

LES REJETS CHLORES EN MER

Aspects chimiques de la chloration des eaux et évaluation des nuisances pour le milieu

par Alain ABARNOU

— Une industrialisation et une urbanisation accrues du littoral ont pu entraîner une augmentation de divers rejets dans le milieu marin. Le problème des rejets chlorés se pose en raison des débits concernés et aussi de la diversité des composés a priori toxiques ainsi dispersés.

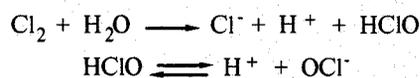
La chloration a pour but l'élimination des micro-organismes des eaux traitées : germes pathogènes dans le cas de la désinfection des effluents de stations d'épuration des eaux usées, organismes susceptibles de se fixer et de se développer sur les parois des circuits dans le cas du traitement des eaux de refroidissement des usines implantées en bord de mer. Cette activité biocide doit se limiter aux seuls organismes visés et ne pas entraîner la présence dans les eaux d'oxydants résiduels ou de composés rémanents, nocifs pour la faune et la flore présentes dans la zone de rejets.

En présentant les résultats acquis dans le domaine de la chloration de l'eau et en particulier celle de l'eau de mer, on souhaite fournir une base d'évaluation de l'impact de ces rejets sur l'environnement marin. —

I. La chloration de l'eau.

L'intérêt du chlore dans le traitement des eaux s'explique par son importante activité biocide vis-à-vis des micro-organismes, due à son pouvoir oxydant. Chimiquement le chlore est également très réactif avec des composés dissous. Sans entrer dans le détail de tous les mécanismes, le rappel de quelques principales réactions permet de préciser le sens de quelques termes consacrés par l'usage.

Le chlore est présent dans l'eau sous forme d'acide hypochloreux, qui se dissocie :



Ces deux formes de chlore oxydant (HClO, OCl⁻), douées d'un pouvoir biocide constituent le chlore actif libre.

La demande en chlore d'une eau après un temps de contact déterminé est la fraction du chlore libre consommée par les composés réducteurs.

En présence d'azote ammoniacal, le chlore forme des chloramines ou chlore actif combiné : espèces moins oxydantes que le chlore libre mais susceptibles de maintenir un pouvoir désinfectant dans l'eau. Le degré de substitution des chloramines dépend du pH, de la concentration en chlore et du rapport molaire Cl/[NH₄⁺] du chlore introduit à l'azote ammoniacal présent initialement. Dans les conditions habituelles du traitement des eaux, la monochloramine est prédominante.

Le chlore libre actif peut aussi oxyder la matière organique dissoute et donner des produits d'addition ou de substitution. Divers produits organohalogénés ont été décelés dans les eaux traitées au chlore (Cabridenc, 1976 ; Drapeau, 1976). Plusieurs recherches ont été menées visant à déterminer le taux de contamination des eaux de distribution par les trihalométhanes et les conditions de leur formation. Pour les eaux usées, riches en azote ammoniacal, Dore *et al.* (1979) ont observé une production réduite de chloroforme, expliquée par la formation de monochloramine.

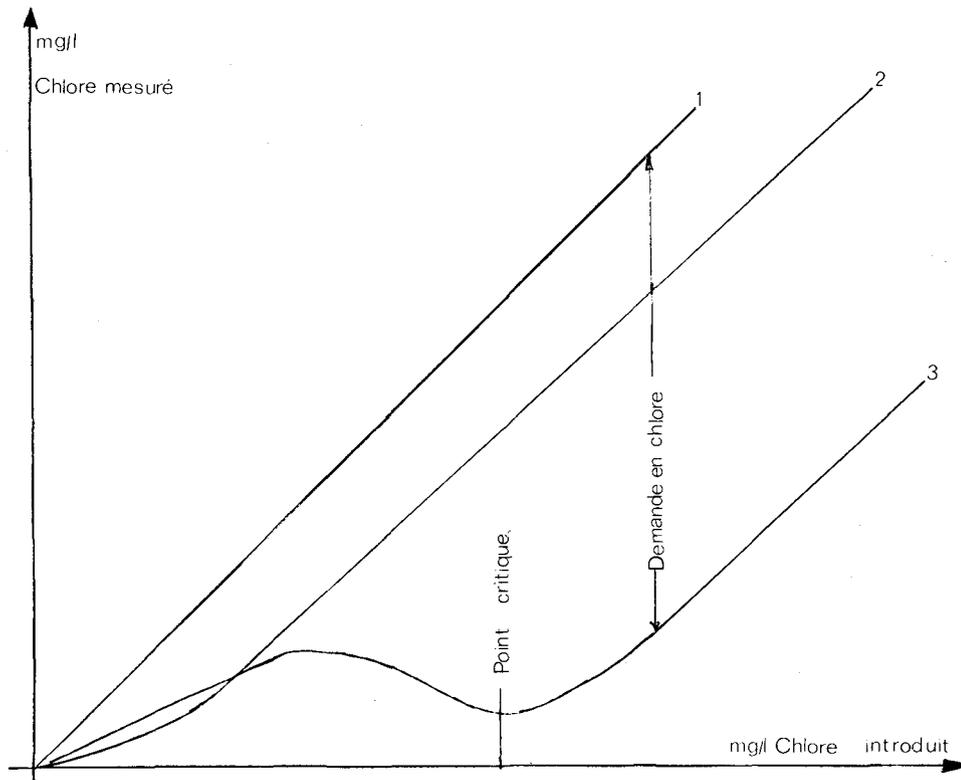


Fig. 1 - Courbe de chloration.

La courbe de chloration ou du « breakpoint » (fig. 1), obtenue en portant les concentrations en chlore résiduel mesurées après un temps de contact déterminé en fonction de la concentration en chlore initialement introduit, caractérise l'eau étudiée parce qu'elle décrit l'ensemble des réactions se déroulant lors de la chloration. Une eau ultra-pure, à demande en chlore nulle, serait représentée par la première bissectrice (fig. 1.1). La présence de matières oxydables, créant une demande en chlore, décale la droite (fig. 1.2). En présence d'ammonium, il y a formation d'espèces combinées oxydantes qui se décomposent pour un taux de chlore (point de rupture) au-delà duquel on retrouve du chlore libre (fig. 1.3).

II. La chloration de l'eau de mer.

Ce n'est que récemment que les études sur la chloration de l'eau de mer ont montré que celle-ci ne pouvait être assimilée à celle des eaux douces. La différence provient de la présence de bromures dans l'eau de mer (65 mg/l pour une salinité de 35‰) qui sont rapidement oxydés lors de la chloration suivant la réaction :



Ceci a été démontré par les observations suivantes :

la transformation de la fluorescéine en éosine caractéristique d'espèces bromées (Eppley *et al.*, 1976),
les spectres d'absorption dans l'ultraviolet présentant des bandes d'absorptions maximales à 320 - 330 nm
dues à l'hypobromite (Péron et Courtot-Coupez, 1980),
l'absence de chlore libre dosé par la méthode spécifique au chlorure de cyanogène (Fiquet, 1978),
la présence de brome libre dosé par la méthode au rouge de phénol (Péron et Courtot-Coupez, 1978).

Lors de chloration à des faibles taux, la transformation du chlore libre en brome libre est totale et instantanée
selon Sugam et Helz (1977), et Fiquet (1978).

1. La chloration de l'eau de mer en présence d'azote ammoniacal.

En zones océaniques la concentration en ammonium, variable avec le cycle de la matière vivante, reste faible,
de l'ordre de la micro-mole par litre. En raison d'apports terrestres, elle peut atteindre des valeurs bien supérieures
en zones côtières et portuaires. Ces conditions sont favorables à la formation d'espèces combinées selon des
mécanismes analogues à ceux de la formation des chloramines.

Ce problème a été abordé de façon théorique par trois approches complémentaires :

l'assimilation de la chloration de l'eau de mer à un traitement par le brome permettant de définir, à partir
des travaux de Johnson et Overby (1971) les domaines de prédominance des différentes bromamines,
l'établissement d'un modèle thermodynamique prenant en compte toutes les espèces oxydantes susceptibles
d'être présentes dans l'eau de mer chlorée démontrant néanmoins la formation exclusive des bromamines
pour des concentrations élevées en azote ammoniacal (Sugam et Heilz, 1977),
la considération des vitesses de formation de la monochloramine, et celle de l'acide hypobromeux
démontrant la formation de chlore combiné pour des valeurs élevées de la concentration en ammonium
(Johnson, 1977).

Inman et Johnson (1978) ont identifié ces différentes espèces par leur spectre dans l'ultraviolet. Le rapport $\text{Cl}/[\text{NH}_4^+]$ détermine la nature des produits formés. Lors de chloration à 5 mg/l, et selon la concentration en
ammonium croissante, il y a successivement formation d'acide hypobromeux, de tribromamine, de dibromamine et
de monochloramine. Péron et Courtot-Coupez (1980 *a* et *b*) confirment ces résultats. Selon eux, la
monochloramine peut se former pour une valeur du rapport molaire $\text{Cl}/[\text{NH}_4^+]$ inférieur à 1,5.

Au cours de notre travail sur les aspects chimiques de la chloration de l'eau de mer, l'effet de la concentration
en ammonium sur la cinétique de disparition des oxydants et sur l'allure des courbes du point de rupture a été
constaté. Pour cela, on a dosé les oxydants produits par la chloration par la méthode à la diéthyl-para-phénylène
diamine (DPD), selon le mode opératoire décrit par Fiquet (1978), pour tenir compte des particularités de l'eau de
mer. Dans ces conditions, on dose des oxydants résiduels, brome libre ou combiné, exprimés en concentration
molaire selon l'équivalence : 1 mg/l de chlore = $14,1 \cdot 10^{-6}$ M oxydants.

Les courbes de disparition des oxydants résiduels produits par la chloration présentent l'allure classique d'une
décroissance exponentielle très rapide (fig. 2a). En présence de faibles concentrations d'ammonium, la disparition
des oxydants s'accélère, elle diminue pour des ajouts en azote ammoniacal plus importants. Ces mesures de
concentrations en oxydants résiduels au cours du temps permettent le calcul des ordres des vitesses initiales
apparentes pour la disparition des oxydants. Ces ordres calculés varient avec la concentration en azote
ammoniacal, ce qui signifie que les mécanismes réactionnels de la chloration sont complexes et qu'ils varient avec
la concentration en ammonium.

La généralisation des courbes de chloration (courbes du breakpoint) devient possible dans l'eau de mer
lorsqu'on exprime les oxydants en concentrations molaires. Effectuées pour des temps de contact de 30 minutes,
elles visualisent la formation d'espèces combinées lors de chloration en présence d'ammonium (fig. 2b). Le
phénomène du point de rupture apparaît pour différentes valeurs du rapport R de la concentration molaire en
oxydants au point de rupture à la concentration molaire en ammonium dans l'eau. Le rapport $R = \text{Ox}/[\text{NH}_4^+]$
évolue suivant la relation expérimentale :

$$R = -0,054[\text{NH}_4^+] + 2,8 \quad (r = 0,85)$$

établi sur 10 couples de valeurs ($[\text{NH}_4^+], R = \text{Ox}/[\text{NH}_4^+]$ au point de rupture).

Cette relation permet l'interprétation des courbes de disparition des oxydants (fig. 2a). En effet, lors de
chloration à 1 mg/l, le point de rupture correspondrait à environ 6×10^{-6} M d'ammonium, concentration proche
de celle pour laquelle on observe une modification de l'allure des courbes de disparition des oxydants. Avant ce

point, les oxydants sont des espèces combinées, bromamines, dont la formation est favorisée par l'augmentation de la concentration en azote ammoniacal. Sur la courbe de disparition, cela se traduit par une décroissance moins marquée. En absence d'ammonium ($\text{NH}_4^+ \leq 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) les oxydants, brome libre, sont rapidement consommés par le milieu. En excès d'ammonium, la formation de monochloramine, insensible à la méthode de dosage dans les conditions opératoires, se traduit par une décroissance totale des oxydants.

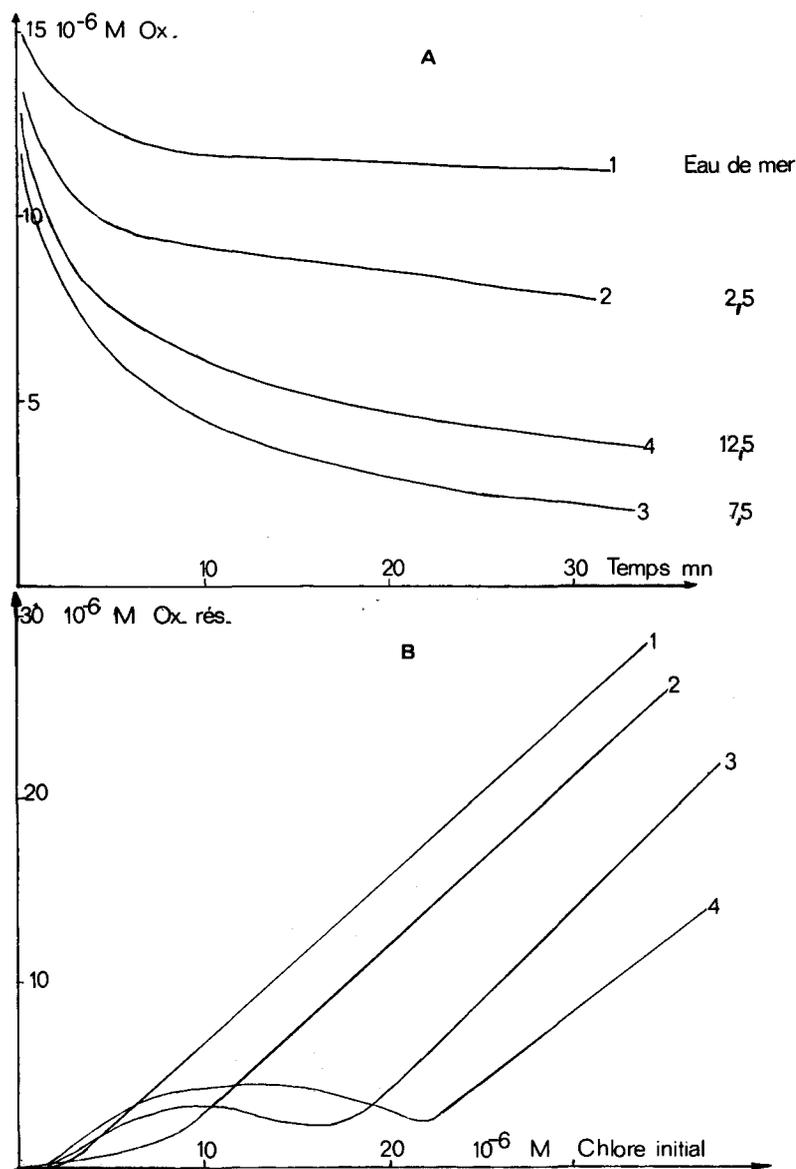


Fig. 2 - Effet de la concentration en ammonium dissous sur la vitesse de disparition des oxydants résiduels (A) et sur la courbe de chloration (B).

Ainsi, les courbes de disparition des oxydants et celles de la chloration révèlent la formation d'espèces combinées en présence d'azote ammoniacal, espèces qui n'ont pas cependant été identifiées.

La spectrophotométrie dans l'ultraviolet permet l'identification des bromamines et de la monochloramine si on s'affranchit du manque de sensibilité de la méthode. Pour cela, on a réalisé les spectres dans l'eau de mer chlorée à des taux de chlore bien supérieurs (70 mg/l de chlore) à ceux habituellement pratiqués, tout en maintenant le

même rapport entre les différents composés participant aux réactions (ammonium NH_4^+ , bromure Br^- , chlore oxydant Cl^{I}).

Les spectres correspondants aux rapports $R = \text{Ox}/[\text{NH}_4^+]$ de 10 et 5 (fig. 3) mettent en évidence la formation d'hypobromite et d'acide hypobromeux caractérisée par des bandes d'absorption à 330 nm. L'épaule située vers 250 nm, qui décroît rapidement au cours du temps, correspond aux bromamines et à

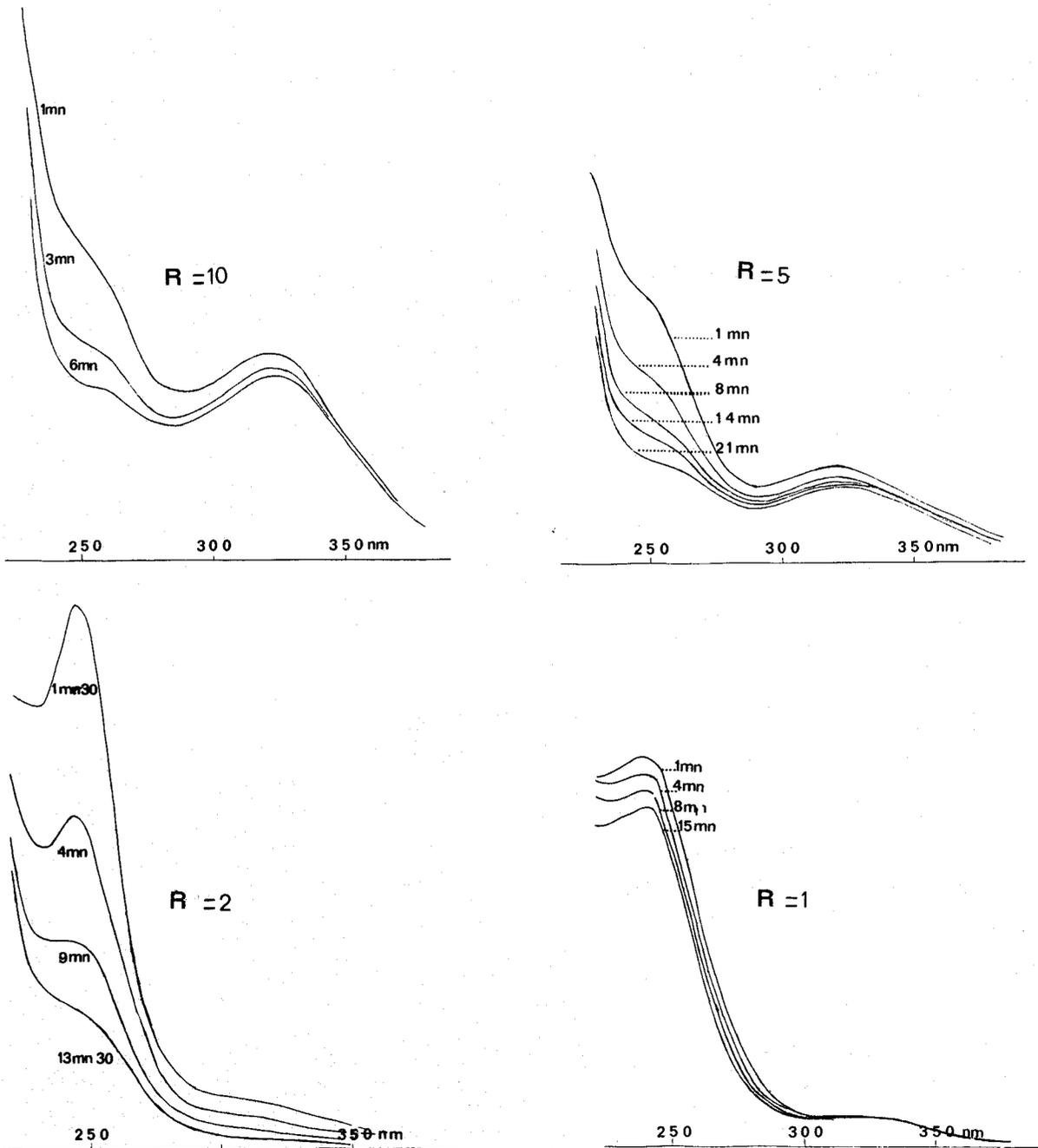


Fig. 3 - Spectres des espèces combinées formées lors de la chloration de l'eau de mer pour différentes concentrations en ammonium (concentration en chlore : 70 mg/l), $R = \text{Ox}/[\text{NH}_4^+]$.

l'acide hypobromeux. Pour des rapports R voisins de l'unité, les spectres sont définis par des bandes caractéristiques à 240 et 250 nm dues aux bromamines et à la monochloramine. Le maximum d'absorption à 250 nm décroît rapidement pour $R = 2$, il s'agit vraisemblablement de dibromamine instable. Dans le cas où ce rapport est égal à l'unité, le maximum d'absorption s'est déplacé vers 240 nm et ne décroît pas de manière aussi sensible : il s'agit de la monochloramine.

L'ensemble de ces travaux sur la chloration de l'eau de mer en présence d'ammonium met en évidence la formation d'espèces combinées. Ce sont des bromamines lorsque le rapport R est élevé. La formation de monochloramine est possible lorsque ce rapport est de l'ordre de 1-1,5. Ces conclusions restent valides dans le cas de faibles chlurations, c'est-à-dire lorsque les taux de chlore appliqués restent bien inférieurs à la concentration en bromure dans l'eau de mer.

2. Réactivité du chlore avec la matière organique dissoute dans l'eau de mer.

Compte tenu de sa facilité dans les eaux naturelles, la réaction haloformé était prévisible lors de la chloration de l'eau de mer. On a effectivement pu mettre en évidence la formation des trihalométhanes : chloroforme, bromodichlorométhane, chlorodibromométhane et bromoforme. La prépondérance du bromoforme sur les autres produits trihalogénés constitue une preuve supplémentaire de l'importance de la réaction d'oxydation des bromures par le chlore. En accord avec les constatations de Helz et Hsu (1978), ce composé représente la quasi-totalité des produits formés lors de la chloration de l'eau de mer à des taux compris entre 0,5 et 5 mg/l.

La production de bromoforme atteint $25 \mu\text{g/l}$ pour un temps de contact de 30 minutes et des concentrations de chlore de 1 mg/l. Elle augmente avec les taux de chlore et par contre elle est réduite par la présence d'ammonium. On a ainsi pu établir une corrélation significative entre la production de bromoforme dans l'eau de mer et la demande en oxydants déterminée à partir de la courbe de chloration. Généralement celle-ci est plus importante dans des eaux à faible demande en chlore (eaux du large). Dans des eaux estuariennes, pour obtenir des rendements de réaction aussi importants, il faut augmenter les taux de chlore pour compenser la demande en oxydants et éventuellement pour dépasser le point de rupture.

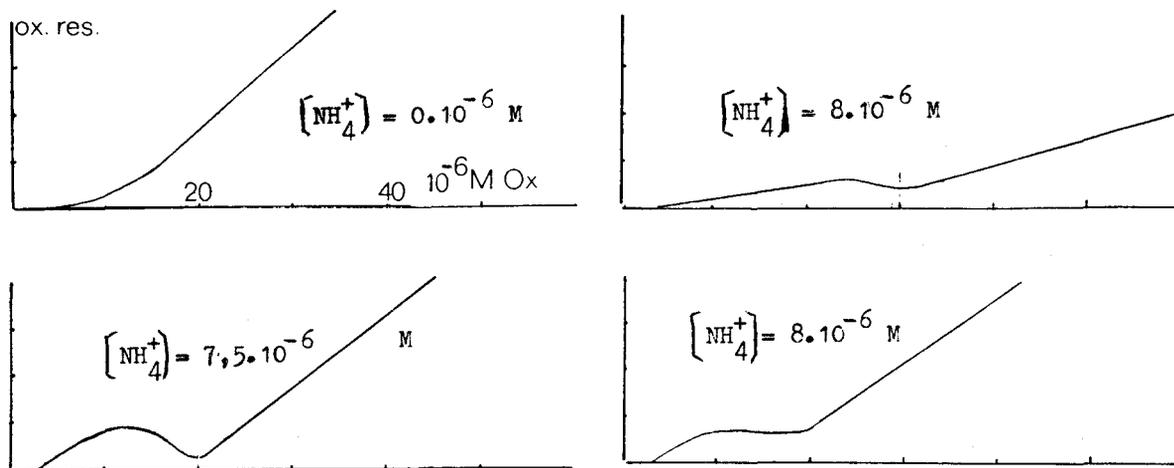


Fig. 4 - Courbes de chloration de différents prélèvements d'eau de mer.

La contamination du milieu par des résidus pétroliers est possible en zones côtières industrialisées. La présence dans l'eau d'hydrocarbures aromatiques, sensibles à l'action du chlore peut entraîner la formation de dérivés substitués. En chlorant, à des taux élevés (20 mg/l), une eau de mer préalablement enrichie en hydrocarbures aromatiques, on a pu mettre en évidence, après des temps de contact prolongés, la formation de dérivés bromosubstitués : triméthylbenzène mono ou dibromé, naphthalène mono ou dibromé, monobromobiphényles. Dans des conditions de chlurations habituellement pratiquées la formation de tels dérivés devrait être réduite par la forte demande en chlore de l'eau de mer et des temps de contact brefs.

En considérant les aspects chimiques de la chloration de l'eau de mer, il nous paraît essentiel de souligner les deux points suivants : la différence entre la chloration des eaux continentales et celle des eaux marines, l'importance de la courbe de chloration.

Lors de la chloration de l'eau de mer, le caractère instantané de l'oxydation des bromures entraîne la formation d'espèces bromées : bromamines et bromoforme. Les schémas simplifiés (fig. 4) montrent les séquences réactionnelles différentes suivant la présence ou non de bromures dans l'eau. Il n'y a donc pas de chlore résiduel libre dans l'eau de mer.

Il faut noter que tout traitement de l'eau de mer par un composé oxydant énergique entraîne l'oxydation des halogénures dissous. Cet enchaînement de réactions a lieu lors de la chloration mais aussi de l'ozonation de l'eau de mer : il y a formation de chlore libre et ensuite de brome libre et éventuellement de bromates (Fauvel *et al.*, 1982). Les iodures sont en concentration trop faible dans l'eau de mer pour donner de l'iode ($I^- = 1 \mu g/l$).

Les courbes de chloration caractérisant l'eau traitée, permettent l'évaluation de l'efficacité d'un traitement de désinfection. La généralisation de ces courbes à l'eau de mer est possible en portant la concentration en oxydants résiduels exprimée en micromoles par litre en fonction de la concentration initiale en chlore. Par de telles courbes (fig. 4), on a vérifié la formation d'espèces combinées, déterminé la demande en oxydants et évalué la formation de bromoforme.

III. Aspects pratiques de la chloration.

La chloration des eaux a pour but de détruire des germes pathogènes présents dans le cas du traitement des eaux usées, d'empêcher la fixation des micro-organismes sur les parois des circuits dans le cas du traitement des eaux industrielles. Les difficultés consistent à trouver les moyens pratiques satisfaisant ces objectifs, en limitant l'activité biocide aux seuls organismes visés et en évitant la présence de produits toxiques dans les rejets.

1. Les différents rejets d'eaux chlorés.

a) La chloration des effluents de stations de traitement d'eaux usées.

Avant leurs rejets en mer, les eaux usées des agglomérations littorales subissent des traitements appropriés destinés à réduire leur charge en matière en suspension. Dans les cas de déversement en zones d'activités conchylicoles, la chloration des effluents a pour but d'éviter la dissémination de germes pathogènes dans le milieu marin. L'efficacité de ce traitement, fondé sur l'expérience de la stérilisation au chlore des eaux de distribution, n'est pas totalement prouvée dans le cas des eaux usées. En effet, compte tenu de l'abondance en matière oxydable et de l'azote ammoniacal dans ces effluents, la formation très probable de monochloramine entraîne une réduction de l'efficacité de la désinfection tout en posant le problème de l'action de ce composé après rejets des eaux traitées.

Une étude, menée à la station d'épuration de La Tremblade en 1978, a néanmoins démontré l'intérêt d'un tel traitement. Les principales conclusions de ce travail sont (Agence de Bassin Loire Bretagne, 1980) :

- la désinfection des eaux usées au chlore entraîne nécessairement la formation de chloramines,
- une bonne efficacité du traitement est assurée par une dose suffisante de chlore résiduel, des conditions de pH acide et des temps de contact suffisants (30 mn),
- des objectifs de désinfection satisfaisants ($< 1\ 000$ coliformes totaux dans 100 ml d'eau traitée) peuvent être atteints avec un résiduel de l'ordre de 2 mg/l (chloramines). Un tel résiduel est obtenu en appliquant des concentrations en chlore libre de l'ordre de 10 mg/l et parfois moindre selon le degré de purification de l'eau traitée,
- le chloroforme est présent dans les eaux chlorées à des concentrations inférieures à 50 microgrammes par litre.

Ainsi, les nuisances des rejets de stations d'épuration des eaux dans le milieu marin dépendent de la monochloramine.

b) La chloration des eaux de refroidissement.

Les usines implantées au bord du littoral utilisent l'eau de mer comme fluide de réfrigération. Le retour au milieu de cette eau s'accompagne de nuisances créées par l'élévation de température et par le traitement biocide utilisé pour éviter les fixations biologiques sur les parois. Dans une centrale thermonucléaire de 4 000 MGW,

semblable à celles en cours de construction, ce sont 200 m³ d'eau chlorée à 1 mg/l et réchauffée d'une dizaine de degrés qui sont rejetés chaque seconde.

La chimie du chlore dans l'eau de mer a montré que les espèces oxydantes produites étaient constituées de brome libre et de bromamines. Leur présence dans les eaux de refroidissement est limitée à la durée du transit par l'installation et peut affecter les organismes planctoniques solidaires de la masse d'eau de transit. Lors du rejet, ils sont très rapidement consommés par la nouvelle demande en oxydants apportée par les eaux du bassin de réception. La formation de monochloramine n'est pas totalement exclue si le traitement a lieu en zones estuariennes ou portuaires : faible salinité et teneur élevée en azote ammoniacal favorisant sa formation.

La présence de bromoforme n'a pas été décelée dans de tels rejets (Helz et Hsu, 1978), contrairement à ce que pouvaient laisser entrevoir les résultats expérimentaux réalisés au laboratoire. Cela est vraisemblablement dû à la multiplicité des réactions réductrices qui consomment le chlore et au caractère volatil du bromoforme.

c) La chloration des eaux des bassins d'épuration des coquillages.

En filtrant d'importants volumes d'eau de mer, les coquillages ont la faculté de concentrer les impuretés de toutes sortes présentes dans l'eau de mer : bactéries ou parasites divers, mais aussi composés chimiques polluants. Leur décontamination est possible par un séjour en bassins d'épuration. A cet effet, ces bassins sont remplis par une eau de mer de qualité contrôlée, stérilisée au chlore ou à l'ozone (Fauvel *et al.*, 1982). Quelque soit le traitement utilisée, l'activité désinfectante est le fait du brome libre. L'utilisation de l'ozone a, en plus, l'avantage d'augmenter le taux en oxygène dissous favorisant ainsi la décontamination des bivalves. L'expérience dans le domaine de l'épuration des coquillages n'a pas révélé la formation de dérivés toxiques, tant vis-à-vis des coquillages placés en décontamination qu'envers d'autres organismes du milieu récepteur.

Lorsque les coquillages ayant séjourné dans ces bassins peuvent être porteurs de parasites ou d'autres agents infectieux pouvant entraîner une contamination du milieu, il y a lieu de stériliser les eaux de vidange des bassins. Compte tenu du manque d'informations sur la nature des germes à détruire et de leur résistance aux biocides, les traitements de désinfection préconisés sont plus sévères, de l'ordre de 10 mg/l de chlore actif. De telles chloration peuvent entraîner la formation de monochloramine si la concentration en azote ammoniacal est élevée.

2. Les effets biologiques des dérivés de la chloration et de leur devenir dans le milieu marin.

Il s'avère ainsi que les rejets d'eaux, douces ou marines, chlorés sont susceptibles de répandre dans le milieu récepteur divers produits nocifs :

- des oxydants, toxiques et instables : brome libre, bromamines,
- de la monochloramine, composé toxique et relativement stable,
- des trihalométhanes, composés volatils, essentiellement le chloroforme ou le bromoforme.

a) Le brome et les bromamines.

Aux faibles concentrations en azote ammoniacal, la chloration de l'eau de mer entraîne la présence dans les rejets de brome et de bromamines. Plusieurs résultats expérimentaux tendraient à démontrer une sensibilité des micro-organismes planctoniques à partir de concentration de l'ordre de 0,1 mg/l (Maggi *et al.*, 1980). Les résultats *in situ*, révélant une réduction de la productivité primaire dans la zone de rejets d'une centrale thermique (Khalanski, 1977) sont plus difficilement interprétables : à l'effet de la chloration s'ajoute celui du choc thermique. La disparition du brome, libre ou combiné, est rapide dans l'eau de mer et de plus, lors du rejet, ces espèces sont instantanément consommées par la nouvelle demande en oxydants apportée par les eaux du bassin de réception. Il est vraisemblable que la présence transitoire de ces espèces ne contribue pas de façon significative à l'impact global produit par les rejets des eaux de refroidissement des usines implantées sur le littoral.

b) La monochloramine.

Ce composé, formé lors de la chloration d'eaux chargées en azote ammoniacal, est présent dans les effluents de stations d'épuration des eaux usées. On a effectivement mesuré des concentrations en chlore total de l'ordre du mg/l dans les effluents de la station de La Tremblade.

Goldman (1978) a présenté (tabl. 1) des données de toxicité de la monochloramine et du chlore libre. Celles-ci ne sont pas toujours comparables dans la mesure où le chlore libre peut donner lieu à divers sous-produits selon les différentes conditions expérimentales. Elles sont cependant état d'une grande sensibilité de certaines espèces à la monochloramine, à des concentrations proches de celles pouvant être atteintes dans les effluents chlorés. La toxi-

citée de la monochloramine, supérieure à celle du chlore peut s'expliquer par sa persistance dans le milieu. On a observé que sa concentration diminuait de moitié au bout d'une quinzaine d'heures. La présence de monochloramine dans les effluents peut être réduite par un meilleur contrôle du traitement de chloration. Les risques pour le milieu, si la formation de chlore combiné ne peut être empêchée, peuvent être diminués en retardant par lagunage le rejet en mer des eaux chlorées, en améliorant leur dilution dans le milieu et éventuellement en neutralisant les oxydants combinés résiduels.

		Chlore mg/l	Monochloramine mg/l
Rotifère :	<i>Brachionus plicatilis</i> adulte 30 mn à 20°C	0,18	0,02
Mollusque bivalve :	<i>Crassostrea virginica</i> larves de 7 jours 30 mn à 25°C	0,12	0,01
Crustacé Copépode :	<i>Acartia tonsa</i> adultes 30 mn à 10°C	0,82	0,34
Homard :	<i>Homarus americanus</i> larves stade I 60 mn à 25°C	2,9	0,30
	larves stade IV 60 mn	3,95	1,3
Poisson :	<i>Pseudopleuronectes americanus</i> juvéniles 30 mn à 25°C	0,55	2,55

Tabl. 1 - Concentrations létales (CL 50) du chlore et de la monochloramine pour divers organismes marins.

c) Les composés trihalométhanes et organohalogénés.

La chloration des eaux riches en composés organiques entraîne la formation de chloroforme ou de bromoforme. Les conséquences biologiques de la présence de ces composés en concentration de quelques dizaines de microgrammes par litre restent mal connues. Selon Stewart *et al.* (1979), le bromoforme entraînerait des mortalités de larves d'huîtres. Pour notre part nous n'avons pas observé d'effets particuliers de ce composé sur divers organismes marins, tels que les artémies (*Artemia salina*), larves d'étrilles (*Macropipus puber*), larves de crevettes (*Palaemonetes varians*), civelles (post-larves d'*Anguilla anguilla*) exposés à des concentrations de 25 mg/l, très supérieures à celles obtenues lors de la chloration de l'eau de mer. Signalons que les teneurs en bromoforme décelées dans les rejets chlorés restent bien inférieures à celles observées expérimentalement. La grande volatilité du bromoforme (sa concentration dans l'eau diminue de moitié en moins d'une heure) réduit les risques de bioaccumulation et les effets à longs termes sur la matière vivante.

	Eaux continentales	Eaux marines
Oxydants libres	Chlore HOCl, OCl ⁻	Brome HOBr, OBr ⁻
Oxydants composés	Monochloramine	Bromamines NBr ₃ , NHBr ₂ Monochloramine
Composés organohalogénés	Chloroforme	Bromoforme

Tabl. 2 - Composés produits par la chloration des eaux.

Le problème de la formation de composés organohalogénés rémanents, tels les hydrocarbures aromatiques bromo-substitués mis en évidence lors de la chloration de l'eau de mer en présence d'hydrocarbures, est plus complexe. Ces produits formés avec des rendements faibles possèdent le plus souvent plusieurs isomères de toxicité différente. La nocivité à longs termes de ces sous-produits doit également être évaluée par rapport à celle des composés polluants initiaux : en effet, dans certains cas, la chloration peut favoriser l'élimination des hydrocarbures.

Conclusion.

La pratique de la chloration des eaux usées a souvent été présentée comme la recherche d'un compromis entre une désinfection satisfaisante et l'absence de nuisances chimiques dans l'effluent. Compte tenu de la présence en concentrations considérables de composés dissous et d'azote ammoniacal, l'augmentation du taux de chlore ne s'accompagne pas forcément de gains sensibles au niveau de la désinfection des effluents. Par contre cette façon de procéder entraînerait la formation de composés nocifs tel que la monochloramine.

La chloration de l'eau de mer utilisée comme fluide réfrigérant se pose en des termes différents. L'expérience dans ce domaine montre que des taux de chlore nettement plus faibles, de l'ordre du milligramme par litre maintiennent un pouvoir biocide suffisant pour la protection des circuits. Celui-ci, dû au brome libre et aux bromamines, affecte les organismes planctoniques solidaires de la masse d'eau transitant par les installations industrielles mais est rapidement neutralisé par les eaux du bassin de réception lors du rejet. La formation de monochloramine peut avoir lieu dans de faibles proportions, par rapport au chlore injecté dans des cas extrêmes de contamination ou de dessalure.

Le problème du traitement avant rejets des eaux des bassins d'épuration des coquillages est plus complexe. Dans le cas où la préservation du milieu de tout parasite est un objectif prioritaire, et point n'est besoin de souligner la gravité des épizooties en conchyliculture, la désinfection de ces effluents requièrera des taux de chlore élevés. Dans ces cas favorables à la formation de chlore combiné, il peut y avoir intérêt à remplacer la chloration par un traitement au brome. Dans l'eau de mer, quelque soit le moyen de traitement utilisé les espèces réactives sont des dérivés bromés, brome ou bromamines. Ce dernier traitement aurait néanmoins l'avantage de ne pas entraîner la formation de monochloramine.

BIBLIOGRAPHIE

- Anonyme.** - Agences de Bassin Adour-Garonne et Loire-Bretagne, 1980. - Désinfection des eaux usées par chloration. Etude expérimentale réalisée à la station d'épuration de La Tremblade, 51 p.
- Cabridenc (R.),** (1976). - Les dérivés organochlorés et notamment les pesticides peuvent-ils être présents dans les eaux distribuées; - *Techn. Sci. munic., L'eau*, n° 10 : 415-424.
- Dore (M.), Merlet (N.), et De Laat (J.),** 1979. - Réactivité de quelques précurseurs de la réaction haloforme. Influence de l'ammoniaque. - *J. fr. Hydrol.*, **10** (2); n° 29 : 131-140.
- Drapeau (A.J.),** 1976. - Formation de substances cancérigènes au cours de la chloration de l'eau potable. - *La Technique de l'Eau*, n° 342 : 17-20
- Eppley (R.W.), Renger (E.H.) and Williams (P.H.),** 1976. - Chlorine reactions with sea-water constituents and the inhibition of photosynthesis of natural marine phytoplankton. - *Estuar. Coast. mar. Sci.*, **4** : 147-161.
- Fauvel (Y.), Pons (G.) et Legeron (J.P.),** 1982. - Ozonation de l'eau de mer et épuration des coquillages. - *Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches marit.*, n° 320 : 1-16.
- Fiquet (J.M.),** 1978. - Contribution à l'étude du dosage du chlore dans l'eau de mer. - *Techn. Sci. munic., L'eau*, n° 4 : 239-245.
- Goldman (J.C.), Capuzzo (J.M.) and Wong (G.T.F.),** 1978. - Biological and chemical effects of chlorination at coastal power plants. - *In* : Water chlorination, vol. 2/edited by Jolley (R.L.) et al. - Ann Arbor : Ann Arbor Science Publishers : 291-305.
- Helz (G.R.) and Hsu (R.Y.),** 1978. - Volatile chloro and bromocarbons in coastal waters. - *Limnol. Oceanogr.*, **23** (5) : 858-869.

- Imman (G.W.) and Johnson (J.D.)**, 1978. - The effect of ammoniac concentration on the chemistry of chlorinated sea water. - in : Water chlorination, vol. 2/edited by Jolley (R.Y.) *et al.* - Ann. Arbor : Ann Arbor Science Publishers : 235-252.
- Johnson (J.D.)**, 1977. - Analytical problems in chlorination of saline water. - *Chesapeake Sci.*, **18** (1) : 116-118.
- Johnson (J.D.) and Overby (R.)**, 1971. - Bromine and bromamine disinfection chemistry. - *J. San. Eng. Div. ASCE*, **97** : 617-628.
- Khalanski (M.)**, 1977. - Influence du fonctionnement d'une centrale thermique sur la production primaire planctonique du port de Dunkerque. - In : Journées de la Thermoécologie, Brest, 15-16 novembre 1976 : 101-144.
- Maggi (P.), Lassus (P.) et Abarnou (A.)**, 1980. - Influence de chocs thermique et d'un traitement au chlore sur la croissance d'organismes phytoplanctoniques marins. I : La diatomée *Gyrosigma spebcerii*. - *Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches marit.*, N° 301 : 1-15.
- Péron (A.) et Courtot-Coupez (J.)**, 1978. - Dosage du brome par le rouge de phénol. Application au dosage du brome dans l'eau de mer. - *Analisis*, **6** (9) : 389-394.
- 1980. - Etude physico-chimique de la chloration de l'eau de la mer artificielle. - *Water Res.*, **14** : 329-332.
- 1980. - Etude physico-chimique de la chloration de l'eau de mer artificielle contenant de l'azote ammoniacal. - *Water Res.*, **14** : 883-890.
- Stewart (M.E.), Blogoslawski (W.J.), Hsu (R.Y.) and Helz (G.R.)**, 1979. - By products of oxidative biocides : toxicity to oyster larvae. - *Mar. Poll. Bull.*, **10** : 166-169.
- Sugam (R.) and Helz (G.R.)**, 1977. - Speciation of chlorine produced oxidants in marine waters : theoretical aspects. - *Chesapeake Sci.*, **18** (1) : 113-115.
-