

Sous-produits de chloration formés lors de la désinfection des eaux de piscines. Étude bibliographique

Joseph DE LAAT¹, Florence BERNE¹, Régis BRUNET²
et Cyril HUE³

¹ Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France

² IANESCO, 6 rue Carol Heitz, BP 90974, 86038 Poitiers Cedex, France

³ CREATMOS, Pôle des Éco-industries en Poitou-Charentes, 3 rue Raoul Follereau, 86000 Poitiers Cedex, France

(Article reçu le 15 janvier 2009 ; accepté le 3 avril 2009)

Résumé – Dans la première partie de cet article, une étude bibliographique présente les mécanismes de formation de sous-produits de chloration susceptibles de se former lors de la désinfection des eaux de piscines par réaction du chlore avec les principaux contaminants apportés par les baigneurs et en particulier avec les constituants majeurs de l'urée et de la sueur : ammoniacale, urée, créatinine, acides aminés... La seconde partie de l'article donne des exemples de valeurs de concentrations en sous-produits de chloration mesurées dans des eaux de piscines. Ces analyses montrent en particulier que les concentrations totales en sous-produits organohalogénés sont généralement comprises entre 500 et 1000 µg équivalent chlore par litre. Les sous-produits de chloration les plus abondants sont des composés de faible masse moléculaire apparente ($< 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), par ordre de concentrations décroissantes, les acides haloacétiques (acides di- et trichloroacétique), l'hydrate de chloral, les trihalométhanes et les haloacétonitriles.

Mots-clés : Urée, créatinine, acides aminés, chloration, sous-produits de désinfection, piscine

Abstract – **Disinfection by-products in swimming pool water. A literature review.** Chlorine is routinely used to disinfect swimming pool water. Along with its disinfectant properties, free chlorine is a strong oxidant and it reacts with inorganic and organic substances present in pool water, and in particular with the materials introduced into the swimming pool by the bathers (urine, sweat, dander, soap residues...).

The chlorine consumption of a pool water depends on the number of bathers and after a reaction time of 24 h, the chlorine demand has been estimated to be 10.5 ± 0.5 g of chlorine/bather. It is well-known that chlorination of swimming pool water leads to the formation of chloramines (referred as combined chlorine) and to trihalomethanes (THMs) which can have adverse health effects for swimmers and pool attendants. However, many other disinfection by-products (DBPs) can also be formed. In the first part of this paper, the pathways for the reaction of chlorine with the predominant nitrogenous compounds present in urine and sweat (ammonia, urea, creatinine, amino acids, amines...) have been reviewed. Concentrations of DBPs in real swimming pool waters have been reported in the second part of the paper.

Reactions of chlorine with ammonia, urea and creatinine lead to the formation of trichloramine as well as other by-products such as chloroureas from urea, chlorocreatinines, dimethylamine and formaldehyde from creatinine. Depending on the nature of the precursor and on the chlorine dose the reaction of chlorine with amino acids can yield N-chloramines and N,N-dichloramines, trichloramine, imines, chloroaldehydes, chloroacetoneitriles, aldehydes, chloral hydrate, cyanogen chloride and chloroform. Citric acid is a precursor for chloroform. Chlorination of dimethylamine can be a source for the formation of nitramine and nitrosodimethylamine. Chlorination of other materials of human origin (hair, skin and saliva) also produces DBPs.

Analyses of chlorinated swimming pool waters show that the concentrations of adsorbable organic halide (AOX) range between 500 and 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Membrane filtration fractionation shows that most of the DBPs are low molecular weight compounds ($< 1000 \text{ g.mol}^{-1}$). The predominant DBPs which are present at concentrations higher than $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ are di and trichloroacetic acids, chloral hydrate, dichloroacetoneitrile and chloroform. In the presence of bromide in water, brominated DBPs can be formed.

Volatile DBPs, such as trichloramine and trihalomethanes are also present in the atmosphere of indoor swimming pools. Trihalomethanes have also been detected in alveolar air, blood and urine of swimmers.

Keywords: Urea, creatinine, aminoacids, chlorination, disinfection by-products, swimming pool

1. INTRODUCTION

Les eaux des piscines publiques doivent être traitées afin d'obtenir une eau « filtrée, désinfectée et désinfectante ». La législation impose des dispositions techniques concernant l'installation de recyclage (hydraulicité) et de traitement des eaux, le taux de renouvellement de l'eau (30 L d'eau neuve par baigneur et par jour), la désinfection, la fréquentation... Dans la très grande majorité des installations, la désinfection est assurée par une injection de chlore gazeux ou d'eau de Javel et dans le cas de bassins non couverts, à l'aide de dérivés de l'acide isocyanurique. Sans addition d'acide isocyanurique, la teneur en chlore libre actif doit être comprise entre 0,4 et $1,4 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$ et la concentration en chlore combiné ne doit pas excéder $0,6 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$

Tableau I. Concentrations en composés azotés dans les fluides corporels et pollution azotée apportée par baigneur (Rapport OMS, 2006).

Table I. Concentrations of nitrogenous compounds in urine and in sweat.

Composé	Composition de la sueur		Composition de l'urine		Pollution apportée par baigneur*
	mg N.L ⁻¹	% de N total	mg N.L ⁻¹	% de N total	
Urée	680	68	10 240	84	320–840
Ammoniaque	180	18	560	5	30–60
Créatinine	7	1	640	5	15–50
Acides aminés	45	5	280	2	10–25
Autres composés	80	8	500	4	20–45
Azote total	992	100	12 220	100	400–1000

* Flux calculé pour 25 à 75 mL d'urine et 200 mL de sueur par baigneur.

(arrêté du 7 avril 1981). En présence d'acide isocyanurique, l'eau doit avoir une teneur en chlore disponible au moins égale à 2 mg.L⁻¹, une teneur en chlore combiné inférieure à 0,6 mg.L⁻¹ et une teneur en acide isocyanurique inférieure à 75 mg.L⁻¹.

Parallèlement à son action désinfectante, le chlore réagit également sur les composés organiques et minéraux présents dans l'eau des bassins. Ces composés sont introduits par l'eau d'appoint (eau de distribution), par les réactifs de traitement des eaux (coagulants, acides ou bases, désinfectants, stabilisants...). Les pollutions apportées par les baigneurs sont les phanères (cheveux, poils), les squames (peau), les sécrétions rhinopharyngées, la pollution fécale, les produits cosmétiques et plus particulièrement, l'urine et la sueur. Chaque baigneur introduirait dans l'eau environ 25 à 60 mL.h⁻¹ d'urine et entre 100 et 1000 mL.h⁻¹ de sueur en fonction de l'activité physique (Seux, 1988). L'urine et la sueur contiennent des sels minéraux, des acides organiques et surtout des composés azotés qui sont des composés réactifs vis-à-vis du chlore. 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.L⁻¹. Les principales molécules présentes dans les fluides corporels sont l'urée (65 à 85 %), l'ammoniaque, la créatinine, les acides aminés, les amines.

Seux (1988) a estimé les flux spécifiques de pollution apportée par un équivalent-baigneur et montré que la pollution rejetée par un équivalent-baigneur conduirait à des consommations de chlore de l'ordre de 7 g Cl₂ après 1 h et de 10,5 g Cl₂ après 24 h de réaction (tableau II). L'équivalent-baigneur est défini « comme étant l'activité statistique de *n* baigneurs, équivalente à celle d'un individu qui se baignerait seul, sans interruption, pendant une heure ».

Il est maintenant bien connu que la chloration des eaux de piscines conduit à la formation de trihalométhanes ainsi que de chloramines minérales et organiques, prises en compte dans le paramètre « chlore combiné ». La mesure du chlore combiné par la technique DPD (méthode titrimétrique par le sulfate de fer(II) et d'ammonium, ou colorimétrique) ne permet pas de différencier la nature des chloramines. En complément de la technique DPD, l'utilisation de la spectrométrie de masse avec introduction membranaire (MIMS) pour l'analyse de composés

Tableau II. Pollution apportée par un baigneur et consommations de chlore (Seux, 1988).
Table II. *Specific pollution and chlorine demand due to a bather.*

Paramètre	Valeur en g/éq.-baigneur
Apport de carbone organique total	0,55 à 1,0 g COT
Apport d'azote Kjeldhal	0,8 à 0,9 g N _{NTK}
Apport en azote ammoniacal	0,15 à 0,20 g N-NH ₄ ⁺
Apport en urée (60 % de l'azote rejeté)	1,0 à 1,6 g d'urée
Demande en chlore après 1 h	7,0 ± 0,5 g Cl ₂
Demande en chlore après 24 h	10,5 ± 0,5 g Cl ₂

volatils et semi-volatils permet actuellement d'apporter des informations sur la nature des sous-produits répondant à la DPD (Li et Blatchley, 2007).

Parmi les chloramines, la trichloramine (ou trichlorure d'azote), qui est extrêmement volatile, fait l'objet d'un suivi particulier en raison de son fort pouvoir irritant pour les yeux, les muqueuses et les voies respiratoires (Massin *et al.*, 1998, 2001 ; Bernard, 2007). Très récemment, « les travaux exposant aux dérivés aminés des produits chlorés tels que les chloramines dans les piscines » figurent dans le tableau n°66 des maladies professionnelles « rhinites et asthmes professionnels » du régime général de la Sécurité Sociale (décret 2003-110 du 11 février 2003).

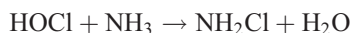
Outre les chloramines et les trihalométhanes, l'action du chlore sur la pollution apportée par les baigneurs conduit aussi à la formation de nombreux autres sous-produits, mais ceux-ci ne sont actuellement pas suivis par les autorités sanitaires. Cette étude a eu pour but principal de préciser la nature des sous-produits susceptibles de se former lors de la désinfection des eaux de piscines et en particulier lors de la réaction du chlore avec les constituants majeurs de l'urine et de la sueur. Nous présenterons aussi à la fin de cette étude des résultats analytiques permettant d'avoir des informations sur les concentrations des différentes classes de sous-produits de chloration présents dans les eaux de piscines.

2. SOUS-PRODUITS FORMÉS LORS DE LA CHLORATION DE COMPOSÉS APPORTÉS PAR LES BAIGNEURS

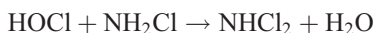
2.1. Formation des chloramines minérales par réaction du chlore avec l'ammoniaque

Lors de la chloration de solutions d'azote ammoniacal, la courbe d'évolution de la concentration en chlore total (chlore libre et chloramines) en fonction de la dose de chlore appliquée est connue sous le nom de courbe de breakpoint. Cette courbe fait apparaître trois zones :

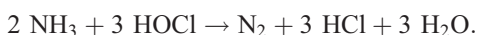
- une zone de formation de la monochloramine pour une dose inférieure à $1 \text{ mol Cl}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$ de N_{ammoniacal} :



- une zone de formation de la dichloramine et de sa destruction par réaction avec la monochloramine pour une dose comprise entre 1 et 1,5 mol $\text{Cl}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$ de $N_{\text{ammoniacal}}$:



- une zone d'apparition du chlore libre résiduel pour une dose supérieure à 1,5 mol $\text{Cl}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$ de $N_{\text{ammoniacal}}$ (soit $> 7,6 \text{ g de } \text{Cl}_2 \cdot \text{g}^{-1} N_{\text{ammoniacal}}$) correspondant à la réaction globale suivante :



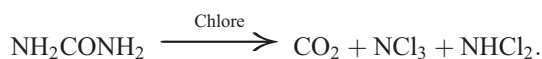
Dans la réalité, les réactions sont plus complexes car des réactions minoritaires conduisent à la formation de faibles quantités de nitrate et de trichloramine. La trichloramine formée à l'état de traces s'accumule dans le milieu car elle est relativement stable à pH neutre. Ces réactions secondaires conduisent à une stœchiométrie de réaction un peu supérieure à 1,5 mol de chlore $\cdot \text{mol}^{-1}$ d'azote ammoniacal ($\approx 8 \text{ g de } \text{Cl}_2 \cdot \text{g}^{-1} N_{\text{ammoniacal}}$). La présence d'autres composés réactifs vis-à-vis du chlore (composés organiques et substances minérales réductrices) peut aussi modifier l'allure de la courbe de breakpoint en raison de la compétition entre les différents composés vis-à-vis de la consommation du chlore libre.

Sur le plan appliqué, l'élimination de la pollution ammoniacale rejetée par les baigneurs (environ 0,1 à 0,2 g d'azote ammoniacal par baigneur) conduira à une consommation rapide de l'ordre 0,8 à 1,6 g de Cl_2 par baigneur.

2.2. Réactions du chlore sur l'urée

L'urée (NH_2CONH_2) représente environ 80 à 85 % de l'azote contenu dans l'urine et environ 60 % de la pollution azotée apportée par les baigneurs. Par ailleurs, l'urée peut aussi être formée lors de la chloration d'autres composés présents dans l'urine comme la créatinine (Tachikawa *et al.*, 2005).

La réaction entre l'urée et le chlore a été très peu étudiée. De Laat *et al.* (1982) ont montré que la demande en chlore de l'urée est de 3,8 mol $\cdot \text{mol}^{-1}$ après 15 h de réaction à pH 7 et que la chloration de l'urée ne produit pas de chloroforme. Seux (1988) a quant à lui supposé que la chloration de l'urée conduit pour les faibles taux de chloration à la formation de chloro-urées par substitution progressive des quatre atomes d'hydrogène. La dégradation de l'urée est alors totale pour un rapport de 4 moles de chlore par mole d'urée en milieu neutre et la chloration de l'urée représenterait, selon cet auteur, une source importante de production de di- et de trichloramine dans les eaux de piscines :



En utilisant différentes méthodes de dosage du chlore libre et du chlore combiné lors de la chloration de l'urée, Li et Blatchley (2007) observent aussi la formation de di- et/ou trichloramine par la méthode DPD mais uniquement la trichloramine

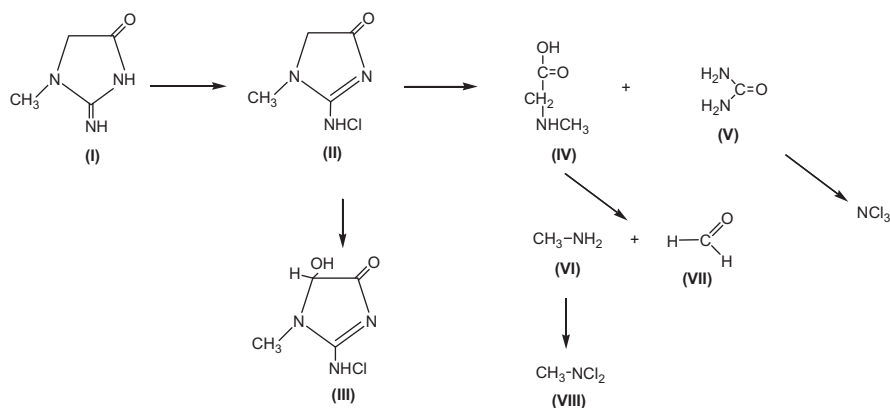


Fig. 1. Chloration de la créatinine à pH 7 (adapté de Tachikawa *et al.* (2005) et de Li et Blatchley (2007)).

Fig. 1. Proposed mechanism for the reaction of chlorine with creatinine.

par spectrométrie de masse. La présence après 1 h de réaction de chlore libre pour des taux de chloration de 2 et 3 mol.mol⁻¹ met en évidence la faible réactivité du chlore sur l'urée. Tachikawa *et al.* (2005) ont également analysé l'urée à des niveaux de concentrations de 180 et 650 µg.L⁻¹ en présence d'une concentration résiduelle en chlore libre de l'ordre de 0,8 à 0,9 mg.L⁻¹ dans deux eaux de piscines chlorées.

En traitement des eaux de piscines, l'urée représente environ 60 % de la pollution azotée apportée par les baigneurs (≈ 1 à 1,6 g urée/baigneur) et sa contribution à la consommation de chlore représenterait environ 5 à 7,5 g Cl₂/baigneur soit environ 50 à 75 % de la consommation totale de chlore (≈ 10,5 g Cl₂/baigneur). Contrairement à l'ammoniac, la vitesse de réaction du chlore sur l'urée est très lente et se déroule sur plusieurs dizaines d'heures. Les connaissances actuelles ne permettent pas de modéliser les cinétiques de formation et de disparition des chloro-urées et des chloramines.

2.3. Réactions du chlore sur la créatinine

La créatinine est présente dans l'urine à des concentrations de l'ordre de quelques centaines de mg.L⁻¹ et les quantités rejetées par baigneur sont estimées à environ 80 mg. La réaction du chlore avec la créatinine est très lente et consomme environ 7 moles de chlore par mole de créatinine après 72 h de réaction ([Créatinine]₀ = 50 µM, [Chlore]₀ = 400 µM, pH = 7) (Tachikawa *et al.*, 2005).

Dès 1980, Hamence observe la formation d'un composé qui répond comme la trichloramine à la DPD lors de la chloration de la créatinine. En étudiant l'influence du taux de chloration et du pH, Alouini et Seux (1988) proposent la formation de N-chlorocréatinine, de créatine, de 1-méthylhydantoïne, de chloramines et de CO₂. Ils montrent aussi que les chlorocréatinines oxydent les ions iodure et sont donc pris en compte dans le dosage du chlore total par la DPD.

En utilisant des techniques d'identification par spectrométrie de masse et RMN, Tachikawa *et al.* (2005) ont proposé le mécanisme réactionnel présenté dans la figure 1. Ces auteurs ont montré que la chloration de la créatinine conduit

à la N-chlorocréatinine (composé II) et à un dérivé hydroxylé de la N-chlorocréatinine (composé III) ($[Créatinine]_0 = 50 \mu M$, taux de chloration 0,5 à 8 mol.mol⁻¹, pH = 7). Leurs expériences démontrent également que ces deux dérivés monochlorés sont relativement stables en présence de chlore libre et donnent une réponse positive à la DPD.

L'hydrolyse des chlorocréatinines conduit ensuite à la libération d'urée (composé V), de la N-méthylglycine (composé IV) qui se décompose en formaldéhyde (composé VII) et en méthylamine (composé VI) qui réagit avec le chlore libre pour donner la N,N-dichlorométhylamine (composé VIII). La production de cette dichloramine organique augmente avec le temps de réaction et avec le taux de chloration pour atteindre des rendements de l'ordre de 50 % après 96 h de réaction. Cette production importante de N,N-dichlorométhylamine a également été mise en évidence par Li et Blatchley (2007) qui observent une production maximale en N,N-dichlorométhylamine de 0,66 mol.mol⁻¹ de créatinine. Leurs analyses confirment aussi la stabilité de ce produit dans l'eau en présence de chlore libre, confortant ainsi les observations de Poncin *et al.* (1984). Ces derniers ont en effet montré que la chloration de la méthylamine (5,1 < pH < 9) conduit à la formation de la N-chlorométhylamine puis de la N,N-dichlorométhylamine et que les chloramines organiques formées sont stables durant au moins 24 h, même en présence d'une concentration résiduelle en chlore libre.

La comparaison des méthodes d'analyse du chlore libre et du chlore combiné montre que la N,N-dichlorométhylamine répond comme la dichloramine par la méthode DPD. Les seules chloramines détectées par la spectrométrie de masse ont été la trichloramine qui proviendrait de la chloration de l'urée et la N,N-dichlorométhylamine qui résulterait de la chloration de la méthylamine (Li et Blatchley, 2007).

2.4. Réactions du chlore sur les acides aminés

Mécanisme général d'action du chlore sur les acides aminés

Le chlore réagit rapidement sur les fonctions -NH₂ des acides aminés pour conduire à des consommations en chlore variables, dépendantes en particulier de la nature de l'acide aminé et des groupements fonctionnels spécifiques de sa chaîne latérale. Par exemple, pour des concentrations initiales en acides aminés de 2,5 mg.L⁻¹ et des taux de chloration de 8 à 20 mol.mol⁻¹ (pH = 8,0 ; I = 10 μM ; 20 °C ; temps de contact = 72 h), les consommations en chlore sont comprises entre 2,4 et 16 mol.mol⁻¹ respectivement pour l'acide aspartique et le tryptophane (Hureiki *et al.*, 1994).

La figure 2 présente le schéma réactionnel général et les principaux sous-produits intermédiaires et finaux identifiés lors de la chloration d'acides aminés (Le Cloirec et Martin, 1986 ; Trehy *et al.*, 1986 ; Alouini et Seux, 1987 ; Nweke et Scully, 1989).

L'attaque électrophile du chlore sur l'azote conduit rapidement à la formation initiale d'une N-chloramine (composé II) (pour un rapport molaire chlore/acide aminé inférieur ou de l'ordre de 1). La décarboxylation de la N-chloramine aboutit ensuite à la formation d'une imine (composé IV) instable, qui s'hydrolyse pour donner un aldéhyde (composé VI). Pour des taux de chloration plus élevés, il se

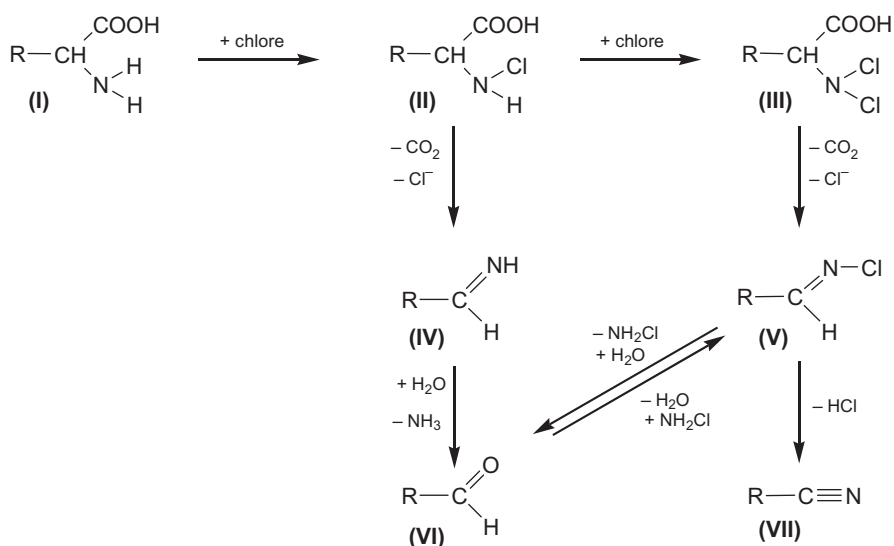


Fig. 2. Schéma général de chloration d'un acide aminé.

Fig. 2. General reaction scheme for the reaction of chlorine with amino-acids.

forme la N,N-dichloramine (composé III) qui se décarboxyle pour donner une N-chloroaldimine (composé V), composé précurseur d'un nitrile (composé VII). La présence de monochloramine pourrait aussi induire la formation de nitrile par réaction avec l'aldéhyde.

Lors de la chloration de la leucine et de la valine (1 mM), Freuze *et al.* (2005) montrent que l'aldéhyde (composé VI) est le principal sous-produit de réaction pour les faibles taux de chloration et que les nitriles (composé VII) sont majoritaires pour les forts taux de chloration. Cependant, les chloraldimines (composé V) formées comme intermédiaires réactionnels peuvent être relativement stables et être responsables d'une odeur caractéristique dans les eaux chlorées car les seuils de détection olfactifs sont très bas et de l'ordre du $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Réactions du chlore sur les acides aminés majeurs des fluides corporels

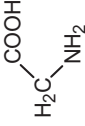


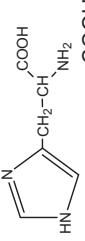
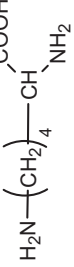
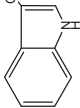
Les principaux acides aminés contenus dans l'urine, et donc susceptibles d'être présents dans les eaux de piscines, sont la glycine, l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'histidine, la lysine et le tryptophane. Pour ces acides aminés, le tableau III rapporte les demandes en chlore et les potentiels de formation de composés organohalogénés (TOXFP) et de chloroforme (CHCl_3FP) pour ces acides aminés (Hureiki *et al.*, 1994).

Mécanisme d'action du chlore sur la glycine

La glycine consomme plus de 5 moles de chlore par mole (tableau III). Pour un taux de chloration de $1 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, la chloration donne de la N-monochloroglycine (composé II) qui est relativement stable à pH neutre ($t_{50\%} \approx 45 \text{ h}$ à pH 7,5).

Tableau III. Demandes en chlore, potentiels de formation de TOX et de CHCl_3 , % du chlore consommé incorporé dans des composés organochlorés lors de la chloration d'acides aminés (l'acide aminé₀ = 2,5 et 100 mg.L⁻¹, [Chlore]₀ = 8 à 20 mol.mol⁻¹, pH = 8,0) (selon Hureiki *et al.*, 1994).

Table III. Chlorine demand, TOXFP and CHCl_3FP of aminoacids.

Composé	Structure	Demande en chlore mol.mol ⁻¹ (mg.mg ⁻¹ C)	TOXFP mol Cl ⁻ .mol ⁻¹ (μg.mg ⁻¹ C)	CHCl_3FP mol Cl ⁻ .mol ⁻¹ (μg.mg ⁻¹ C)	% incorporation
Glycine (C ₂ H ₅ NO ₂)		5,6 (16,5)	ND	ND	ND
Acide aspartique (C ₄ H ₇ NO ₄)		5,5 (8,1)	1,58 (1164 ± 55)	0,008 (6,3 ± 0,7)	30,2
Acide glutamique (C ₅ H ₉ NO ₄)		2,4 (2,8)	0,025 (14,8 ± 8,9)	0,001 (0,78 ± 0,09)	1,0
Histidine (C ₆ H ₉ N ₃ O ₂)		12 (11,9)	1,23 (606 ± 1)	0,023 (11,3 ± 1,0)	10,1
Lysine (C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂)		3,8 (3,7)	0,039 (19,5 ± 0,8)	0,005 (2,56 ± 0,36)	1,0
Tryptophane (C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂)		16 (8,5)	2,32 (623 ± 33)	0,692 (186 ± 0,5)	14,5

Sa décomposition conduit à la formation de formaldéhyde et d'ammoniac en passant par la formation de méthylimine ($\text{HN}=\text{CH}_2$) suivant le schéma général proposé à la figure 2. En présence d'un excès de chlore, il se forme la N,N-dichloroglycine (composé III), moins stable que la N-monochloroglycine et qui se décomposerait pour donner soit du formaldéhyde (composé VIII) et de la monochloramine, soit du cyanure (composé VI) lui-même très rapidement transformé en chlorure de cyanogène (composé VII) (fig. 3).

En chlorant des solutions de glycine ($[\text{Glycine}]_0 = 0$ à $40 \mu\text{M}$, $[\text{Chlore}]_0 = 200 \mu\text{M}$) à différents pH, Na et Olson (2006) ont montré qu'à un pH donné, la production de CNCl est proportionnelle à la concentration initiale en glycine, et augmente lorsque le pH passe de 4 à 6 pour atteindre 1 mol.mol^{-1} de glycine à pH compris entre 6 et 8. La formation de CNCl est limitée par la vitesse de décomposition soit de la N,N-dichloroglycine (composé III) soit du N-chloroiminocarboxylate (composé V).

Mécanisme d'action du chlore sur l'acide aspartique

L'acide aspartique présente une demande en chlore de l'ordre de $5,5 \text{ mol.mol}^{-1}$ et produit beaucoup de TOX ($1164 \mu\text{g Cl}^-. \text{mg}^{-1} \text{ C}$) et très peu de chloroforme (tableau III).

La chloration en excès de l'acide aspartique conduit à la formation de dichloroacétonitrile, et de trichloroacétaldéhyde (hydrate de chloral), précurseur par hydrolyse de chloroforme. Pour une concentration initiale en acide aspartique égale à 10 mg.L^{-1} , Trehy *et al.* (1986) ont observé après 162 min de chloration des productions en trichloroacétaldéhyde et en dichloroacétonitrile égales respectivement à $0,33 \text{ mg.L}^{-1}$ (rendement = 2,7 %) et $0,57 \text{ mg.L}^{-1}$ (rendement = 6,9 %) à pH 6,4. Ils ont aussi montré que la production de trichloroacétaldéhyde augmente avec le pH.

Mécanisme d'action du chlore sur la lysine

La lysine est un acide aminé basique et possède un second groupe $-\text{NH}_2$ terminal. Hureiki *et al.* (1994) ont montré que la chloration de la lysine consomme 3,8 moles de chlore par mole de lysine et produit peu de TOX ($19,5 \mu\text{g Cl}^-. \text{mg}^{-1} \text{ C}$) et de chloroforme ($0,005 \text{ mol.mol}^{-1}$). En chlorant la lysine ($1,43 \text{ mM}$) en tampon phosphates, Conyers et Scully (1997) ont montré que la concentration en chlore total est maximale pour un rapport molaire de 3 moles de chlore par mole de lysine. Pour les faibles taux de chloration ($< 2 \text{ mol.mol}^{-1}$), la chloration conduit principalement à la formation d'aldéhydes mono- et dichlorés ($\text{CINH}(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ et $\text{Cl}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$), alors que pour les forts taux de chloration ($> 3 \text{ mol.mol}^{-1}$), la réaction conduit à la production de nitrile ($\text{Cl}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$).

Mécanisme d'action du chlore sur l'arginine

La trichloramine est le seul sous-produit de chloration identifié par Li et Blatchley (2007) lors de la chloration de l'arginine à des rapports chlore/azote et des temps de contacts élevés.

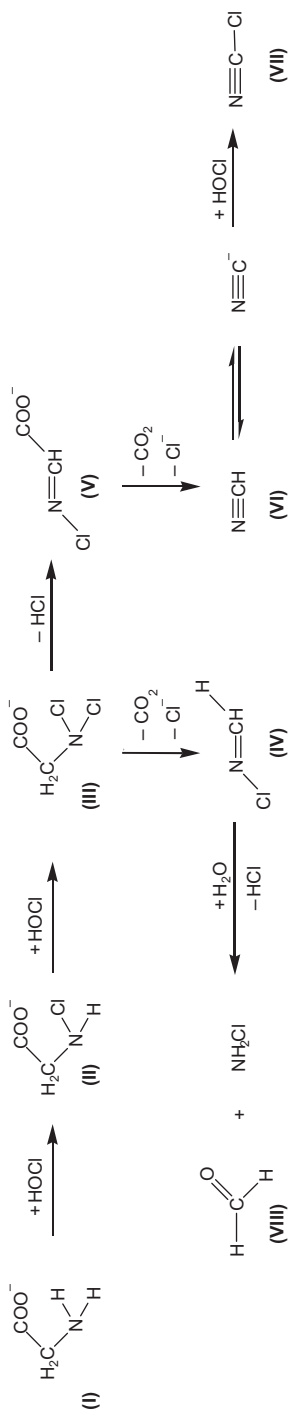


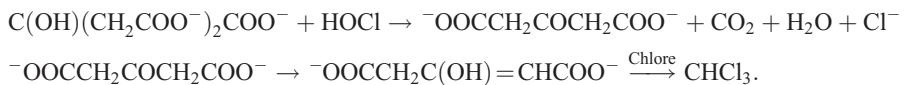
Fig. 3. Formation de CNCl à partir de la N,N-dichloroglycine (mécanisme proposé par Na et Olson, 2006).
Fig. 3. Proposed mechanism for the reaction of chlorine with glycine.

Mécanisme d'action du chlore sur l'histidine

L'histidine présente une forte demande en chlore ($12 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) et conduit à une production significative de TOX ($606 \text{ } \mu\text{g Cl}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ C}$) (tableau III). Lors de la chloration de l'histidine ($[\text{Histidine}]_0 = 18 \text{ } \mu\text{M}$, $[\text{Chlore}]_0 = 144 \text{ } \mu\text{M}$, tampon bicarbonates $\text{pH} = 7,5$, temps de contact = 96 h), Li et Blatchley (2007) ont mis en évidence comme principaux sous-produits volatils formés le dichloroacétonitrile et le chlorure de cyanogène. Ces auteurs soulignent que le dichloroacétonitrile peut représenter de 50 à 80 % de la réponse équivalente à la dichloramine obtenue par le dosage DPD (méthode titrimétrique au sulfate de fer(II) et d'ammonium).

2.5. Réactions du chlore sur l'acide citrique

L'acide citrique est présent à des concentrations variant entre 0,9 et 3,4 mM dans l'urine. Les quantités rejetées par baigneur pourraient alors être de l'ordre de 45 à 180 μmol /baigneur soit environ 3 à 12 mg C/baigneur. Larson et Rockwell (1979) ont montré que la chloration de l'acide citrique ($[\text{Acide citrique}]_0 = 0,75 \text{ mM}$, $[\text{Chlore}]_0 = 7,5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 5,5$ à 9, temps de contact = 2 h) conduit à la formation de chloroforme avec des rendements qui peuvent atteindre 78 % à $\text{pH} 7$. En utilisant des concentrations beaucoup plus faibles en acide citrique ($[\text{Acide citrique}]_0 = 5,2 \text{ } \mu\text{M}$, $[\text{Chlore}]_0 = 70$ à $200 \text{ } \mu\text{M}$, $\text{pH} = 5$ à 9), Blatchley *et al.* (2003) ont obtenu des concentrations de chloroforme de l'ordre de $250 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ après 50 h de réaction à $\text{pH} 7$, ce qui correspond à une production d'environ 0,5 mole de chloroforme par mole d'acide citrique. La vitesse de production de chloroforme serait contrôlée par la vitesse de décarboxylation de l'acide citrique qui conduit à la formation d'un céto-diacide, précurseur du chloroforme à partir de la forme énole (Larson et Rockwell, 1979) :



La présence de cuivre en solution catalyse la réaction de décarboxylation et augmente la vitesse de formation du chloroforme (Blatchley *et al.*, 2003).

Sur le plan appliqué, l'acide citrique libéré par les baigneurs (45 à 180 μmol /baigneur) peut donc être un bon précurseur de THM lors de la chloration des eaux de piscines.

2.6. Formation de la NDMA

Des nitrosamines comme la nitrosodiméthylamine (NDMA) peuvent aussi être formées lors de la chloration des eaux de piscines. La NDMA peut être produite par deux voies différentes à partir de la diméthylamine (fig. 4).

La dichloramine, formée par la réaction du chlore sur l'ammoniac, peut réagir sur la diméthylamine présente dans l'urine et la sueur pour former une diméthylhydrazine asymétrique (UDMH-Cl) qui est décomposée par l'oxygène dissous pour donner la NDMA (fig. 4a). La NDMA peut aussi être formée

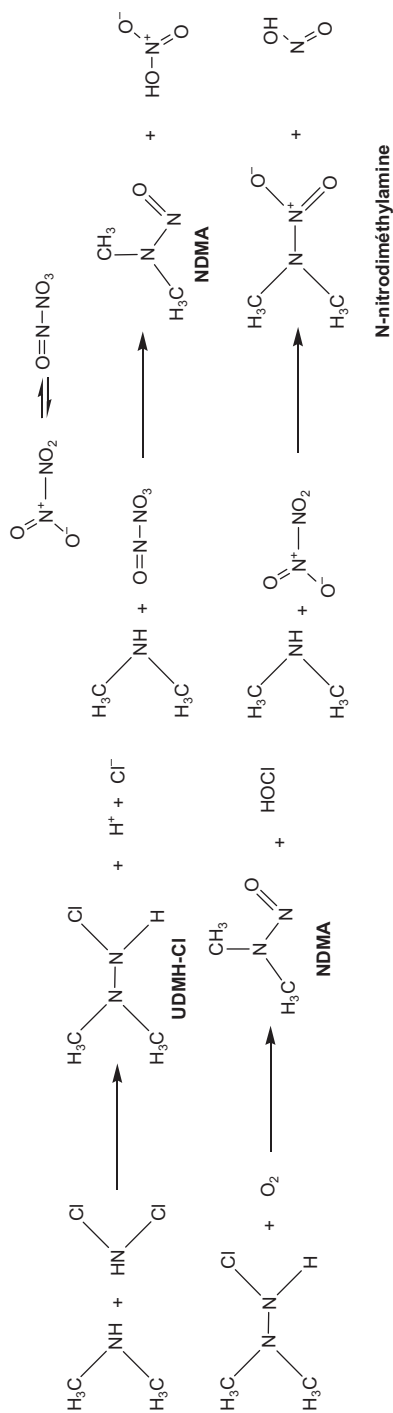


Fig. 4a. Réaction de NHCl₂ sur NH(CH₃)₂.

Fig. 4. Mécanismes de formation de la NDMA proposés par Schreiber et Mitch (2006) et Walse et Mitch (2008).

Fig. 4. Proposed mechanisms for the formation of NDMA.

Fig. 4b. Nitrosation de NH(CH₃)₂.

par nitrosation de diméthylamine. L'action du chlore sur les ions nitrite conduit en effet à la formation de ClNO_2 , qui par réaction avec une autre molécule de nitrite donne du N_2O_4 (agent nitratant) qui peut se tautomériser pour donner un agent nitrosant (ONONO_2). Les réactions des deux formes de N_2O_4 avec la diméthylamine conduisent alors soit à la NDMA, soit à la N-nitrodiméthylamine (fig. 4b) (Schreiber et Mitch, 2006 ; Walse et Mitch, 2008).

2.7. Formation de sous-produits à partir de la pollution particulaire

Il existe très peu d'études s'intéressant à la formation des composés organohalogénés à partir de la pollution particulaire générée par les baigneurs. Kim *et al.* (2002) ont montré que la chloration de matériaux d'origine corporelle, tels que les cheveux ou la peau, conduit à la formation de composés organohalogénés. Ces auteurs ont ainsi mis en évidence la formation de trihalométhanes (chloroforme, bromodichlorométhane) et de dichloroacétonitrile, après chloration de ces substrats en eau souterraine ou en eau de surface (pH = 7, 30 °C, 72 h de réaction).

3. STABILITÉ DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION EN MILIEU AQUEUX

Les concentrations en sous-produits de chloration dans les eaux de piscines dépendront de leur vitesse et de leur rendement de formation à partir des différents précurseurs, mais également de leur vitesse de disparition après leur formation (disparition par volatilisation, hydrolyse, photolyse...) ainsi que du taux de renouvellement de l'eau. Les sous-produits de chloration très volatils comme les trihalométhanes et la trichloramine peuvent passer en phase gazeuse et contaminer l'atmosphère des piscines couvertes. Compte tenu de la température, du pH et du temps de séjour hydraulique de l'eau dans les bassins (6 à 10 jours), nous pouvons distinguer des sous-produits non hydrolysables (trihalométhanes, acides trichloroacétique et bromodichloroacétique...), peu hydrolysables (hydrate de chloral, dichloroacétonitrile...), et assez facilement hydrolysables (trichloro-1,1,1 propanone, trichloroacétonitrile, chlorure de cyanogène) (Croué et Reckow, 1989 ; Glezer *et al.*, 1999 ; Zhang et Minear, 2002).

4. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DE CHLORATION DANS L'EAU DES PISCINES

4.1. Conditionnement des échantillons

Sur le plan analytique, des précautions doivent être prises afin d'éviter la décomposition des sous-produits lors du stockage des échantillons. Une absence d'acidification peut par exemple conduire à une surestimation de la concentration en THM suite à l'hydrolyse de certains sous-produits comme la transformation de l'hydrate de chloral en chloroforme. Elle peut aussi conduire à une sous-estimation de la concentration en AOX et en certains sous-produits de chloration suite

à des réactions d'hydrolyse et de déshalogénéation. La neutralisation du chlore libre résiduel par des réducteurs chimiques comme le sulfite de sodium ou le thiosulfate de sodium peut, à pH neutre, conduire à une dégradation de sous-produits comme la chloropicrine, le chlorure de cyanogène, les haloacétonitriles... L'utilisation d'un agent réducteur modéré comme l'acide ascorbique et l'acidification à un pH de l'ordre de 4 à 4,5 semblent être un bon compromis pour le stockage et l'analyse de la plupart des sous-produits de chloration.

4.2. Concentrations en sous-produits dans les eaux de piscines

Les publications scientifiques donnant des concentrations en sous-produits de chloration dans les eaux de piscines sont très peu nombreuses. Les premiers travaux publiés au début des années 1980 ont présenté des données concernant les THM. Ainsi, Chambon *et al.* (1983) ont mesuré les concentrations en THM dans 42 échantillons d'eaux de piscines françaises. Ils ont trouvé des concentrations en CHCl_3 variant entre 43 et 665 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les piscines traitées au chlore (valeur moyenne 271 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 10 valeurs) et entre 43 et 543 pour des piscines traitées à l'hypochlorite de sodium (valeur moyenne 163 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 14 valeurs). Laurent *et al.* (1983) ont obtenu des concentrations moyennes en chloroforme comprises entre 60 et 130 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans six piscines traitées au chlore (une analyse mensuelle pendant 18 mois). En 1988, des concentrations en THM variant entre 200 et 400 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (dont environ 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de CHBr_3) ont été mesurées dans une eau de piscine traitée au chlore et alimentée par une eau de forage chargée en bromure (Hartemann *et al.*, 1988).

Glauner *et al.* (2005) ont étudié le fractionnement par taille du carbone organique (COT) et des composés organohalogénés (AOX) contenus dans des eaux de piscines. Ils ont montré que la distribution des masses moléculaires apparentes présente le même profil pour le COT et les AOX et que, dans les eaux étudiées, les AOX sont très majoritairement constitués de molécules de masses molaires apparentes inférieures à 1000 Da.

En se basant sur les sous-produits identifiés dans les eaux de distribution chlorées (Richardson *et al.*, 2007), quelques publications ont donné, à partir des années 1990, des concentrations en AOX, en acides haloacétiques, en haloacétonitriles, en hydrate de chloral et en halopicrines dans les eaux de piscines. Les concentrations mesurées dans les bassins couverts ou de plein air ont été compilées par l'OMS (2006) (tableau IV). Le tableau V donne quant à lui les concentrations mesurées par l'IANESCO dans quelques eaux de piscines publiques françaises.

L'examen des données démontre que les concentrations en sous-produits de chloration varient énormément d'une piscine à une autre. Ces fortes variations ne peuvent être expliquées qu'en examinant pour chaque piscine les paramètres de qualité de l'eau d'appoint (origine de l'eau, teneur en ions bromure...), les traitements mis en œuvre dans la filière de traitement (adsorption, stripping, déchloramination UV, taux de chloration...) et les conditions d'exploitation (fréquentation, taux de renouvellement de l'eau, hygiène des baigneurs...).

Les analyses mettent en évidence que les concentrations des sous-produits de chloration sont en général beaucoup plus élevées dans les eaux de piscines que dans les eaux de distribution chlorées et que les contributions des différentes classes de sous-produits au paramètre AOX dans les eaux de piscines et dans les eaux

Tableau IV. Concentrations moyennes et extrêmes en sous-produits de chloration dans des eaux de piscines relevées dans les publications compilées par l'OMS (2006).

Table IV. Concentrations of disinfection by-products measured in swimming pool waters.

Sous-produits de chloration	Moyennes ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Valeurs extrêmes ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Chloroforme	11,4–121	0,5–980
Haloacétonitriles		
Dichloroacétonitrile	9,9–45	< 0,01–148
Dibromoacétonitrile	0,6–2,5	< 0,01–24
Trichloroacétonitrile	1,3–1,7	< 0,01–10
Hydrate de chloral	265	(une seule donnée)
Acides haloacétiques		
Acide monochloroacétique	26–32	2,5–112
Acide monobromoacétique	0,06–0,32	< 0,5–3,3
Acide dichloroacétique	8,8–23	1,8–562
Acide dibromoacétique	0,08–0,64	< 0,1–7,7
Acide trichloroacétique	42–249	3,5–887
Chloropicrine	0,2–0,32	< 0,01–2,6

Tableau V. Exemples de valeurs de concentrations en sous-produits de chloration mesurées par l'IANESCO dans plusieurs piscines françaises.

Table V. Concentrations of disinfection by-products measured in French swimming pool waters.

Paramètre	Piscine						
	A	B	C	D	E	F	G
COT (mg C.L^{-1})	3,7	5,6	4,1	-	4,0	3,1	3,7
AOX ($\mu\text{g éq. Cl.L}^{-1}$)	715	1000	620	700	545	565	615
Trihalométhanes ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
Chloroforme	45	59	110	50,5	25,0	41,5	19,5
Bromodichlorométhane	2	6,0	6,0	3,1	2,6	4,6	1,5
Dibromochlorométhane	0,3	3,0	1,1	0,6	0,7	0,9	< 0,5
Bromoforme	< 2	2	< 0,5	< 2	< 0,5	< 0,5	< 0,5
THM totaux	47,3	70	117,1	54,2	28,3	47,0	21,0
Haloacétonitriles ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
Dichloroacétonitrile	1,6	36	21	2,5	19,7	27,5	15,5
Trichloroacétonitrile		< 0,5	< 0,5		< 0,6	< 0,6	< 0,6
Hydrate de chloral ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	96,5	190	110	149,9	105,3	141,0	130,5
Acides haloacétiques ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
Acide chloroacétique		40	20		9,6	9,2	10,3
Acide dichloroacétique	479	550	430	870	128,3	77,0	131,5
Acide trichloroacétique	104	240	170	160	193,7	227,0	148,0
Acide dibromoacétique	16,5	7,2	< 5	16,5	9,5	< 5	< 5

de distribution sont différentes. Par exemple, les THM ne représentent environ que 3 à 5 % du paramètre AOX pour les eaux de piscines contre 15 à 25 % pour les eaux de distribution. Par contre, l'hydrate de chloral représente 10 à 20 % du paramètre AOX pour les eaux de piscines et seulement 1 à 1,5 % pour les eaux de distribution. Ces différences peuvent s'expliquer par une perte de THM dans les eaux de piscines par volatilisation et par le fait que la nature chimique des précurseurs des sous-produits de chloration dans ces deux types d'eaux sont très différentes : matières organiques naturelles pour les eaux de distribution, molécules azotées simples apportées par les baigneurs pour les eaux de piscines.

Très récemment, Walse et Mitch (2008) ont mesuré des concentrations moyennes en N-nitrosodiméthylamine (NDMA) de l'ordre de 5,3 ng.L⁻¹ dans une eau de piscine de plein air, 32 ng.L⁻¹ dans une eau de piscine couverte et de l'ordre de 313 ng.L⁻¹ dans un bain bouillonnant. Ces concentrations peuvent être jusqu'à 500 fois plus élevées que celles mesurées dans les eaux de distribution. Deux autres nitrosamines, la N-nitrosodibutylamine et la N-nitrosopipéridine ont également été détectées à des concentrations proches de la limite de quantification. Ces auteurs ont aussi mis en évidence la présence de la N-nitrodiméthylamine (DMNA) à des concentrations de l'ordre de 50 à 60 ng.L⁻¹ en piscines (couvertes et de plein air) et de 203 ng.L⁻¹ dans les bains bouillonnants, teneurs qui ont pu être corrélées à la concentration en nitrite dans les eaux.

4.3. Concentrations en sous-produits dans l'air des piscines couvertes

En raison de leur grande volatilité et de leurs effets sur la santé des baigneurs et des maîtres-nageurs, la trichloramine et les THM sont les sous-produits de chloration qui sont analysés dans les atmosphères des halls des piscines couvertes. La norme NF X 43-267 (juillet 2004) décrit une procédure de mise au point et de mise en œuvre de méthodes de prélèvement par pompage sur des tubes à adsorption et d'analyse d'agents chimiques de l'air. Cette norme a été élaborée en se basant sur le recueil « MétroPOL » (métrologie des polluants) qui rassemble les méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air mises au point notamment par l'INRS.

Les travaux réalisés par l'INRS (Héry *et al.*, 1995) ont montré que les concentrations moyennes en trichloramine (exprimées en équivalent NCl₃) dans les atmosphères de sept piscines classiques et de cinq centres ludiques ont été comprises entre 0,15 et 1,25 mg.m⁻³ avec des concentrations qui pouvaient atteindre 2 mg.m⁻³ dans des conditions extrêmes. Les concentrations les plus élevées ont été observées dans les centres de loisirs nautiques. Les facteurs qui favorisent les fortes concentrations en NCl₃ dans l'air sont multiples : une forte fréquentation, une température de l'eau élevée, l'agitation de l'eau (bassins à vagues, bains bouillonnants...), la ventilation des locaux. La trichloramine est le principal agent irritant oculaire et respiratoire présent dans l'air des piscines couvertes. L'INRS a proposé une valeur limite de confort de 0,5 mg.m⁻³ pour laquelle les personnes ne ressentent aucune gêne (Héry *et al.*, 1995).

En ce qui concerne les THM, les teneurs en CHCl₃ dans l'air des piscines couvertes sont généralement de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de µg.m⁻³ (OMS, 2006). Lahl *et al.* (1981) ont mesuré des concentrations moyennes en CHCl₃ comprises entre 37 et 241 µg.m⁻³ pour CHCl₃ dans l'atmosphère de huit piscines couvertes de Brême et montré que la concentration en CHCl₃ est beaucoup

plus élevée juste au-dessus de la surface de l'eau qu'à une hauteur de 2 m. Par ingestion, inhalation ou passage à travers la peau, les THM peuvent être présents dans l'air alvéolaire, le sang (OMS, 2006) et dans l'urine des nageurs ou des maîtres-nageurs (Caro et Gallego, 2007).

5. CONCLUSIONS

Les études consacrées à l'influence des sous-produits de chloration sur le confort (irritations oculaires et respiratoires) et la santé (asthmes, allergies, cancers) des nageurs et des maîtres-nageurs se sont jusqu'à présent intéressées à la trichloramine et aux THM. Les études récentes ont mis en évidence la formation de chloramines organiques (comme la N,N-dichlorométhylamine) et ont montré que les THM ne représentent qu'une très faible fraction de la concentration totale en composés organochlorés. Les rares données actuellement disponibles montrent ainsi que les concentrations en acides haloacétiques, haloacétonitriles, hydrate de chloral et en nitrosamines dans les eaux de piscines sont beaucoup plus élevées que dans les eaux de distribution chlorées. De plus, de nombreux autres composés non encore analysés peuvent potentiellement être présents (aldéhydes, chloroaldimines, imines...). Les risques liés à la présence de tous ces composés sur la santé méritent d'être évalués par des études épidémiologiques et/ou toxicologiques en vue de modifier éventuellement les filières de traitement des eaux de piscines tout en maintenant une très bonne qualité des eaux sur le plan microbiologique.

RÉFÉRENCES

- Alouini Z. et Seux R., 1987. Cinétiques et mécanismes de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides α -aminés lors de la désinfection des eaux. *Wat. Res.*, 21, 3, 335–343.
- Alouini Z. et Seux R., 1988. Cinétiques et mécanismes de la dégradation de la créatinine sous l'action de l'hypochlorite. *Wat. Res.*, 22, 12, 1519–1526.
- Bernard A., 2007. Chlorination products: Emerging links with allergic diseases. *Curr. Med. Chem.*, 14, 16, 1771–1782.
- Blatchley III E.R., Margetas D. et Duggirala R., 2003. Copper catalysis in chloroform formation during water chlorination. *Wat. Res.*, 37, 4385–4394.
- Caro J. et Gallego M., 2007. Assessment of exposure of workers and swimmers to trihalomethanes in an indoor swimming pool. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 13, 4793–4798.
- Chambon P., Taveau M., Morin M., Chambon R. et Vial J., 1983. Survey of trihalomethane levels in Rhone-Alps water-supplies – estimates on the formation of chloroform in waste-water treatment plants and swimming pools. *Wat. Res.*, 17, 1, 65–69.
- Conyers B. et Scully F.E., 1997. Chloramines V: Products and implications of the chlorination of lysine in municipal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 6, 1580–1585.
- Croué J.P. et Reckhow D.A., 1989. Destruction of chlorination by-products with sulfite. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 11, 1412–1419.
- De Laat J., Merlet N. et Doré M., 1982. Chloration de composés organiques : demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de trihalométhanes. Influence de l'azote ammoniacal. *Wat. Res.*, 16, 10, 1437–1450.

- Freuze I., Brosillon S., Laplanche A., Tozza D. et Cavard J., 2005. Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Wat. Res.*, 39, 12, 2636–2642.
- Glauner T., Waldmann P., Frimmel F.H. et Zwiener C., 2005. Swimming pool water – fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. *Wat. Res.*, 39, 4494–4502.
- Glezer V., Harris B., Tal N., Iosefzon B. et Lev O., 1999. Hydrolysis of haloacetonitriles: Linear free energy relationship, kinetics and products. *Wat. Res.*, 33, 1938–1948.
- Hamence H., 1980. The chlorination of swimming pools and the presence of apparent nitrogen trichloride. *J. Assoc. Public. Anal.*, 18, 125–128.
- Hartemann P., Gehin Ch., Paquin J.L., Français Th. et Morlot M., 1988. Teneurs en haloformes de l'eau des piscines publiques et conséquences pour les usagers et la législation. *J. Français d'Hydrologie*, 19, 2, 231–240.
- Héry M., Hecht G., Gerber J.M., Gendre J.C., Hubert G. et Rebuffaud J., 1995. Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools. *Ann. Occup. Hyg.*, 39, 4, 427–439.
- Hureiki L., Croué J.P. et Legube B., 1994. Chlorination studies of free and combined amino acids. *Wat. Res.*, 28, 12, 2521–2531.
- Kim H., Shim J. et Lee S., 2002. Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere*, 46, 123–130.
- Lahl U., Bätjer K., Von Düselen J., Gabel B., Stachel B. et Thiemann W., 1981. Distribution and balance of volatile halogenated hydrocarbons in the water and air of covered swimming pools using chlorine for water disinfection. *Wat. Res.*, 15, 7, 803–814.
- Larson R.A. et Rockwell A.L., 1979. Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 3, 325–329.
- Laurent A.M., Le Moullec Y. et Festy B., 1983. Formation de composés haloformes dans les eaux de piscines traitées par le chlore ou le brome. *J. Français d'Hydrologie*, 14, 1, 89–103.
- Le Cloirec C. et Martin G., 1986. Evolution of amino acids in water treatment plants and the effect of chlorination on amino acids. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, 5, 821–834.
- Li J. et Blatchley III E.R., 2007. Volatile disinfection byproduct formation from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 19, 6732–6739.
- Massin N., Bohadana A., Wild P., Héry M., Toamain J.P. et Hubert G., 1998. Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools. *Occup. Environ. Med.*, 55, 258–263.
- Massin N., Bohadana B., Wild P., Héry M., Toamain J.P. et Hubert G., 2001. Maîtres nageurs sauveteurs exposés au trichlorure d'azote dans les piscines couvertes : symptômes respiratoires et réactivité bronchique. *Documents pour le médecin du travail*, 86, 183–191.
- Na C. et Olson T.M., 2006. Mechanism and kinetics of cyanogen chloride formation from the chlorination of glycine. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1469–1477.
- Nweke A. et Scully F.E., 1989. Stable N-chloroaldimines and other products of the chlorination of isoleucine in model solutions and in a wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 989–994.
- OMS, 2006. Guidelines for safe recreational water environments. World Health Organization, Volume 2 : Swimming pools and similar environments, 120 pages.
- Poncin J., Le Cloirec C. et Martin G., 1984. Étude cinétique de la chloration de la méthylamine par l'hypochlorite de sodium en milieu aqueux dilué. *Environ. Technol. Letters*, 5, 263–274.
- Richardson S.D., Plewa M.J., Wagner E.D., Schoeny R. et DeMarini D.M., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutat. Res. - Rev. Mutat. Res.*, 636, 1–3, 178–242.

- Schreiber I.M. et Mitch W.A., 2006. Nitrosamine formation pathway revisited: The importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 19, 6007–6014.
- Seux R., 1988. Évolution de la pollution apportée par les baigneurs dans les eaux de piscines sous l'action du chlore. *J. Français d'Hydrologie*, 19, 2, 151–168.
- Tachikawa M., Aburada T., Tezuka M. et Sawamura R., 2005. Occurrence and production of chloramines in the chlorination of creatinine in aqueous solution. *Wat. Res.*, 39, 371–379.
- Trehy M.L., Yost R.A. et Miles C.J., 1986. Chlorination byproducts of amino acids in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1117–1122.
- Walse S.S. et Mitch W.A., 2008. Nitrosamine carcinogens also swim in chlorinated pools. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4, 1032–1037.
- Zhang X. et Minear R.A., 2002. Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water. *Wat. Res.*, 36, 3665–3673.