Purification Technology* ,vol.90 : p.204.
- HANAFI Y., SZYMCZYK A., RABILLER-BAUDRY M., BADDARI K. (2014). Degradation of poly(ether sulfone)/polyvinylpyrrolidone membranes by sodium hypochlorite : insight from advanced electrokinetic characterizations. *Environmental Science & Technology*, vol.48 : p.13419–13426. <https://doi.org/10.1021/es5027882>
- HANAFI Y., SZYMCZYK A., RABILLER-BAUDRY M., BADDARI K. (2014). Degradation of poly(ether sulfone)/polyvinylpyrrolidone membranes by sodium hypochlorite : insight from advanced electrokinetic characterizations. *Environmental Science & Technology*, vol.48 : p.13419–13426. doi:10.1021/es5027882
- HANES N.B., FOSSA A.J. (1970). A quantitative analysis of the effects of bathers on recreational water quality, in: *Proceedings of the 5th International Water Pollution Research Conference*, Pergamon Press, London.
- HANSEN K., WILLACH S., ANTONIOU M.G., ET AL. (2012). Effect of pH on the formation of disinfection by-products in swimming pool water—is less THM better ? *Water Research*, vol. 46 (19) : p.6399–6409.
- HASHIM N., LIU Y., LI K. (2011). Stability of PVDF fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution. *Chemical Engineering Science*, vol.66(8) : p.1565-1575.
- HALLAN M.J., JOHNSON J.E., JOHNSON L.D. (2003) Separation membrane end cap. Brevet américain (US patent #6632356)
- HEEB M.B., CRIQUET J., ZIMMERMANN-STEFFENS S.G., VON GUNTEN U. (2014). Oxidative treatment of bromide-containing waters: formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds - a critical review. *Water Research*, vol.48(1): p.15-42.

- HELLING A., KUBICKA A., SCHAAP I., POLAKOVIC M., HANSMANN B., THIESS H., STRUBE J., THOM V. (2017) Passage of soft pathogens through microfiltration membranes scales with transmembrane pressure. *Journal of membrane science*, vol. 522 : p.292-302.
- HENDRICKS D.W. (2006) *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*. CRC Press (Taylor&FrancisGroup) BocaRaton, FL.
- HENRICKSON S.E., WONG T., ALLEN P. *et al.* (2001). Marine swimming-related illness: Implications for monitoring and environmental policy. *Environmental Health Perspectives*, vol. 109 (7) : p.645-650.
- HOFFMANN, MATTHIAS. « Ozone-Bromine Treatment – Water Treatment in Public Pools without Chlorine: A New Standard? » (2015). *Ozone: Science & Engineering*, vol. 37 (5): p.456-466. <https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1053014>.
- HOLZWARTH, G., BALMER, R.G., AND SONI, L., 1984. The fate of chlorine and chloramines in cooling towers. *Water Research*, 18 (11), 1421–1427.
- HONER W.G., ASHWOOD-SMITH M.J., WARBY C. (1980) Mutagenic activity of swimming-pool water. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* vol.78: p. 137-144. doi:10.1016/0165-1218(80)90092-0
- HUANG X., GAO N., DENG Y. (2008) Bromate ion formation in dark chlorination and ultraviolet/chlorination processes for bromide-containing water. *Journal of environmental science*, vol. 20 : p.246-251.
- HUANG M.E., HUANG S., Mc CURRY D.L. (2018) Re-Examining the Role of Dichloramine in High-Yield N-Nitrosodimethylamine Formation from N,N-Dimethyl- α -arylamines. *Environmental Science & Technology Letters*, vol. 5 : p.154-159. <http://pubs.acs.org/action/showCitFormats?doi=10.1021/acs.estlett.7b00572>.
- HUBER S.A., BALZ A., ABERT M., PRONK W. (2011) Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), *Water Research*, vol. 45: p. 879-885.
- HULL L.A., DAVIS G.T., ROSENBLATT D.H., WILLIAMS H.K.R. WEGLEIN R.C. (1967). Oxidations of amines. III. Duality of mechanism in the reaction of amines with chlorine dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, vol.89(5) : p.1163-1170.
- HEASLEY V.L., ALEXANDER M.B., DEBOARD R.H., HANLEY J.C., MCKEE T.V., WADLEY B.D., SHELLHAMER D.F. (1999). Reactions of resorcinol and its chlorinated derivatives with monochloramine: Identification of intermediates and products. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol.18(11) : p.2406-2409.
- IDRIS A., ZAIN N.M., NOORDIN M.Y. (2007). Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives. *Desalination*, vol.207 : p.324-339.
- JAFVERT C.T., VALENTINE R.L. (1992). Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environmental science and technology*, vol. ; 26 (3) : p.577-586.
- JEONG C.H., POSTIGO C., RICHARDSON S.D., SIMMONS J.E., KIMURA S.Y., MARINAS B.J., BARCELO, D., LIANG P., WAGNER E.D., PLEWA M.J. (2015) Occurrence and Comparative Toxicity of Haloacetaldehyde Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environmental Science and Technology*, vol. 49 : p. 13749–13759. doi:10.1021/es506358x
- JOHNSON W., MAC CORMICK T. (2002). Issues of Operational Integrity in Membrane Drinking Water Plants. IWA/MDIW proceedings : p.127-134.
- JORNITZ M.W. (2006). *Filter Construction and Design*. In: Jornitz M.W. (eds) *Sterile Filtration. Advances in Biochemical Engineering*, vol 98. Springer, Berlin, Heidelberg
- JUN Y.M., LEE H.K., PARK Y.I., KWON Y.N. (2019). Degradation of full aromatic polyamide NF membrane by sulfuric acid and hydrogen halides: Change of the surface/permeability properties. *Polymer Degradation and Stability*, vol.162 : p1-11.
- JURADO-SÁNCHEZ B., BALLESTEROS E., GALLEGO M. (2010). Screening of N-nitrosamines in tap and swimming pool waters using fast gas chromatography. *Journal of Separation Science*, vol.33 (4–5) : p.610-616.
- KANAN A., KARANFIL T. (2011). Formation of disinfection by-products in indoorswimming pool water: the contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids. *Water Research*, vol.45 : p.926-9320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.031>.

- KEUTEN M.G.A., VERBERK J.Q.J.C., VAN DIJK J.C. (2011). Definition and quantification of anthropogenic initial and continual biochemical bathing load in swimming pools, in: Proceedings of the fourth International Conference Swimming Pool & Spa, Porto : p.84-113.
- KEUTEN M.G.A., SCHETS F.M., SCHIJVEN J.F., VERBERKAJ J.Q.J.C., VAN DIJK C. (2012). Definition and quantification of initial anthropogenic pollutant release in swimming pools, *Water Research*, vol. 46 (11) : p.3682-3692.
- KEUTEN M.G.A., PETERS M.C.F.M., DAANEN H.A.M., DE KREUK M.K., RIETVELD L.C., VAN DIJK J.C. (2014). Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools. *Water Research*, vol.53 : p259-270.
- KEUTEN M.G.A., PETERS M.M., VAN DIJK H., VAN LOOSDRECHT M., RIETVELD L. (2017). Microbial quality of swimming pool water with treatment without disinfection, with ultrafiltration, with UV-based treatment and with chlorination, 7th international conference Swimming pool & Spa, Kos (Greece).
- KIM H., HAN K. (2011) Swimmers contribute to additional formation of N-nitrosamines in chlorinated pool water. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, vol. 3(3) : p.168-174.
- KIM, H., SHIM, J., AND LEE, S., 2002. Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere*, vol. 46: p. 123–130.
- KLÜPFEL A.M., GLAUNER T., ZWIENER C., FRIMMEL F.H. (2011). Nanofiltration for enhanced removal of disinfection by-product (DBP) precursors in swimming pool water—retention and water quality estimation. *Water Science and Technology*, vol. 63(8) : p.1716-1725.
- KOO J.Y., PETERSEN R.J., CADOTTE J.E. (1986). Esca characterization of chlorine-damaged polyamide reverse osmosis membrane Polymer Preprints Division. *Polymer Chemistry American Chemical Society*, vol.27 : p.391-392.
- KOUDJONOU B., LEBEL G.L. (2006) Halogenated acetaldehydes: analysis, stability and fate in drinking water. *Chemosphere*, vol. 64 : p.795-802.
- KUCERA J. (2010). *Reverse Osmosis: Design, Processes, and Applications for Engineers*. Wiley.
- KUMAR K., SHINNESS R.W., MARGERUM D.W. (1987). Kinetics and mechanisms of the base decomposition of nitrogen trichloride in aqueous-solution. *Inorganic Chemistry*, vol.26 (21) : p.3430-3434.
- KRUIHOF J.C., KAMP P.C., FOLMER H.C. (2002). Membrane Integrity Monitoring at the UF/RO Heemskerk Plant. IWA/MDIW proceedings : p.135-142.
- KWON Y.N., TANG C.Y., LECKIE J.O. (2006). Change of membrane performance due to chlorination of crosslinked polyamide membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.102 : p.5895-5902.
- KWON Y.N., JOKSIMOVIC R., KIM I.C., LECKIE J.O. (2011). Effect of bromide on the chlorination of a polyamide membrane. *Desalination*, vol.280 (1-3) : p.80-86.
- LAFRENIERE I.y., TALBOT F.D.F., MATSUURA T., SOURIRAJAN S. (1987). Effect of polyvinylpyrrolidone additive on the performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.26 : p.2385-2389.
- LAKIND J.S., RICHARDSON S.D., BLOUNT B. C. (2010). The Good, the Bad, and the Volatile: Can We Have Both Healthy Pools and Healthy People? *Environmental science and technology*, vol. 44 (9) : p. 3205-3210.
- ŁASKAWIEC E., DUDZIAK m., WYCZARSKA-KOKOT J. (2018). Ultrafiltration for Purification and Treatment of Water Streams in Swimming Pool Circuits. *Journal of Ecological Engineering*, vol.9 : p.38-44.
- ŁASKAWIEC E., MADEJ M., DUDZIAK M., WYCZARSKA-KOKOT J. (2017). The use of membrane techniques in swimming pool water treatment. *Journal of Ecological Engineering*, vol.18 : p.130-136.
- LEAVENS T. L., BLOUNT B. C.; DeMARINI D. M., MADDEN M. C., VALENTINE J. L., CASE M. W., SILVA L. K., WARREN S. H., HANLEY N. M., PEGRAM R. A. (2007) Disposition of bromodichloromethane in humans following oral and dermal exposure. *Toxicological Sciences* Vol. 99 : p. 432–445.
- LEBLEU N., ROQUES C, AIMAR P. et CAUSSERAND C. (2009). Role of the cell-wall structure in the retention of bacteria by microfiltration membranes. *Journal of membrane science*, vol. 326: p.178-185.
- LEBLEU N., ROQUES C, AIMAR P. et CAUSSERAND C (2010) effect of membrane alterations of bacterial retention (2010) *Journal of membrane science*, vol. 346: p.56-65.
- LEE J., HA K.-T., ZOH K.-D., (2009). Characteristics of trihalomethane (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods, *Science of Total Environment* , vol. 407 (6) : p.1990–1997.

- LEE, J., JUN, M.-J., LEE, M.-H., LEE, M.-H., EOM, S.-W., AND ZOH, K.-D., 2010. Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 213 (6): p. 465–474.
- LEMPART A., KUDLEK E., DUDZIAK M. (2018). Nanofiltration treatment of swimming pool water in the aspect of the phenolic micropollutants elimination. *Desalination and Water Treatment*, vol.128 : p.306-313.
- LEVESQUE B., VEZINA L., GAUVIN D. et LEROUX P. (2015). Investigations of air quality problems in a indoor swimming pool: a case study *Annals of Occupational Hygiene*, Vol. 59 (8), p : 1085–1089. doi:10.1093/annhyg/mev038
- LEVESQUE B., AYOTTE P., LeBLANC A., DEWAILLY E., PRUD'HOMME D., LAVOIE R, et al. (1994). Evaluation of dermal and respiratory chloroform exposure in humans. *Environmental Health Perspectives* , vol.102(12): p.1082-1087. <http://dx.doi.org/10.2307/3431996>;
- LEVITSKY I., DUEK A. , ARKHANGELSKY E., PINCHEV D., KADOSHIAN T., SHETRIT H., NAIM R., GITIS V. (2011). Understanding the oxidative cleaning of UF membranes. *Journal of Membrane Science*, vol.377 : p.206-213.
- LEWIN M., SELLO S.B. (Eds.), *Chemical Processing of Fibers and Fabrics: Fundamentals and Preparation*, vol. 2, Marcel Dekker, New York (1983)
- LI J., BLATCHLEY E.R. (2007) Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools. *Environmental Science & Technology*, vol. 41: p. 6732–6739.
- LI X., LI J., FU X., WICKRAMASINGHE R., CHEN J. (2005). Chemical cleaning of PS ultrafilters fouled by the fermentation broth of glutamic acid. *Separation and Purification Technology*, vol.42 (2) : p.181-187.
- LIAN L., LI E.Y., LI J., BLATCHLEY E.R. (2014) Volatile Disinfection Byproducts Resulting from Chlorination of Uric Acid: Implications for Swimming Pools. *Environmental Science & Technology*, vol. 48 (6): p. 3210–3217.
- LIN S., LUKASEWYCZ M.T., LIUKKONEN R.J., CARLSON R.M. (1984). Facile incorporation of bromine into aromatic systems under conditions of water chlorination, *Environmental Science and Technology* vol.18 (12): p. 985-986.
- LIVIAK D., WAGNER E.D., MITCH W.A., MATTHEW J. ALTONJIŞ, PLEWA M.J. (2010). Genotoxicity of Water Concentrates from Recreational Pools after Various Disinfection Methods. *Environmental Science and Technology*, vol. 44(9) : p. 3527-3532, <https://doi.org/10.1021/es903593w>
- LIU C., CAOTHEN S., HAYES J., CAOTHUY T., OTOYO T., OGAWA T. (2000). Membrane chemical cleaning: from art to science. In: *Proceedings of AWWA Membrane Technology Conference*, San Antonio, TX.
- LOURENCETTI C., GRIMALT J.O., MARCO E., ET AL. (2012). Trihalomethanes in chlorine and bromine disinfected swimming pools: air–water distributions and human exposure, *Environment International*, vol.45 : p.59–67.
- LU P., YUAN T., FENG Q., XU A., LI J. (2013). Review of swimming-associated cryptosporidiosis and *Cryptosporidium* oocysts removals from swimming pools. *Water Quality Research Journal of Canada* Vol. 48: p. 30-39.
- LU P., AMBURGEY J.E., HILL V.R., MURPHY J.L., SCHNEEBERGER C., ARROWOOD M.J. (2017). A full-scale study of *Cryptosporidium parvum* oocyst and *Cryptosporidium*-sized microsphere removals from swimming pools via sand filtration. *Water Quality Research Journal*, vol. 52(1): p. 18-25. doi: 10.2166/wqrjc.2016.015
- MANASFI T., COULOMB B., BOUDENNE J.L. (2017a). Occurrence, origin and toxicity of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol.220 (3) : p.591-603. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2017.01.005>
- MANASFI T., COULOMB B., RAVIER S., BOUDENNE J.L. (2017b). Degradation of Organic UV filters in Chlorinated Seawater Swimming Pools: Transformation Pathways and Bromoform Formation. *Environmental Science and Technology*, vol.51(23) : p.13580-13591. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02624>
- MANASFI T., De MEO M., Di GIORGIO C., COULOMB B., BOUDENNE J.-L.(2017c) Assessing the genotoxicity of two commonly occurring byproducts of water disinfection : chloral hydrate and bromate hydrate. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, vol. 813 : p. 37-44, doi : . 10.1016/j.mrgentox.2016.11.009.
- MANASFI T., DE MEO M., COULOMB B., DI GIORGIO C., BOUDENNE J.L. (2016). Identification of disinfection by-products in freshwater and seawater swimming pools and evaluation of genotoxicity. *Environmental international*, vol. 88 : p.94-102. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.028>.

- MANASFI T., STORCK V., RAVIER S., DEMELAS C., COULOMB B., BOUDENNE J.L. (2015). Degradation products of benzophenone-3 in chlorinated seawater swimming pools. *Environmental Science & Technology*, vol. 9(15) : p.9308-9316. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00841>
- MARCHESE J., PONCE M., OCHOA N.A., PRADANOS P., PALACIO L., HERNANDEZ A. (2003). Fouling Behavior of Polyethersulfone UF Membranes made with Different PVP. *Journal of Membrane Science*, vol. 211 : p.1-11.
- MARCO E., LOURENCETTI C., GRIMALT J.O., GARI M., FERNANDEZ P., FONT-RIBERA L., VILLANUEVA C.M., KOGEVINAS M. (2015) Influence of physical activity in the intake of trihalomethanes in indoor swimming pools. *Environ. Res.* 140, 292-299. doi : 10.1016/j.envres.2015.04.005
- MAUREL A. (1988). Osmose Inverse et Ultrafiltration – Technologie et Applications. *Techniques de l'Ingénieur J 2 796*
- MELNICK R.L., NYSKA A., FOSTER P.M. *et al.* (2007). Toxicity and carcinogenicity of the water disinfection byproduct, dibromoacetic acid, in rats and mice. *Toxicology*, vol. 230 : p.126-136.
- MUELLNER M.G., WAGNER E.D., MCCALLA K., RICHARDSON S.D., WOO Y.T., PLEWA M.J. (2007) Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: Are nitrogen-containing DBPs more toxic? *Environmental Science and Technology*, vol. 41 : p. 645–651. doi:10.1021/es0617441.
- MÜLLER P., SKIBINSKI B., UHL W. (2013). Removal effectivity of a silicon carbide microfiltration membrane for particles in swimming pool water. p. 102 In: *Abstract book of the Fifth International Conference Swimming Pool & Spa*. Edited by Emanuele Ferretti, Guglielmina Fantuzzi, Vincenzo Romano Spica, Sergio Caroli and Lucia Bonadonna. ISSN 0393-5620
- MÜLLER S., HAGEN K., UHL W. (2011) Effect of high bathing loads on pool water treated by coagulation-ultrafiltration, *SPSR* 183-188
- NEUFERT R., MOELLER M., BAKSHI A.K. (2014). Dead-end silicon carbide microfilters for liquid filtration p.115-125. In *Advances in Bioceramics and Porous Ceramics VI*. Edited by Roger Narayan and Paolo Colombo. The American Ceramic Society. Published by John Wiley & Sons, Inc.
- NG T.W., LI B., CHOW T., WONG P.K. (2015) Formation of disinfection by-products from bacterial disinfection. In *Recent Advances in Disinfection By-Products*, Chapter 13, pp235-250, ACS Symposium Series, vol. 190. <<http://dx.doi.org/10.1021/bk-2015-1190.ch013>>
- NIEUWENHUIJSEN M.J., TOLEDANO M.B., EATON N.E., FAWELL J., ELLIOTT P. (2000). Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review. *Occupational and Environmental Medicine*, vol.57: p.73–85.
- NYSTROM M., ZHU H. (1997). Characterization of cleaning results using combined flux and streaming potential methods. *Journal of Membrane Science*, vol.131(1e2) : p.195-205.
- OIKONOMOU E.K., KARPATI S., GASSARA S., DERATANI A., BEAUME F., LORAIN O., TENCE-GIRAULT S., NORVEZ S. (2017). Localization of antifouling surface additives in the pore structure of hollow fiber PVDF membranes, *Journal of Membrane Science*, vol.538 : p.77-85.
- ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE (2006). Guidelines for safe recreational water environments, Volume 2: Swimming Pools and Similar Environments, WHO, Geneva.
- ÖRMERCI B., LINDEN K.G. (2002) Comparison of UV and chlorine inactivation of particle and non-particle associated coliform, *Water Science & Technology: Water Supply*, vol. 2: p.403-410.
- ORTON K.J.P., SOPER F.G., WILLIAMS G. (1928). The chlorination of anilides. Part III. N-chlorination and c-chlorination as simultaneous side reactions. *Journal of the Chemical Society* : p.998-1005.
- OXTOBY S. (2002). Experiences in Integrity Testing Ultrafiltration Membranes at a Large Potable Water Treatment Works. IWA/MDIW proceedings : p.17-24.
- PARINET J., TABARIES S., COULOMB B., VASSALO L., BOUDENNE J.L. (2012). Exposure levels to brominated compounds in seawater swimming pools treated with chlorine. *Water Research*, 46(3) : p.828-836. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.060>.
- PARRAT J., DONZE G., ISELI C., PERRET D., TOMICIC C., SCHENK O. (2012) Assessment of Occupational and Public Exposure to Trichloramine in Swiss Indoor Swimming Pools: A Proposal for an Occupational Exposure Limit. *Annals of Occupational Hygiene.*, vol. 56(3) : p. 264-277. doi: 10.1093/annhyg/mer125.
- PASTORIZA C., ANTELO J.M., AMOEDO F.A., PARAJÓ M. (2016). N-Chlorination rate of five-membered heterocyclic nitrogen compounds. *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol.29 : p.382–393. doi: [10.1002/poc.3545](https://doi.org/10.1002/poc.3545).

- PELLEGRIN B. (2013). Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes d'ultrafiltration en polyethersulfone/poly(N-vinyl pyrrolidone) en conditions d'usage. (thèse de doctorat). Toulouse : Université de Toulouse III - Paul Sabatier. En ligne au <url >, consulté le 05/05/2020.
- PELLEGRIN B., PRULHO R., RIVATON A., THERIAS S., GARDETTE J.L., GAUDICHET-MAURIN E., CAUSSERAND C. (2013). Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation. *Journal of Membrane Science*, vol. 447 : p.87-296.
- PENG D. (2016). Disinfection by-products and the application potential of nanofiltration in swimming pool water treatment. Thesis Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- PENDERGAST M.T.M., NYGAARD J.M., GHOSH A.K., HOEK E.M.V. (2010). Using nanocomposite materials technology to understand and control reverse osmosis membrane compaction. *Desalination*, vol.261(3) : p.255-263.
- PEREIRA I., SA C.S.A., BOAVENTURA R.A.R. (2012) Analysis of haloacetic acids in water and air (aerosols) from indoor swimming pools using HS-SPME/GC/ECD. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 47 (2) : p.176-183.
- PLEWA M.J., KARGALIOGLU Y., VANKERK D., MINEAR R.A., WAGNER E.D. (2002) Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, vol. 40: p. 134–142. doi:10.1002/em.10092
- PLEWA M.J., WAGNER E.D., MUELLNER M.G., HSU K.-M., RICHARDSON S.D. (2008) Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs. *Disinfection By-Products in Drinking Water*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC. doi:10.1021/bk-2008-0995
- PLEWA M.J., SIMMONS J.E., RICHARDSON S.D., WAGNER E.D. (2010) Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of the haloacetic acids, a major class of drinking water disinfection by-products. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, vol. 51: p. 871–878. doi:10.1002/em.20585
- PLEWA M.J., WAGNER E.D., MITCH W.A. (2011). Comparative mammalian cell cytotoxicity of water concentrates from disinfected recreational pools. *Environmental Science & Technology*, 45(9) : 4159-4165.
- PLUMLEE M. H., REINHARD M. (2007) Photochemical attenuation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) and other nitrosamines in surface water. *Environmental Science and Technology*, vol. 41 : p.6170–6176.
- PONCIN, J., C. LE CLOIREC, ET G. MARTIN. (1984) Étude cinétique de la chloration de la méthylamine par l'hypochlorite de sodium en milieu aqueux dilué- kinetic studies on the chlorination of methylamine by sodium hypochlorite in dilute aqueous medium . *Environmental Technology Letters* 5, no 1-11 (1 janvier 1984): 263-74. <https://doi.org/10.1080/09593338409384275>.
- PORCELLI N., JUDD S. (2010). Chemical cleaning of potable water membranes: a review. *Separation and Purification Technology*, vol.71 : p.137-143.
- PRULHO R., THERIAS S., RIVATON A., GARDETTE J.L. (2013). Ageing of polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone blends in contact with bleach Water. *Polymer Degradation and Stability*, vol.98 : p.1164-1172.
- PUSPITASARI V., GRANVILLE A., LE-CLECH P., CHEN V. (2010). Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane. *Separation and Purification Technology*, vol.72 : p.301-308. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.001>
- PUTNAM, D.F., (1971). Composition and concentrative properties of human urine. National Aeronautics and Space Administration. Rapport.
- QASIM M., BADRELZAMAN M., DARWISH N.N., DARWISH N.A., HILAL N. (2019). Reverse osmosis desalination: a state-of-the-art review. *Desalination*, vol. 459 : p.59-104.
- QIN J.J., OO M.H., LI Y. (2005). Development of high flux polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes from a low critical solution temperature dope via hypochlorite treatment. *Journal of membrane science*, vol.247 : p.137-142.
- RABILLER-BAUDRY M., GESAN-GUIZIOU G., CAUSSERAND C. (2012). Ed. Le Club Français des Membranes (Février. 2012) Cahier n°5 CFM « le nettoyage des équipements à membrane : une étape clef dans la production durable ».
- RABUNI M., SULAIMAN N.N., AROUA M., CHEE C.Y, HASHIM N.A. (2015). Impact of *in situ* physical and chemical cleaning on PVDF membrane properties and performances. *Chemical Engineering Science*, vol.122 : p 426 -435.

- RAVEREAU J., FABRE A., BREHANT A., BONNARD R., SOLLOGOUB C., VERDU J. (2016). Ageing of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes in sodium hypochlorite solutions. *Journal of Membrane Science*, vol.505 : p.174-184.
- REGULA C., CARRETIER E., WYART Y., SERGENT M., GÉSAN-GUIZIOU G., FERRY D., VINCENT A., BOUDOT D., MOULIN P. (2013). Ageing of ultrafiltration membranes in contact with sodium hypochlorite and commercial oxidant: Experimental designs as a new ageing protocol. *Separation and Purification Technology*, vol.103 : p.119-138.
- REGULA C., CARRETIER E., WYART Y., GÉSAN-GUIZIOU G., VINCENT A., BOUDOT D., MOULIN P. (2014). Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: a review. *Water Research*, vol.56 : p.25-365.
- REIßMANN F.G., SCHULZE E., ALBRECHT V. (2005). Application of a combined UF/RO system for the reuse of filter backwash water from treated swimming pool water. *Desalination*, vol.178 : p.41-49.
- REIßMANN F.G., ALBRECHT V., UHL W. (2005). Investigation the benefits of combined RO and UF treatment of pool water. p 1-8
- REMIGY J.C., DESCLAUX S. (2007). Filtration Membranaire – Présentation des Membranes et Modules. *Techniques de l'Ingénieur J 2* : p.791.
- RICHARDSON S.D., PLEWA M.J., WAGNER E.D. *et al.* (2007). Occurrence, genotoxicity and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water : a review and roadmap for research. *Mutation Research*, vol.636 : p.178-242.
- RICHARDSON S.D., DeMARINI D.M., KOGEVINAS M., FERNANDEZ P., MARCO E., LOURENCETTI C., BALLESTE C., HEEDERICK D., MELIEFSTE K., McKAGUE A.B., MARCOS R., FONT-RIBERA L., GRIMALT J.O., VILLANUEVA C.M. (2010). What's in the Pool? A Comprehensive Identification of Disinfection By-products and Assessment of Mutagenicity of Chlorinated and Brominated Swimming Pool Water. *Environmental Health Perspectives*, vol. 118: p. 1523–1530. doi:10.1289/ehp.1001965
- RICHARDSON S. D. et KIMURA S. Y. (2016) *Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues*. *Analytical Chemistry*, vol. 88 (1) : p. 546-582. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b04493.
- RIGHI E., FANTUZZI G., PREDIERI G., AGGAZZOTTI G. (2014) Bromate, chlorite, chlorate, haloacetic acids, and trihalomethanes in indoor swimming pool waters in Italy. *Microchemical Journal*, vol. 133 : p.23-29. doi: 10.1016/j.microc.2013.11.007.
- ROBINSON S., BERUBE P.R. (2020). Membrane ageing in full-scale water treatment plants, *Water research*, 169 (2020). doi.org/10.1016/j.watres.2019.115212.
- ROSE J.B., SUN G.S., GERBA C.P., SINCLAIR N.A. (1991). Microbial Quality and Persistence of Enteric Pathogens in Graywater from Various Household Sources. *Water Research*, vol.25 : p.37-42.
- ROSENBLATT D. H., HULL L.A., DE LUCA D.C., DAVIS G.T., WEGLEIN R.C., WILLIAMS H.K.R. (1967). Oxidations of amines. II. Substituent effects in chlorine dioxide oxidations. *Journal of the American Chemical Society*, vol.89 (5) : p.1158-1163.
- ROUAIX S., CAUSSERAND C. et AIMAR P. (2006). Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties. *Journal of membrane science*, vol. 277: p.137-147. doi:10.1016/j.memsci.2005.10.040.
- SÁ C.S.A., BOAVENTURA R.A.R. et PEREIRA I.B. (2012) Analysis of haloacetic acids in water and air (aerosols) from indoor swimming pools using HSPME/GC/ECD, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(2) : p 176-183, DOI: 10.1080/10934529.2012.640246.
- SCHMALZ C., FRIMMEL F.H., ZWIENER C. (2011). Trichloramine in swimming pools – Formation and mass transfer. *Water Research*, vol.45 (8) : p.2681-2690.
- SCHURTER L.M., BACHELOR P.P., MARGERUM D.W. (1995). Nonmetal redox kinetics - monochloramine, dichloramine, and trichloramine reactions with cyanide ion. *Environmental Science & Technology*, vol.29 (4) : p.1127-1134.
- SHEMER H., SEMIA R. (2011). Impact of halogen-based disinfectants in seawater on polyamide RO membranes. *Desalination*, vol. 273 : p.179-183.
- SHEN R., ANDREWS S.A. (2011). Demonstration of 20 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) as nitrosamine precursors during chloramine disinfection. *Water Research*, vol.45 (2) : p.944–952.
- SIMARD S., TARDIF R., RODRIGUEZ M.J. (2013). Variability of chlorination by-product occurrence in water of indoor and outdoor swimming pools. *Water Research*, vol. 47(5) : p.1763-1772.

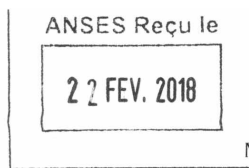
- SIMON A., NGHIEM L. D., LE-CLECH P., KHAN S. J, DREWES J. E. (2009). Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes. *Journal of Membrane Science*, vol. 340 (1–2): p.16-25.
- SINGH R. (1994). Polyamide polymer solution behavior under chlorination conditions. *Journal of Membrane Science*, vol. 88: p.285-287.
- SKIBINSKI B. (2017). Swimming pool water treatment with conventional and alternative water treatment technologies. (thèse de doctorat). Dresde : Université technique de Dresde : p.187.
- SKIBINSKI B., MÜLLER P., UHL W. (2016). Rejection of submicron sized particles from swimming pool water by a monolithic SiC microfiltration membrane: Relevance of steric and electrostatic interactions. *Journal of Membrane Science*, vol. 489 : p.92-104.
- SMITH B.G., DUFOUR A.P. (1994). Effects of swimmers on the microbiological quality of recreational waters: a simulation study, in: annual meeting of the american society for microbiology american society for microbiology. Washington, DC, vol.406.
- SOBEK A., BEJGARN S., RUDEN C., MOLANDER L., BREITHOLTZ M. (2013). In the shadow of cosmetic directive-inconsistencies in UE environmental hazard classification requirement for UV filters. *Science of the total environment*, vol. 461-462 : p.706-711.
- SOLTERMANN F., WIDLER T., CANONICA S., VON GUNTEN U. (2015). Trichloramine reactions with nitrogenous and carbonaceous compounds: Kinetics, products and chloroform formation. *Water Research*, vol. 71(15) : p.318-329.
- SOLTERMANN F., WIDLER T., CANONICA S., VON GUNTEN U. (2014). Photolysis of inorganic chloramines and efficiency of trichloramine abatement by UV treatment of swimming pool water. *Water research*, vol. 56 : p.280-291.
- STAFF A. (2011). Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water (M53). American Water Works Association.
- STATES S., TOMKO R., SCHEURING M., CASSON L. Enhanced coagulation and removal of *Cryptosporidium*. *Journal of the American Water Works Association*, vol. 94 (11): p. 67–77.
- STOLP H. (1996). Chapter IV : The natural environments of microorganisms in “Microbial Ecology: Organisms, habitats, activities”, pp 132-136, Edited by the Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, 284 pp.
- STRUGHOLTZ S., SUNDARAMOORTHY K., PANGLISCH S., LERCH A., BRUGGER A., GIMBEL R. (2005). Evaluation of the performance of different chemicals for cleaning capillary membranes. *Desalination*, vol. 179(1e3) : p.191-202.
- SUCHECKA, T., BIERNACKA E., PIATKIEWICZ W. (2003). Microorganism Retention on Microfiltration Membranes. *Filtration & Separation*, vol. 40: p.50–55.
- SUPPES L.M., HUANG C.H., LEE W.N., BROCKMAN K.J. (2017). Sources of pharmaceuticals and personal care products in swimming pools. *Journal of water and health*, vol.15(5): p.829-833. <https://doi.org/10.2166/wh.2017.004>.
- SYED Z. ABDULLAH, BÉRUBÉ P. R.. (2018). Filtration and cleaning performances of PVDF membranes aged with exposure to sodium hypochlorite. [Separation and Purification Technology](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.004), vol. 195 : p.253-259. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.004>.
- TARDIF R., CARSON M.L., GINEVAN M.E. (2006) Updated weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects and exposure to disinfection by-products. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. vol. 45: p. 185-205. doi:10.1016/j.yrtph.2006.03.001
- TARDIF R., CATTO C., HADDAD S., SIMARD S., RODRIGUEZ M. (2016). Assessment of air and water contamination by disinfection by-products at 41 indoor swimming pools. *Environmental Research*, vol. 148: p. 411-420.
- TEO T.L.L, COLEMAN H.M., KHAN S.J. (2015). Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control. *Environment International*, vol.76 : p.16-31.
- TEO T.L.L, COLEMAN H.M., KHAN S.J. (2016). Presence and select determinants of organophosphate flame retardants in public swimming pools. *Science of the Total Environment*, vol. 569–570 : p.469–475.
- TERASAKI M., MAKINO M., TATARAZAKO N. (2009). Acute Toxicity of Parabens and Their Chlorinated By-Products with *Daphnia Magna* and *Vibrio Fischeri* Bioassays. *Journal of Applied Toxicology*, vol. 29(3) : p. 242-247. <https://doi.org/10.1002/jat.1402>.

- TERNES T., JOSS A., SIEGRIST H. (2004). Scrutinizing Pharmaceuticals and personal care products in Wastewater Treatment. *Environmental science et technology*, vol. 38(20) : p. 392-399.
- THOMINETTE F., FARNAULT O., GAUDICHET-MAURIN E., MACHINAL C., SCHROTTER J.C. (2006). Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes in hypochlorite treatment. *Desalination*, vol. 200 : p.7-8. Presented at EUROMEMBRANE 2006, 24–28 September 2006, Giardini Naxos, Italy.
- TOUFFET A., BARON J., WELTE B., JOYEUX M., TEYCHENE B., GALLARD H. (2015). Impact of pretreatment conditions and chemical ageing on ultrafiltration membrane performances. Diagnostic of a coagulation/adsorption/filtration process. *Journal of Membrane Science*, vol.489 : p.284-291.
- TSAMBA L. (2018) Modélisation prédictive de la formation de sous-produits de chloration dans des ambiances confinées Applications aux piscines couvertes. Thèse d'université. Ecole nationale supérieure de chimie de Rennes. Université Bretagne Loire
- TSEHAYE M.T., VELIZAROV S., VAN DER BRUGGEN B. (2018a). Stability of polyethersulfone membranes to oxidative agents: a review. *Polymer degradation and stability*, vol.157 : p.15-33.
- TSEHAYE M.T., WANG J., ZHU J., VELIZAROV S., VAN DER BRUGGEN B. (2018b). Development and characterization of polyethersulfone-based nanofiltration membrane with stability to hydrogen peroxide *journal of membrane science*, vol 550 : p.462-469 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.022>
- TUAZON E.C., CARTER W.P.L., ATKINSON R., WINER A.M., PITTS J. N. (1984). Atmospheric reactions of *N*-nitrosodimethylamine and dimethylnitramine. *Environmental Science and Technology*, vol. 18 : p.49–54.
- van SMEDEN J., JANSSENS M., GOORIS G.S., BOUWSTRA J.A. (2014) The important rôle of stratum corneum lipids for the cutaneous barrier function, *Biochimica et Biophysica Acta - Molecular and Cell Biology of Lipids*, vol.1841 : p.295-313.
- van VOORTHUIZEN E.M., ASHBOLT N.J., SCHAFFER A.J. (2001). Role of hydrophobic and electrostatic interactions for initial enteric virus retention by MF membranes. *Journal of Membrane Science*, vol. 194: p.69-79.
- VERBEKE R., GOMEZ V., VANKELECOM I.F.J. (2017) Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes, *Progress in Polymer Science*, vol. 72 : p.1-15.
- VILLANUEVA C.M., CANTOR K.P., GRIMALT J.O., MALATS N., SILVERMAN D., TARDON A., GARCIA-CLOSAS R., SERRA C., CARRATO A., CASTANO-VINYALS G. (2007). Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools. *American Journal of Epidemiology*.vol. 165 (2) : p. 148–156.
- VILLANUEVA C.M., FONT-RIBERA L. (2012). Health impact of disinfection by-products in swimming pools. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*, vol. 48(4) : p.387-396.
- VILLANUEVA C.M., CORDIER S., FONT-RIBERA L., SALAS L.A., LEVALLOIS P. (2015) Overview of Disinfection By-products and Associated Health Effects. *Current Environmental Health Reports*, vol. 2: p. 107–115. doi:10.1007/s40572-014-0032-x
- WAGNER E. D., PLEWA M. J. (2017) CHO Cell Cytotoxicity and Genotoxicity Analyses of Disinfection By-Products: An Updated Review. *Journal of Environmental Sciences, water treatment and disinfection by-products*, vol. 58 : P 64-76. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.04.021>
- WALSE S.S., MITCH W.A. (2008). Nitrosamine carcinogens also swim in chlorinated pools, *Environmental Science and Technology*, vol. 38 (42) : p.1032-1037.
- WANG Y., WANG T., SU Y., PENG F., WU H., JIANG Z. (2005). Remarkable reduction of irreversible fouling and improvement of permeation properties of polyethersulfone ultrafiltration membrane by blending with Pluronic F127, *Langmuir* 21.25 : p.11856-11862.
- WANG P., WANG Z., WU Z., ZHOU Q., YANG D. (2010). Effect of hypochlorite cleaning on the physicochemical characteristics of polyvinylidene fluoride membranes. *Chemical Engineering Journal*, vol.162 : p.1050-1056. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.019>.
- WANG W., QIAN Y., BOYD J.M., WU M., HRUDEY S.E., LI X.F. (2013). Halobenzoquinones in Swimming Pool Waters and Their Formation from Personal Care Products. *Environmental Science & Technology*, vol.47 : p.3275–3282. <https://doi.org/10.1021/es304938x>
- WANG J.J., LIU X., NG T.W., XIA J.W., CHOW A.T., WONG P.K. (2013). Disinfection byproduct formation from chlorination of pure bacterial cells and pipeline biofilms. *Water Research*, vol. 47 : p. 2701-2709.
- WANG X., MI G.L., ZHANG X., YANG H., XIE Y. (2014). Haloacetic acids in swimming pool and spa water in the United States and China. *Front. Journal of Environmental Science and Engineering*, vol. 8: p. 820–824. doi:10.1007/s11783-014-0712-7

- WEAVER W.A., LI J., WEN Y., JOHNSTON J., BLATCHLEY M.R., BLATCHLEY III E.R. (2009). Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools. *Water Research*, vol. 43 (13) : p. 3308–3318.
- WENG S.C., BLATCHLEY III E.R. (2011). Disinfection by-product dynamics in a chlorinated, indoor swimming pool under conditions of heavy use : national swimming competition, *Water Research*, vol. 45 (16) : p. 5241-5248.
- WENG S.C., SUN P., BEN W., HUANG C.H., LEE L.T., BLATCHLEY III E.R. (2014). The Presence of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Swimming Pools. *Environmental Science & Technology*, vol.1 : p.495–498. <https://doi.org/10.1021/ez5003133>
- WENG S.C., BLATCHLEY III E.R. (2011). Disinfection by-product dynamics in a chlorinated, indoor swimming pool under conditions of heavy use : national swimming competition, *Water Res.*; 45 (16) : 5241-5248.
- WESTERLUND J., GRAFF P., BRYNGELSSON I.L., WESTBERG H., ERIKSSON K., LÖFSTEDT H. (2015) Occupational Exposure to Trichloramine and Trihalomethanes in Swedish Indoor Swimming Pools: Evaluation of Personal and Stationary Monitoring. *Annals of Occupational Hygiene* Vol. 59(8): p. 1074–1084. doi : 10.1093/annhyg/mev045
- WESTERLUND J., BRYNGELSSON I.L., LÖFSTEDT H., ERIKSSON K., WESTBERG H., GRAFF P. (2019) Occupational exposure to trichloramine and trihalomethanes: adverse health effects among personnel in habilitation and rehabilitation swimming pools. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 16(1) : p. 78-88.
- WIENK I.M., MEULEMAN E.E.B., BORNEMAN Z., BOOMGAARD T., SMOLDERS C.A. (1995). Chemical treatment of membranes of a polymer blend: Mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone). *Journal of Polymer Science*, vol.33 : p.49-54.
- WOOD M., SIMMONDS L., MacADAM J., HASSARD F., JARVIS P., CHALMERS R.M. (2019) Role of filtration in managing the risk from *Cryptosporidium* in commercial swimming pools – a review. *Journal of water and Health*, vol.17(3) : p.357-369.
- WYCZARSKA-KOKOT J., LEMPART A. (2019) The influence of the filtration bed type in the pool water treatment system on washings quality. *Ecological Chemistry and Engineering*, vol. 26(3) : p.535-545 doi: 10.1515/eces-2019-0039
- WU H., LONG K., LU D., MO Y., YANG Q., WE X. (2019) Occurrence and formation of halobenzoquinones in indoor and outdoor swimming pool waters of Nanning City, Southwest China. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26(30): p.31537-31545. <https://link-springer-com.lama.univ-amu.fr/journal/11356>
- XU X., MARIANO T.M., LASKIN J.D., WEISEL C.P. (2002) Percutaneous Absorption of Trihalomethanes, Haloacetic Acids, and Haloketones. *Toxicology and Applied Pharmacology*. Vol. 184(1) : p.19-26.
- YADAV K., MORISON K.R. (2010). Effects of hypochlorite exposure on flux through pes uf membranes. *Food and Bioproducts Processing*, vol.88 : p.419-424.
- YADAV K., MORISON K., STAIGER M.P. (2009). Effects of hypochlorite treatment on the surface morphology and mechanical properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Polymer Degradation and Stability*, vol.94 : p.1955–1961. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.027>
- YANG Y., KOMAKI Y., KIMURA S.Y., HU H., WAGNER E.D., MARINAS B.J., PLEWA M.J. (2014) Toxic Impact of Bromide and Iodide on Drinking Water Disinfected with Chlorine or Chloramines. *Environmental Science and Technology*, vol. 48: p. 12362–12369.
- YANG L., SCHMALZ C., ZHOU J., ZWIENER C., CHANG V.W.C., GE L., WAN M.P. (2016) An insight of disinfection by-product (DBP) formation by alternative disinfectants for swimming pool disinfection under tropical conditions. *Water Research*, vol. 101 : p. 535–546.
- YANG P., KONG D., JIA Y., LUA J., YINA X., ZHOUA Q. (2018) Chlorination and chloramination of benzophenone-3 and benzophenone-4 UV filters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 163: p. 528-535.
- YEH R.Y.L., FARRE M.J., STALTER D., TANG J.Y.M., MOLENDIJK J., ESCHER B.I. (2014) Bioanalytical and chemical evaluation of disinfection by-products in swimming pool water. *Water Research*, vol. 59: p. 172–184. doi:10.1016/j.watres.2014.04.002
- YIIN B.S., MARGERUM D.W (1990a). Non metal redox kinetics - reactions of trichloramine with ammonia and with dichloramine. *Inorganic Chemistry*, vol. 29(11) : p.2135-2141.
- YIIN B.S., MARGERUM D.W (1990b). Non metal redox kinetics: reactions of sulfite with dichloramines and trichloramine. *Inorganic Chemistry*, vol.29(10) : p.1942-1948.

- ZHANG Y., WANG J., GAO F., CHEN Y., ZHANG H. (2017). A comparison study: The different impacts of sodium hypochlorite on PVDF and PSF ultrafiltration (UF) membranes. *Water Research*, vol.109 : p.227-236. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.022>
- YONG-JI ZHANG, LING-LING ZHOU, GUO ZENG, ZHENG-GUO SONG, GUI-BAI LI (2010) Factors affecting the formation of trihalomethanes in the presence of bromide during chloramination. *Journal of Zhejiang université science A (applied physics & engineering)*, vol. 11 (8) : p.606-612.
- ZAMPINI, Tube sheet for permeator, US patent 4, 323, 453, 1982.
- ZHANG Y.J., ZHOU L.L., ZENG G. *et al.* (2010). Factors affecting the formation of trihalomethanes in the presence of bromide during chloramination. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A-Applied Physics & Engineering*, vol. 11 (8) :p. 606-612.
- ZEMAN L.J., ZYDNEYN A.L. (1996). *Microfiltration and Ultrafiltration - Principles and Applications*, Marcel Dekker, New York.
- ZHAO W., SU Y., LI C., SHI Q., NING X., JIANG Z. (2008). Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent, *Journal of Membrane Science*, vol.318 : p.405-412.
- ZONDERVAN E., ZWIJNENBURG A., ROFFEL B. (2007). Statistical Analysis of Data from Accelerated Ageing Tests of PES UF Membranes. *Journal of Membrane Science*, vol.300 : p.111-116
- ZHOU Z., HUANG G., XIONG Y., ZHOU M., ZHANG S., TANG C.Y., MENG F. (2017). Unveiling the susceptibility of functional groups of poly(ether sulfone)/polyvinylpyrrolidone membranes to NaOCl: a two-dimensional correlation spectroscopic study. *Environmental Science & Technology*, vol.51 : p.14342-14351.
- ZWIENER C., RICHARDSON S.D., DEMARINI D.M., GRUMMT T., GLAUNER T., FRIMMEL F.H. (2007). Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. *Environmental Science & Technology*, vol. 41(2): p. 363–372

ANNEXES

Annexe 1- Lettre de saisine

2018 -SA- 0034

MINISTÈRE DES SOLIDARITÉS ET DE LA SANTÉ

DIRECTION GÉNÉRALE DE LA SANTÉ
SD/Prévention des risques liés à l'environnement
et à l'alimentation
Bureau Qualité des eaux
DGS/EA4 – N° 52
Marie Guichard
☎ : 01.40.56.57.35
marie.guichard@sante.gouv.fr
N° D-18-004574

Paris, le 20 FEV. 2018

Le Directeur général de la santé

à

Monsieur le Directeur général de
l'Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et
du travail - Direction de l'Évaluation
des Risques (D.E.R.) - UERE
14 Rue Pierre et Marie Curie
94701 MAISONS-ALFORT CEDEX

OBJET : Demande d'avis sur les procédés de filtration membranaire des eaux de piscine.

N/REF. : DGS EA4 N°170022 (*numéro de dossier à rappeler dans toute correspondance*)

La réglementation relative à la sécurité sanitaire des eaux de piscine prévoit diverses dispositions techniques, dont celles portant sur les produits et procédés de traitement qui permettent de satisfaire les normes sanitaires.

Ainsi, il existe actuellement des dispositions techniques sur la filtration, étape clef dans la filière de traitement des eaux de piscine. Toutefois, les procédés de filtration membranaire ne sont pas explicitement mentionnés dans la réglementation en vigueur mais ils peuvent présenter des caractéristiques intéressantes pour le traitement des eaux de piscine.

Dans ce contexte et à la suite d'une sollicitation d'un industriel concernant un procédé de filtration membranaire, je sollicite votre avis afin de réaliser un recensement de l'existant des différents procédés membranaires susceptibles d'exister et d'être utilisés à des fins de filtration des eaux de piscine, dont l'origine de l'eau est diverse (réseau de distribution d'eau destinée à la consommation humaine, eau de mer, eau minérale naturelle, etc.) et d'évaluer leur efficacité, leur innocuité et leurs conditions de mise en œuvre. Ce travail aboutira à l'élaboration de recommandations sanitaires.

S'il n'est pas envisagé de définir un dispositif réglementaire d'évaluation des procédés de filtration membranaire au cas par cas, certains critères à respecter en termes d'exigences sanitaires, s'ils s'avèrent indispensables, pourraient néanmoins être intégrés à terme, dans la réglementation.

Le dossier est enregistré par mes services sous les références DGS EA4 N° 170022 et intitulé comme suit :

DEMANDE D'AVIS SUR LES PROCÉDES DE FILTRATION MEMBRANAIRE DES EAUX DE PISCINES.

Afin que le périmètre de votre expertise soit en cohérence avec les travaux menés par mes services, je souhaite qu'un échange technique puisse être organisé entre nos services dès que les grandes lignes du livrable auront été définies par vos soins.

Je vous remercie de bien vouloir me transmettre votre avis d'ici mi-2019.

Mes services se tiennent à votre disposition pour toute question complémentaire.

Le Directeur Général de la Santé,

Professeur Jérôme SALOMON

Page 2 sur 2

14, AVENUE DUQUESNE – 75350 PARIS 07 SP
TÉLÉPHONE : 01 40 56 60 00

Annexe 2- Niveaux de concentration en filtres UV organiques retrouvés dans les piscines en Europe

(d'après Manasfi *et al.*, 2017a et Manasfi *et al.*, 2017b)

Concentrations en filtres UV organiques (ng.L⁻¹)

Pays	Type d'activité	OXY (BP3)	AVO	ODPABA	4-MBC	OMC	OC	PBS
Grèce	Natation	2400–3300		2100				
Grèce	Natation	4,2				6,9 4,5		
	Jeux d'eau	5,7				5,4 3		
France	Natation (eau de mer)	180				2400	877	
	Piscine enfant (eau de mer)	-	2510	-		2100	109,6	
Allemagne	Natation	-	1510	-		1800	7000	0,7
	Piscine enfant	-		-		2700	11000	2
	Bain bébés nageurs	1200				7000	25000	16
Slovénie	Natation	400		17	330		15	
Italie	Natation (eau de mer)	25–216				53–86		
République tchèque	Natation (extérieure)	26–620						240–13000
Espagne	Natation	<LOD–2326			43–4035	107–1462	1421–25967	
Espagne	Natation (intérieure)	<0.1–4.87		<0.1	<0.4–5.6			
	Natation (extérieure)	<0.1–15,17		<0.1–2.0	<0.4–35.9			
	Piscine enfant (intérieure)	<0.1–1,77		<0.1	8.6–12.1			
	Piscine enfant (extérieure)	<0.1–1,97		<0.1	8.1–45.4			
	Spa	<0.1–1,07		<0.1	<0.4–69.3			

OXY = Oxybenzone, ou benzophénone-3, ou 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone

AVO = Avobenzone

ODPABA = Acide octyl-diméthyl-p-aminobenzoïque

4-MBC = 4-méthylbenzylidène camphre

OMC = Octyl-4-méthoxy-cinnamate

OC = octocrylène

PBS = parabènes

Annexe 3- Concentration en sous-produits de désinfection dans les eaux de piscine

Tableau 3-A: Concentration en chloramines retrouvées dans les piscines

Pays	Air (µg.m ⁻³)	Eau (µg.L ⁻¹)			bassin	Références
		NCl ₃	NHCl ₂	NH ₂ Cl		
France	20-1260		5-1700*		intérieur	Anses, 2010; Bessonneau <i>et al.</i> , 2011
Suisse	38-520				intérieur	Parrat <i>et al.</i> , 2012
Québec	300-510	102-568	38-206	171-948	intérieur	Simard <i>et al.</i> , 2013; Lévesque <i>et al.</i> , 2015
	-	2,6-280	1,3-137	4-430	extérieur	Simard <i>et al.</i> , 2013
	80-350	<LOD-593	<LOD-593	<LOD-450	intérieur	Catto <i>et al.</i> , 2012
USA	-	<LOD-377	<LOD-147	<LOD-1180	intérieur	Weaver <i>et al.</i> , 2009
		100-800**	80-180	180-320	intérieur	Weng <i>et al.</i> , 2011
Taiwan	17-150	100-1650*			intérieur	Chu <i>et al.</i> , 2013
Suède	1-640				intérieur	Westerlund <i>et al.</i> , 2015
Italie	200-1020				intérieur	Fantuzzi <i>et al.</i> , 2013
Espagne	170-430	<LOD-377	<LOD-650	100-640	intérieur	Richardson <i>et al.</i> , 2010
	248-858	<LOD-1600	<LOD-700	<LOD-700	intérieur	Font-Ribera <i>et al.</i> , 2016

* ces valeurs représentent la somme des chloramines inorganiques déterminée par la méthode DPD

** ces valeurs élevées peuvent s'expliquer du fait de l'échantillonnage réalisé durant une période de compétition de natation

<LOD : inférieur à la limite de détection

Tableau 3-B : Concentration en trihalométhanes retrouvées dans les piscines

	Pays	Effectif n	Eau (µg.L ⁻¹)				Air (µg.m ⁻³)				références
			CHCCl ₃	CHCl ₂ Br	ChClBr ₂	ChBr ₃	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	ChClBr ₃	ChBr ₃	
Désinfectants chlorés	Italie	5	6,1-68,4	2-5,3	0,4-5,4	<LOD	19-58,6	2,9-13	0,3-6	<LOD-0,8	Fantuzzi <i>et al.</i> , 2001
		1	8,5-20	9,4-25	6,7-23	3,1-16	18-61	8,2-23	6,4-22	5,9-22	Lourencetti <i>et al.</i> , 2012
		24	2,5-122	1,4-18,3	0,2-11,7	<LOD-3,6					Righi <i>et al.</i> , 2014
	Corée	30	<LOD-45,8	<LOD-7	<LOD	<LOD	-				Lee <i>et al.</i> , 2010
	Espagne	1	24-61,6	3,8-12,9	0,9-4,7	0,2-1,9	-				Font-Ribera <i>et al.</i> , 2016
		16	22,3-217	3,6-25,2	0,4-5,3	0,2-2,8	-				Font-Ribera <i>et al.</i> , 2010
		12	8,4-20,8	9,3-26,8	6,5-22,6	3-16,5	11,9-61,6	7,5-23,4	6,1-26,2	4,4-22,6	Richardson <i>et al.</i> , 2010
	USA	11	<LOD-173	<LOD-150	<LOD-54	<LOD-67,9	-				Weaver <i>et al.</i> , 2009
Canada	41	6,7-126,5	<LOD-30,1	<LOD-51,3	<LOD-45,6	20,3-320,4	1,3-154,6-	<LD-204,8	<LOD-102,8	Tardif <i>et al.</i> , 2016	

		15	12,9-215	<LOD-23,9	<LOD-27,1	<LOD-19,2	-				Simard <i>et al.</i> , 2013
Désinfectants bromés ou eaux chlorées riches en bromures	France	8	0,03-0,3	0,05-1,1	13,6-63,6	28-930	-				Parinet <i>et al.</i> , 2012
		3	<LOD	<LOD	1,6-3,9	48,9-62,5					Manasfi <i>et al.</i> , 2016
		3	<LOD	<LOD	2,1-5,5	49,7-101,3	<LOD	<LOD	3,6-20,7	21,7-240,1	Manasfi <i>et al.</i> , 2017b
	Italie	1	0,08-0,29	0,23-0,6	2,1-2,6	52-61	1,8-6,9	1,9-4,2	6,4-8,7	55-92	Lourencetti <i>et al.</i> , 2012
	Espagne	4	0,5-2	0,3-0,5	1,2-5,1	78,6-146,6					Font-Ribera <i>et al.</i> , 2010
		7	0,08-0,3	0,22-0,43	2,1-2,5	52-64	1,7-4,8	1,7-2,8	6,0-7,7	53-77	Marco <i>et al.</i> , 2015

n = nombre de piscines analysées ; - : non déterminé; <LOD : en-dessous de la limite de détection

Tableau 3-C: Teneurs en acides haloacétiques retrouvées dans les eaux de piscines

Nature de l'eau	Pays	n	DCAA		TCAA			References
Eau du réseau	Corée	30	14.1-246		19.7-636			Lee <i>et al.</i> , 2010
	Suède	4	0.9-240		17.1-94.7			Berg <i>et al.</i> , 2000
	USA	25	67-166		93-136			Cardador <i>et al.</i> , 2010
	France	8	12-247		16-461			Anses, 2013; Manasfi <i>et al.</i> , 2016
	Canada	41	27.4-500		24.1-249.6			Tardif <i>et al.</i> , 2016
	Italie	24	<LOD-291		<LOD-403			Righi <i>et al.</i> , 2014
	Espagne	30	15.4-51.7		39.2-83.4			Font-Ribera <i>et al.</i> , 2016
	Australie	11	230-2400		110-2600			Yeh <i>et al.</i> , 2014
			BCAA	DBAA	BDCAA	CDBAA	TBAA	
Désinfectant bromé	USA	6	<LOD-294	90.5-1795	6.3-117	2.5-13.5	26.2-175	Daiber <i>et al.</i> , 2016
Eau de mer	France	10	3.5-216.1	11.3-1088	1.1-20.2	4-427.6	39-53.2	Parinet <i>et al.</i> , 2012; Manasfi <i>et al.</i> , 2016

<LOD : sous la limite de détection
DCAA : dichloroacetic acid; TCAA : trichloroacetic acid; BCAA : bromochloroacetic acid; BDCAA : bromodichloroacetic acid;
CDBAA : Chlorodibromoacetic acid; TBAA : Tribromoacetic acid
Toutes les concentrations sont exprimées en µg L⁻¹

• Haloacétonitriles

Tableau 4-D : Teneurs en haloacétonitriles retrouvées dans les eaux de piscine

Eaux du réseau	Corée	30	0.5-12.2	<LOD-1.9	<LOD-0.9	Lee <i>et al.</i> , 2010
	France	11	2.8-74.6	0.8-6.4	0.2-0.6	Cimetiere <i>et al.</i> , 2014; Manasfi <i>et al.</i> , 2016
	Canada	41	2.3-22.4	0.28-29.4	<LOD-30.8	Tardif <i>et al.</i> , 2016
	USA	14	<LOD-160	<LOD-24.8	<LOD-15.8	Daiber <i>et al.</i> , 2016
	Espagne	30	3.8-12.2	1.8-4.7	1.1-3.6	Font-Ribera <i>et al.</i> , 2016
Désinfectants bromés ou eaux riches en bromures	USA	6	<LOD	<LOD-1.8	35.3-219	Daiber <i>et al.</i> , 2016
	France	3	<LOD	0.9-1.0	13.1-27.6	Manasfi <i>et al.</i> , 2016

<LOD : sous la limite de détection
DCAN : dichloroacetonitrile; BCAN : bromochloroacetonitrile; DBAN : dibromoacetonitrile
Toutes les concentrations sont exprimées en µg L⁻¹

Annexe 4- Chimie du chlore et des chloramines.

A. Break point et formation des chloramines

L'ammonium (NH_3) est le composé dont la réactivité avec le chlore a été la plus étudiée. Il est rapidement oxydé en monochloramine par HOCl. Puis en d'excès de chlore, elle peut être elle-même oxydée en dichloramine, puis en trichloramine. Ces réactions sont traduites par la courbe dite de « breakpoint » (figure 3) qui décrit la formation des chloramines en fonction du chlore ajouté pour une eau contenant de l'azote ammoniacal.

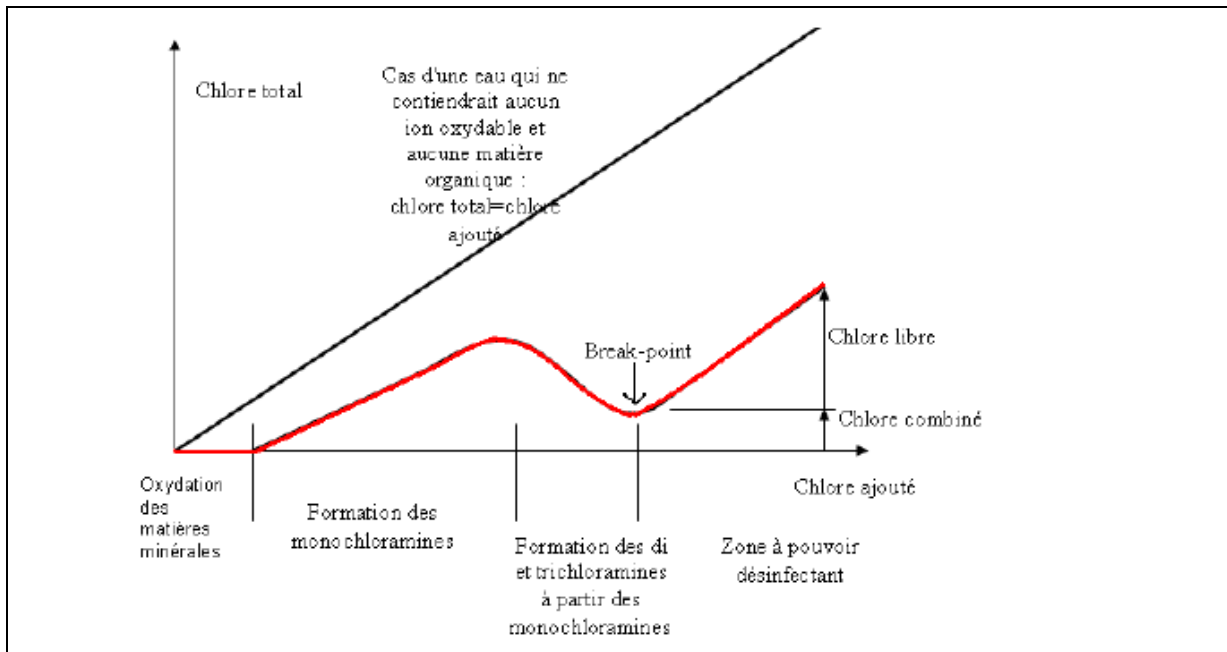


Figure 15 : Évolution des différentes formes du chlore en présence ou non d'azote ammoniacal.

La courbe du « break-point » fait apparaître différentes zones en fonction d'une quantité croissante de chlore ajouté dans l'eau :

- Oxydation des composés minéraux : les composés fortement réducteurs présents dans l'eau (nitrites, sulfure, fer ferreux, etc.) vont immédiatement consommer une partie du chlore et le rendre indisponible pour la désinfection.
- Formation puis destruction des chloramines : le chlore s'associe aussi aux composés azotés organiques et minéraux apportés par les baigneurs (ammonium, urée, créatine, acides aminés, etc.). Les chloramines peuvent également être dégradées, par hydrolyse ou par dismutation pour redonner HOCl, ainsi que des produits qui ne sont pas encore tous identifiés, comme le montre le modèle de Jafvert et Valentine (Jafvert et Valentine, 1992) présenté sur la figure 4.

Il convient de souligner que la chloration de composés organoazotés présentant une fonction amine (acides aminés par exemple) suivra un mécanisme analogue à celui présenté pour l'ammoniac et conduira à la formation des chloramines organiques correspondantes. La chloration de la méthyl amine conduit ainsi à la formation de mochloro- et dichlorométhylamine (Poncin *et al.*, 1984). Les chloramines organiques (DCMA par exemple) sont prises en compte lors du dosage du chlore combiné (Cimetiere et De Laat, 2009).

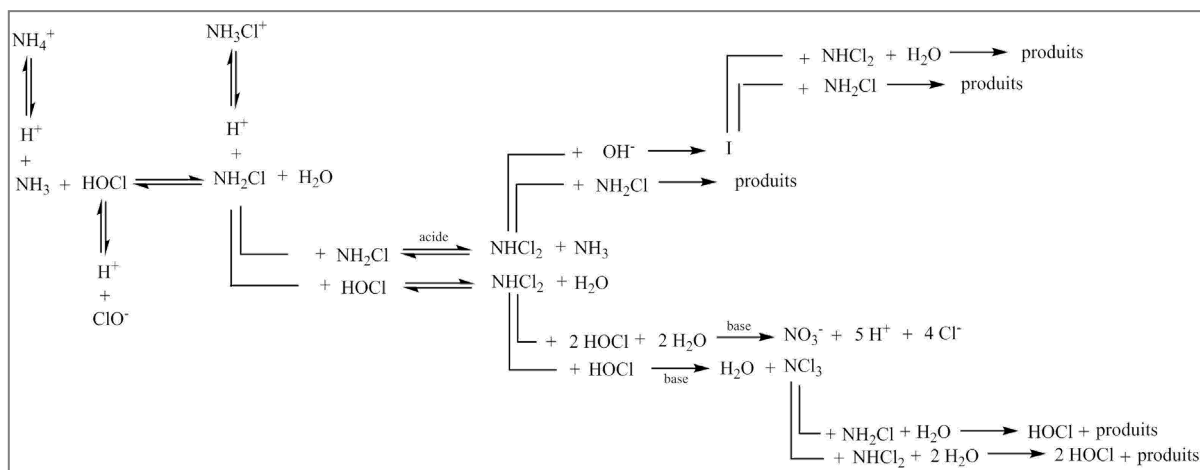


Figure 16 : Modèle de Jafvert et Valentine pour la chloration de l'ammoniaque

Source Jafvert et Valentine 1992

B. Focus sur la trichloramine

La trichloramine (NCl_3) est un sous-produit formé par la réaction du chlore avec de nombreux précurseurs azotés (urée, créatinine, histidine, acide urique, etc.) notamment introduits par les baigneurs (Schmalz *et al.*, 2011). Si la trichloramine est souvent citée pour son caractère irritant, son rôle oxydant est cependant nettement moins discuté dans la littérature scientifique. La trichloramine possède un pouvoir oxydant similaire à celui du chlore et elle pourrait réagir avec les matériaux constituant les membranes de filtration.

De récentes études portant sur les concentrations en trichloramine dans les eaux et air de piscine montrent que les concentrations en NCl_3 dans l'eau sont plus fortement corrélées à la concentration en chlore libre qu'à la concentration en précurseurs donnant lieu à la formation de NCl_3 , ou à la fréquentation des bassins (Chu *et al.*, 2013, Soltermann *et al.*, 2014).

Bien que la réactivité du chlore ait fait l'objet d'un nombre important de publications, très peu d'études traitent des mécanismes réactionnels et cinétiques associées pour la trichloramine. Les principales études antérieures à 2010 portaient sur (i) le mécanisme de décomposition de la trichloramine, (ii) les réactions entre la trichloramine et les autres chloramines inorganiques (NH_2Cl et NHCl_2) et l'ammoniac, ainsi que (iii) les réactions entre NCl_3 et les anions inorganiques (Br^- , CN^- , SO_3^- et I^-) (Kumar *et al.*, 1987; Yiin et Margerum, 1990a et b; Gazda *et al.*, 1995; Schurter *et al.*, 1995).

La réactivité de NCl_3 est fortement dépendante du pH et de la température. Elle est 2 à 4 fois plus importante dans les piscines chauffées (30°C) que dans les piscines - non chauffées (20°C). Une faible température réduit la vitesse de formation de la trichloramine mais limite également sa volatilisation, induisant des concentrations importantes dans l'eau.

La comparaison de la réactivité du chlore (HOCl) et de la trichloramine montrent que les grandes tendances sont les mêmes entre ces deux oxydants (Figure 17). Cependant des exceptions sont constatées en ce qui concerne la réactivité des amines. Soltermann *et al.* (2015) suggèrent l'existence de deux voies réactionnelles (addition de Cl et transfert d'électrons) alors que le chlore agit essentiellement sur l'addition de Cl. Cette double voie réactionnelle explique que certains sous-produits d'oxydation formés par la trichloramine sont communs avec les sous-produits d'oxydations observés par chloration, cependant la trichloramine conduit également à la formation de sous-produits spécifiques, dont la structure n'est pas toujours identifiée.

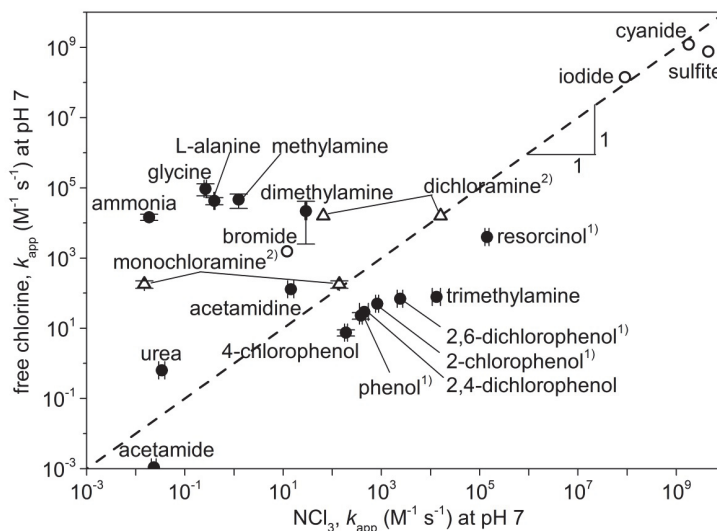


Figure 17 : Comparaison de la réactivité de la trichloramine et du chlore libre vis-à-vis de composés organiques modèles.

Source Solltermann *et al.*, 2015

La trichloramine peut également réagir avec des structures beaucoup moins réactives présents dans l'urine et la sueur, notamment l'acide urique et dans une moindre mesure la créatinine. Ces composés (acide urique, créatinine) réagissent également avec le chlore pour former des intermédiaires chlorés (chloro-urée par exemple) qui présentent une réactivité moindre vis-à-vis de NCl_3 . Ainsi, la présence de chlore libre augmente la stabilité de la trichloramine dans l'eau en limitant la concentration des composés réactifs vis-à-vis de NCl_3 . Ces phénomènes de compétitions permettraient ainsi d'expliquer les corrélations observées par Chu *et al.* (2013) et Soltermann *et al.* (2014) entre la concentration en chlore libre et en trichloramines dans les eaux de piscines.

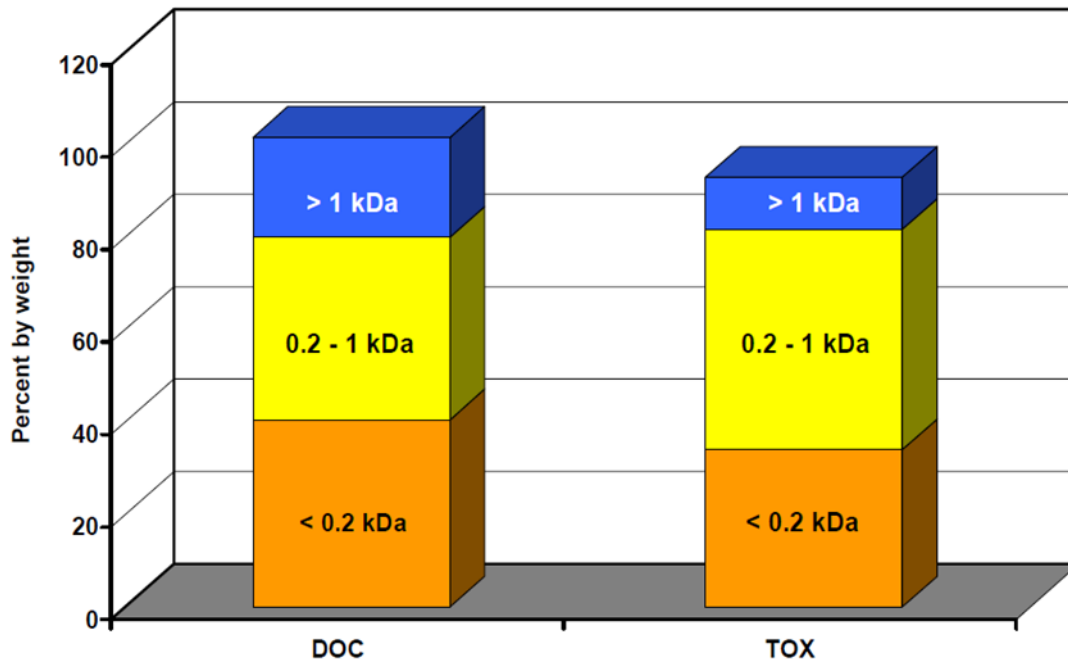
Annexe 5- Nature des sous-produits de désinfection retrouvées dans l'étude menée en Espagne par Richardson *et al.* (2010)

DBP	Sample						
	C1	C2	C3	C4	C5	B1	B2
Haloalkanes							
<i>Chloroform</i> ^a	x	x	x	x	x	x	x
<i>Bromodichloromethane</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>Dibromochloromethane</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>Bromoform</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>Dibromomethane</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>Bromotrichloromethane</i>							
<i>Dibromodichloromethane</i>					x		
<i>1,1,2-Trichloroethane</i>					x		x
Haloacetic acids							
<i>Chloroacetic acid</i>	x		x	x	x		
<i>Bromoacetic acid</i>			x	x	x	x	x
<i>Dichloroacetic acid</i>	x	x	x	x	x		
<i>Bromochloroacetic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>Dibromoacetic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>Trichloroacetic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>Bromodichloroacetic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>Dibromochloroacetic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>Tribromoacetic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
Other haloacids							
<i>3-Bromopropenoic acid</i>	x						
<i>2,2-Dichloropropenoic acid</i>	x	x	x	x	x		
<i>3,3-Dichloropropenoic acid</i>	x	x	x	x	x		
<i>cis-2,3-Bromochloropropenoic acid</i>	x	x	x		x	x	x
<i>trans-2,3-Bromochloropropenoic acid</i>	x	x	x		x	x	x
<i>2,3-Dibromopropenoic acid</i>	x		x		x	x	x
<i>cis-2,3-Dibromopropenoic acid</i>			x	x	x		x
<i>trans-2,3-Dibromopropenoic acid</i>				x	x		x
<i>3,3-Dibromopropenoic acid</i>				x	x	x	x
<i>Trichloropropenoic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>2-Bromo-3,3-dichloropropenoic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>(E)-3-Bromo-2,3-dichloropropenoic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>(Z)-3-Bromo-2,3-dichloropropenoic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>2,2-Dichlorobutanoic acid</i>	x	x	x	x			
<i>cis-Bromobutenoic acid</i>			x	x	x	x	x
<i>trans-Bromobutenoic acid</i>				x		x	x
<i>2,2-Dichlorobutenoic acid</i>					x		
<i>2,3-Dibromobutenoic acid</i>						x	x
<i>2-Chloro-3-methylbutanoic acid</i>	x	x	x	x	x		
<i>Chlorophenylacetic acid</i>			x		x		
<i>3,5-Dibromobenzoic acid</i>							x
<i>Tribromopropenoic acid</i>						x	
Halodiacids							
<i>cis-Bromobutenedioic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>trans-Bromobutenedioic acid</i>			x	x	x	x	x
<i>cis-Dichlorobutenedioic acid</i>			x	x		x	
<i>trans-Dichlorobutenedioic acid</i>			x	x			
<i>cis-Bromochlorobutenedioic acid</i>	x	x	x	x	x		x
<i>trans-Bromochlorobutenedioic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>cis-Dibromobutenedioic acid</i>	x	x	x	x	x	x	x
<i>(E)-2-Chloro-3-methylbutenedioic acid</i>	x		x				
<i>(E)-2-Bromo-3-methylbutenedioic acid</i>							x
Haloaldehydes							
<i>Dichloroacetaldehyde</i>	x	x					
<i>Bromochloroacetaldehyde</i>			x	x	x		
<i>Dibromoacetaldehyde</i>			x	x	x	x	x
<i>Trichloroacetaldehyde (chloral hydrate)</i>	x	x	x	x	x		
<i>Bromodichloroacetaldehyde</i>	x	x	x	x			
<i>Dibromochloroacetaldehyde</i>	x	x	x	x	x		
<i>Tribromoacetaldehyde</i>	x	x	x	x	x		
<i>3-Bromo-4-methoxybenzaldehyde</i>		x	x	x	x	x	x
Halonitriles							
<i>Bromoacetonitrile</i>					x		x
<i>Dichloroacetonitrile</i>		x	x	x	x	x	
<i>Bromochloroacetonitrile</i>		x	x	x	x	x	x
<i>Dibromoacetonitrile</i>		x	x	x	x	x	
<i>Trichloroacetonitrile</i>		x					
Haloketones							
<i>Bromopropanone</i>						x	x
<i>1,1-Dichloropropanone</i>		x	x				
<i>1-Bromo-1-chloropropanone</i>			x			x	
<i>1,1-Dibromopropanone</i>						x	x
<i>1,3-Dibromopropanone</i>						x	x
<i>1,1,1-Trichloropropanone</i>		x	x	x	x	x	
<i>1,1,3-Trichloropropanone</i>		x	x	x	x		
<i>1-Bromo-1,1-dichloropropanone</i>			x	x	x		
<i>1,1,1-Tribromopropanone</i>			x	x	x		
<i>1,1,3,3-Tetrachloropropanone</i>		x	x	x	x	x	
<i>1,1-Dibromo-3,3-dichloropropanone</i>						x	x
<i>Pentachloropropanone</i>						x	x
<i>Dichlorofurandione</i>						x	x
<i>1-Chloro-2-butanone</i>						x	x
<i>1-Bromo-2-butanone</i>			x				x
<i>Tetrachlorohydroquinone</i>			x	x	x		
Halonitromethanes							
<i>Dibromonitromethane</i>			x	x	x	x	x
Haloamides							
<i>Dichloroacetamide</i>		x	x	x			
<i>Bromochloroacetamide</i>		x	x				
<i>Dibromoacetamide</i>		x	x	x	x	x	x
<i>Bromodichloroacetamide</i>		x					
<i>Dibromochloroacetamide</i>		x	x	x			
<i>Tribromoacetamide</i>			x				
Haloalcohols							
<i>2,2,2-Trichloroethanol</i>				x			
<i>1,1,1-Trichloropropanol</i>		x		x	x		
Other halogenated DBPs							
<i>3-Chlorobenzeneacetonitrile</i>				x			
<i>2,6-Dichloro-4-methylphenol</i>				x	x	x	
<i>2-Bromo-4-chlorophenol</i>				x	x	x	
<i>Trichlorophenol</i>		x	x	x	x	x	
<i>Bromodichlorophenol</i>		x	x		x	x	
<i>Tribromophenol</i>		x	x				x
<i>2-Bromo-4-chloro-6-methylphenol</i>			x	x	x	x	
<i>Dibromomethylphenol</i>			x	x			
<i>2,4-Dibromo-1-methoxybenzene</i>						x	x
<i>2,3,4-Trichlorobenzeneamine</i>					x	x	x
<i>Dibromochloroaniline</i>							x
<i>2-Bromo-4-chloroanisole</i>			x	x	x		
<i>3,4,5-Tribromo-1H-pyrazole</i>							x
<i>2,6-Dibromo-4-nitrophenol</i>							x
<i>2,6-Dibromo-4-nitrobenzeneamine</i>							x
Nonhalogenated DBPs/contaminants							
<i>Propionamide</i>		x					
<i>Benzaldehyde</i>		x	x	x	x	x	x
<i>Benzoic acid methyl ester</i>				x			
<i>Benzenacetoneitrile</i>		x					x
<i>Phthalic acid</i>		x		x			
<i>Diethylphthalate</i>		x					
<i>Benzophenone</i>							x

C1 à C5 : piscines chlorées ; B1 et B2 : piscines bromées

Annexe 6- Fractionnement par taille moléculaire des SPD présents en piscine réalisé avec des membranes présentant un seul de coupure de 200 et 1000 Daltons

Source Glauner *et al.*, 2005



Avec DOC : carbone organique dissous ; TOX : teneur en composés organohalogénés totaux

Étude menée dans deux piscines (1 extérieure + 1 intérieure) alimentée par de l'EDCH et traitée au chlore.

La filière de traitement comprenait une coagulation/floculation, suivie d'une filtration sur sable.

Annexe 7- Propriétés physico-chimiques des principaux sous-produits de désinfection identifiés dans les piscines

	Composé	numéro CAS	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Constante de dissociation (pKa)	log K _{ow}	Solubilité dans l'eau (g L ⁻¹ à 25°C)	Tension de vapeur (mm Hg. 25°C)	Constante d'Henry (atm.m ⁻³ /mole, à 24 °C)
Trihalométhanes	Chloroforme	67-66-3	CHCl ₃	119,38	nd	1.97	7.95	197	0.00367
	Chlorodibromométhane	124-48-1	CHClBr ₂		nd	2.16	2.7	5.54	0,000783
	Bromodichlorométhane	75-27-4	CHCl ₂ Br		nd	2	3.03	nd	0.00212
	Bromoforme	75-25-2	CHBr ₃	252,8	nd	2.4	3.1	nd	0.000535
Haloamines	Monochloramine	10599-90-3	NH ₂ Cl		14	nd	4.44.10 ^{-4**}	nd	0.45*** (H)
	Dichloramine	3400-09-7	NHCl ₂		7	nd	1.45.10 ^{-3**}	nd	1.52*** (H)
	Trichloramine	10025-85-1	NCl ₃		nd	nd	0.412**	nd	435*** (H)
Acides haloacétiques	Acide monochloroacétique	79-11-8	ClCH ₂ COOH		2.866	0.22	858	0.065	0.0000000942
	Acide dichloroacétique	79-43-6	Cl ₂ CHCOOH	128,94	1.26	0.92	1000	0.179	0.000000352
	Acide trichloroacétique	76-03-9	Cl ₃ CCOOH		0.512	1.33	44	nd	0.0000000135
	Acide bromoacétique	79-08-3	CH ₂ BrCOOH	138,95	2.89	0,41	93,8	0,119	0,0000000631

	Acide dibromoacétique	631-64-1	CHBr ₂ COOH	217,84	nd	0,7	nd	0,0144	nd
	Acide tribromoacétique	75-96-7	CBr ₃ COOH	296,73					
	Hydrate de bromal	507-42-6	CBr ₃ CH(OH) ₂	298,76					
	Hydrate de chloral	75-87-6	CCl ₃ CH(OH) ₂	165,39	9,66	0,99	30	50	0,0000000291
Haloacétaldehydes	Bromochloroacétaldéhyde	98136-99-3	C ₂ H ₂ BrClO	157,39					
	Dibromoacétaldéhyde	3039-13-2	C ₂ H ₂ Br ₂ O	201,84					
	3-Bromo-4-méthoxybenzaldéhyde		C ₈ H ₇ BrO ₂	215,04					
	Dichloroacétonitrile	3018-12-0	C ₂ HCl ₂ N	109,94	nd	0,29	33,5	2,82	0,00000379
Haloacétonitriles	Dibromoacétonitrile	3252-43-5	CHBr ₂ CN	198,84	nd	0,47	9600	0,301	0,00000406
	Trichloroacétonitrile	545-06-2	CCl ₃ CN	144,38	nd	2,09	715	74,1	0,00000134
	N-nitrosodiméthylamine (NDMA)*	62-75-9	C ₂ H ₆ N ₂ O	74,08	nd	-0,57	290 g (20°C)	nd	0,0000338

References: ToxNet (National Library of Medicine. USA)

*Sax. N. et R. Lewis. Sr. 1987. Hawley's condensed chemical dictionary. 11e édition. Van Nostrand Reinhold Co. New York (N.Y.). p. 832.

** Solubility coefficients at 25°C D.R. Lide, H.P.R. Frederikse (Eds.), Handbook of Chemistry and Physics (76th ed.), CRC Press, Boca Raton, FL (1995)

*** Dimensionless Henry

constants

Holzwarth, G., Balmer, R.G., Soni, L., 1984. The fate of chlorine and chloramines in cooling towers Henry's law constants for flashoff. Water Res. 18 (1984), 1421-1427

Annexe 8- Valeurs Toxicologiques de référence des principaux sous-produits de désinfection trouvés en piscine

Source Manasfi *et al.*, 2017a

Composé	#CAS	Genotoxicité	IARC evaluation	Risque cancérigène	Risque reprotoxique	Valeur seuil (oui/non)	Voie d'exposition	Effet critique	Origine et année de construction de la VTR	VTR	Dose critique	Espèces
Chloroforme	67-66-3	non	2B	oui (chez l'animal)	oui	oui	inhalation	Prolifération de cellule rénale, précurseur de cancer	Afsset (2008)	63 µg.m ⁻³	NOAEL = 5 ppm or 25 mg.m-3	male sourisBDF1
Chlorodibrométhane	124-48-1	oui (IARC)	3	non	non	oui	ingestion	hépatotoxicité	US EPA (1998)	0.01 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	LOAEL = 15 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	chien
							gavage	hépatotoxicité	US EPA (1991)	2.10 ⁻² mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	NOAEL = 21.4 mg.kg ⁻¹ .d-1	Rats F344 et souris B6C3F1
Bromodichlorométhane	75-27-4	oui (A)	2B	oui (chez l'animal)	non	oui	gavage	Carcinome et adénome hépatocellulaires	US EPA (1991)	8.42.10 ⁻² mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	modèle LMS	Rats F344 et souris B6C3F1
							gavage	Atteinte rénale	US EPA (1987)	2.10 ⁻² mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	LOAEL = 17.9 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	Rats F344 et souris B6C3F1
Bromoforme	75-25-2	oui (A)	3	non	oui	oui	gavage	Adénome des cellule tubulaire rénales	US EPA (1987)	6.2.10 ⁻² mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	modèle LMS	Rats F344 et souris B6C3F1
							inhalation	Lesion néoplasique du gros intestin	US EPA (1991)	1.10 ⁻⁶ µg.m ⁻³	modèle LMS	Rats F344 et souris B6C3F1
							gavage	Atteinte hépatique	US EPA (1991)	2.10 ⁻² mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	NOAEL : 17.9 mg.kg-1.d-1	Rats F344 et souris B6C3F1
Trichloramine	10025-85-1					oui	gavage	neoplastic lesion in the large intestine	US EPA (1991)	7.9.10 ⁻³ mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	modèle LMS	Rats F344 et souris B6C3F1
							inhalation	augmentation du niveau de sérum des pneuprotéines SPA et SPB	EHESP (2009)	4.10 ⁻³ mg.m ⁻³	0.355 mg.m ⁻³	Humain
Hydrate de chloral	302-17-0	ambigu	3	oui (souris)	oui (chez l'animal)	oui	ingestion	dépression du système nerveux central et irritations gastro-intestinales	US EPA (2000)	0.1 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	LOAEL : 10.7 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	Humain
							ingestion	Carcinome et adénome hépatocellulaire	Santé Canada (2008)	0.0045 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	13.5 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	Rats F344 et souris B6C3F1
N-nitrosodiméthylamine	62-75-9	oui	2A	oui (souris)	oui (chez l'animal)	non	ingestion	induction de tumeurs hépatiques	US EPA (1993)	51 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	Méthode Weibull	Colwoth female rats
Acide chloroacétique	79-11-8	non		non	oui (chez l'animal)	oui	gavage	Variation de la masse corporelle, des reins, du foie et des testicules	Santé Canada (2008)	0.0117 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	13.5 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	Rats
Acide dichloroacétique	79-43-6	oui (IARC)	2B	oui		oui	ingestion	Lesions des testicules, du foie et du cerveau	US EPA (2003)	4.10 ⁻³ mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	LOAEL : 12.5 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	Beagle dogs
							ingestion	tumeur hépatique et carcinome hépatocellulaire	Santé Canada (2008)	1.02.10-6 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	modèle	BCF63F1 souris male
Acide trichloroacétique	76-03-9	non (IARC)	3	oui (in souris)	oui (chez l'animal)	oui	ingestion	Carcinome et adénome hépatocellulaires	US EPA (2003)	0.015 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	BMD	BCF63F1 souris male
							ingestion	changement de la masse corporelle et augmentation des enzymes hépatiques	Santé Canada (2008)	0.0325 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	32.5 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	Rats
Acide bromoacétique	79-08-3	non	3	non	oui (chez l'animal)							

Acide dibromoacétique	631-64-1	oui		non	oui (chez l'animal)	non	ingestion	mésotéliome malin	Santé Canada (2008)	4.26.10 ⁻⁶ mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	modèle LMS	BCF63F1 souris male
						non	ingestion	Carcinome et adénome hépatocellulaires	Santé Canada (2008)	0.14.10 ⁻⁶ mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹	modèle LMS	BCF63F1 souris male
Dichloroacétonitrile	3018-12-0											
Dibromoacétonitrile	3252-43-5	oui (A)	3	non								
Trichloroacétonitrile	545-06-2											

Annexe 9- Questionnaire adressé aux ARS

1. Avez-vous des problèmes particuliers sur vos bassins de baignade ?

NON OUI Lesquels :

2. Quelle est la Fréquence Maximale Instantanée de votre établissement bassins ?

.....
.....

3. Quelle est la nature du désinfectant chimique utilisé

Chlore Hypochlorite de sodium Ozone Autre :

4. Le désinfectant utilisé est-il régulé :

Manuellement Automatiquement

5. Quelle est l'origine de l'eau d'alimentation des bassins ?

Eau potable Eau de mer Eau minérale naturelle Autre :

6. Un procédé de déchloration est-il utilisé ?

NON Oui : Lequel (déchloration UV, stripping, ...) :

7. Un procédé membranaire est-il installé dans votre établissement ?

OUI NON

8. Depuis combien de temps ?

.....

9. Type de filtration

Microfiltration Ultrafiltration nanofiltration Osmose inverse

10. Le procédé est-il couplé avec un autre procédé de filtration ?

Sable Charbon Autre. Lequel :

11. Le procédé est-il couplé avec un autre traitement (hors filtration et ajustement pH ou désinfectant)

NON Oui Lequel ? :

12. Quel type de membrane est utilisé ?

ORGANIQUE MINERALE

13. La filtration membranaire est-elle utilisée pour l'ensemble des bassins de l'établissement

OUI NON uniquement pour :

Bassins BB Nageurs Bassin ludique (« petit bassin ») Bassin sportif (« grand bassin ») Bains à remous

14. Avez-vous observé un effet des membranes sur la concentration en chlore combiné ?

OUI NON

15. Sur la qualité de l'air ?

OUI NON

16. Sur la qualité microbiologique de l'eau ?

OUI NON

17. Sur la consommation en désinfectant ?

OUI NON

18. Avez-vous observé une variation des volumes de renouvellement d'eau par jour et par baigneur ?

OUI NON

19. Quelle est la fréquence de lavage chimique des filtres ?

1 fois par semaine

1 fois tous les 15 jours

1 fois par mois

moins souvent :

20. Avez-vous rencontré des difficultés de gestion et/ou d'entretien suite à l'installation du procédé membranaire ?

Précisez :

.....
.....

Annexe 10- Résistance de différents constituants de membrane en fonction du temps

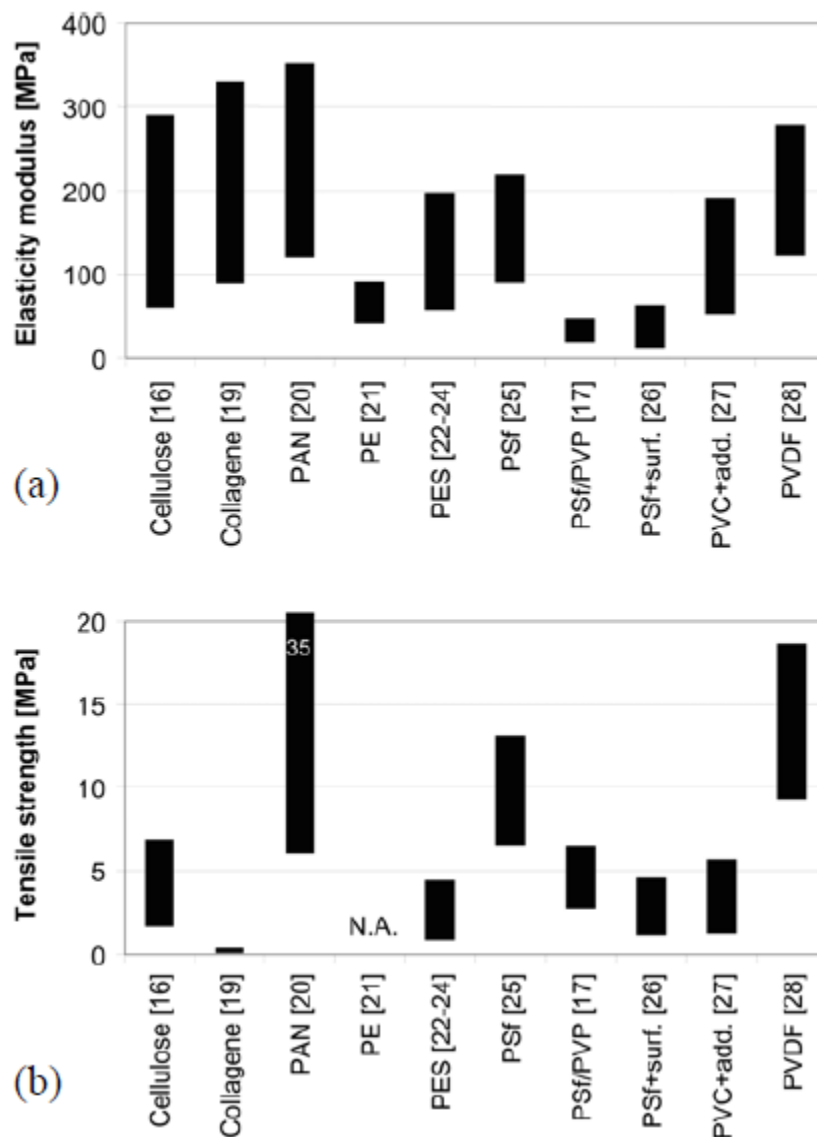
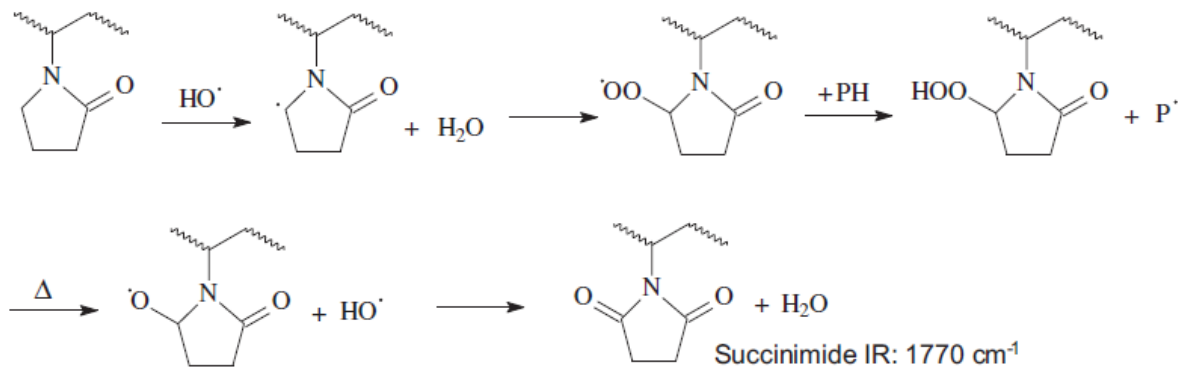


Figure 18: Gamme du module élastique maximum et de la résistance à la traction de fibres creuses d'UF fabriquées à partir de divers matériaux

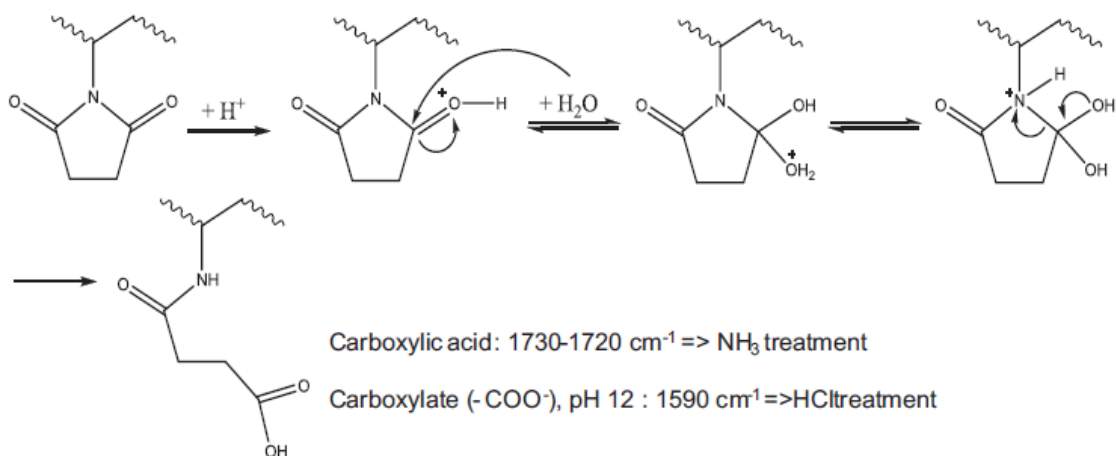
Source Gijsbertsen-Abrahamse et al., 2006

Annexe 11- Mécanismes de dégradation de la PVP en présence d'hypochlorite de sodium

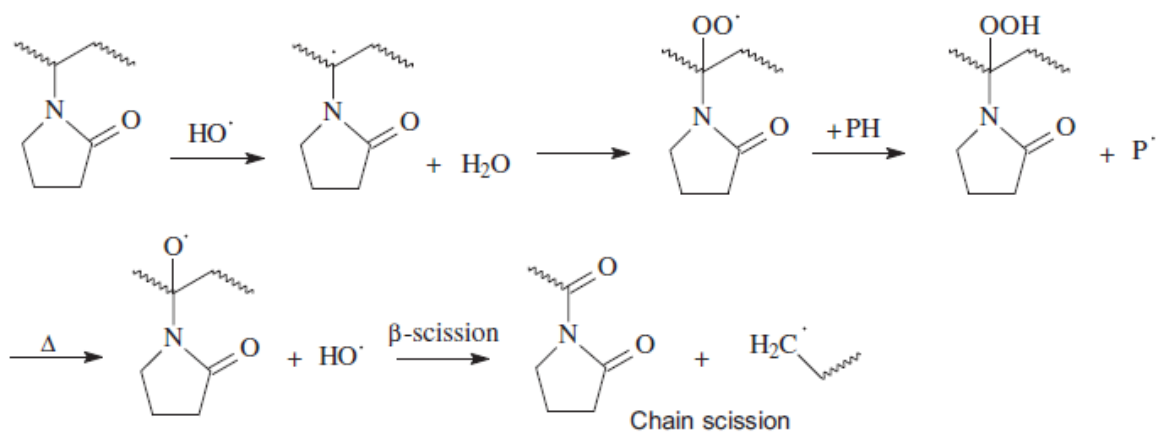
Source Pruhlo *et al.*, 2013)



Scheme 1. Succinimide formation mechanism.



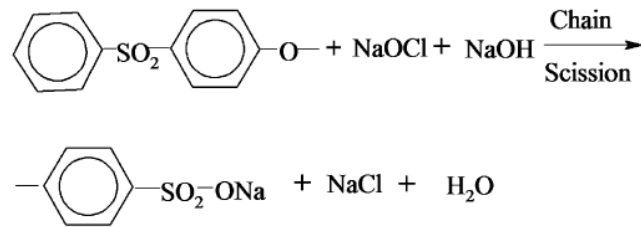
Scheme 2. Carboxylic acid (pH = 8)/carboxylate group (pH = 12) formation mechanism.



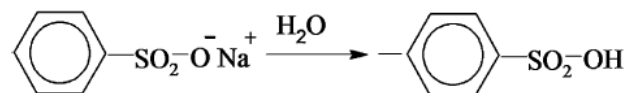
Scheme 3. Proposed oxidation with chain scission.

Annexe 12- Mécanismes de dégradation du PES en présence d'hypochlorite de sodium

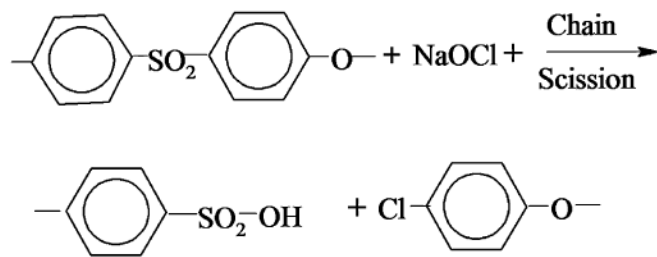
Source Yadav *et al.*, 2009



Scheme 1.



Scheme 2.



Scheme 3.



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
14 rue Pierre et Marie Curie
F94701 Maisons-Alfort cedex
www.anses.fr
[@Anses_fr](https://twitter.com/Anses_fr)