



Développement et validation d'une méthode d'analyse des ions bromates à l'état trace dans les eaux embouteillées de la République de Djibouti

Farhan Bouraleh Hoch^{1,2}, Mohamed Osman Awaleh^{2*}

¹Laboratoire de Chimie, Institut des Sciences de la Terre, Centre d'Etudes et de Recherches de Djibouti (CERD), Route de l'aéroport, B.P. 486, Djibouti – ville, République de Djibouti.

²Institut des Sciences de la Terre, Centre d'Etudes et de Recherches de Djibouti (CERD), Route de l'aéroport, B.P. 486, Djibouti – ville, République de Djibouti.

*Correspondance, courriel : awaleh@gmail.com

Résumé

Une attention spéciale doit être apportée aux ions bromates (BrO_3^-), en raison de leur classification actuelle par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) comme substance potentiellement cancérigène pour l'homme. De ce fait, une méthode de dosage des ions bromates à l'état trace dans les eaux de consommation de Djibouti a été développée et validée. La limite de détection (LD), la limite de quantification de la méthode (LQ), la sensibilité, la réplicabilité, la répétabilité, la justesse et le taux de récupération de cette méthode analytique sont respectivement $1.51 \mu\text{g/L}$, $5.04 \mu\text{g/L}$, $0,0167 \mu\text{S}/\mu\text{g/L}$, ± 1.4 , ± 1.2 , 99.46% , $95.83 - 101.50 \%$. Les valeurs obtenues avec la méthode analytique développée au CERD ont été confirmées par des analyses effectuées dans un laboratoire Français accrédité pour les analyses des eaux. La validation de cette méthode a permis la mise en place d'un système de surveillance des bromates dans les eaux consommées en république de Djibouti (eau de robinet ou eaux embouteillées). La surveillance des bromates dans les eaux embouteillées de Djibouti a révélé que certaines eaux embouteillées présentaient des teneurs en bromates supérieures aux normes OMS ($10 \mu\text{g/L}$). Les forts teneurs en bromates des ces eaux embouteillées pourraient être occasionnées par une ozonation non maîtrisée.

Mots clefs : Bromates, Ozonation, CIRC, CERD, OMS

Farhan Bouraleh Hoch

Abstract

Special attention must be paid to bromate ions (BrO_3^-), due to their current classification by the International Agency for Research on Cancer (IARC) as possibly carcinogenic to humans. For this purpose, a method for the determination of bromate ions at trace level in Djibouti drinking water has been developed and validated. The detection limit, the quantitation limit, the sensitivity, the repeatability, the reproducibility, the precision and the recovery of this analytical method are respectively $1.6 \mu\text{g/L}$, $5.29 \mu\text{g/L}$, $0,0167 \mu\text{S}/\mu\text{g/L}$, ± 1.4 , ± 1.2 , 99.46% , $95.83 - 101.50\%$. In addition, an inter-laboratory analysis shown clearly that the analytical method developed in the present study gave the same results than those of an accredited French Laboratory (QUALIO, Besançon). The monitoring of bromate in Djibouti bottled waters revealed that some bottled waters showed bromate levels above the WHO standards ($10 \mu\text{g/L}$). Uncontrolled ozonation process may be responsible of the high bromated contain observed for some Djibouti bottled waters.

Keywords : Bromates, Ozonation, IARC, CERD, WHO

1. Introduction

Les eaux minéralisées produites en républiques de Djibouti sont Crystal, IlJano, Eau de Tadjourah et Bio. Pour Crystal, des eaux de mer sont déminéralisées puis reminéralisées. Tandis que pour les trois autres eaux embouteillées de Djibouti, les eaux sont extraites de la nappe phréatique avant d'être déminéralisées.

Ces eaux minéralisées sont produites suites à différentes procédés physico-chimiques. L'ensemble de ces eaux sont désinfectées avant leurs embouteillages. La désinfection est un traitement qui permet de détruire ou d'éliminer les microorganismes susceptibles de transmettre des maladies ; ce traitement n'inclut pas nécessairement la stérilisation, qui est la destruction de tous les organismes vivants dans un milieu donné.

Généralement, on peut procéder à la désinfection en ajoutant à l'eau une certaine quantité d'un produit chimique doté de propriétés germicides ou en utilisant des rayonnements ultra-violets. Les techniques de désinfection les plus utilisées pour les eaux embouteillées sont principalement l'ozonation (traitement chimique) et les rayonnements ultra-violets.

Farhan Bouraleh Hoch

L'ozonation génère des ions bromates (BrO_3^-). La formation de ces sous-produits de désinfection (SPD) a gagné une attention particulière depuis la découverte que les bromates sont des cancérigènes potentiels pour l'homme [1 – 3]. De ce fait, l'organisation mondiale de la santé (OMS) préconise une valeur guide provisoire de $10\mu\text{g/L}$ associée à un risque de cancer de 5.10^{-5} pour une exposition vie entière (cette préconisation est provisoire au regard des incertitudes scientifiques), ce qui signifierait qu'une personne sur 20000 serait touchée par le cancer si celles-ci étaient exposées durant toute leur vie à cette concentration [2].

Il est intéressant de rappeler que le décret n°2001-0010/PR/MCIA régleme les eaux conditionnées destinées à la consommation humaine en république de Djibouti. Toutefois, ce décret ne fixe pas de limites pour les bromates, chlorates, chlorites et trihalométhanes entre autres bien que certains de ces SPD soient cancérigènes [4].

La présente étude porte sur le développement et la validation d'une méthode d'analyse des ions bromates à l'état trace dans les eaux de consommation de Djibouti (eaux de robinet et eaux embouteillées). Et ainsi de voir si ces teneurs en bromates sont conformes aux normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).

2. Méthodes et matériels

Les concentrations en bromates ont été déterminées par chromatographie ionique à l'aide d'un chromatographe DionexTM ICS 3000. Le pilotage des analyses et le traitement des données se font par le programme Chromeleon[®] 6.80. Les éluents sont délivrés sous pression d'air sec. La colonne de séparation, est protégée par une colonne de garde pour éviter les problèmes de colmatage et de contamination. Les conditions opératoires et la composition des éluents utilisés par le système de chromatographie ionique pour les analyses sont résumées dans le Tableau 1.

Toutes les solutions (réactifs, standards et solution de contrôles qualités) ont été préparées avec de l'eau déminéralisée ultra-pure. La conductivité électrique de l'eau déminéralisée ultra-pure, produite avec un Millipore Simplicity[®], est d'au moins $0.05\mu\text{S/cm}$.

Une solution mère (100 mg/L) de bromate a été préparée à partir de sels de bromate de potassium de grade analytique, KBrO_3 (CAS n°7758-01-2). Cette solution mère est stable pour deux semaines si elle est conservée à l'abri de la lumière et à 4°C . Une solution étalon intermédiaire de dosage (1 mg/L) a été préparée à partir de cette solution mère. Les standards

utilisés pour cette méthode (250 µg/L, 100 µg/L, 50 µg/L, 25 µg/L et 10 µg/L) ont été préparés à partir de la solution étalon intermédiaire de dosage (1000 µg/L).

Tableau 1. Conditions opératoires utilisées pour l'analyse des bromates en chromatographie ionique.

Colonne	IonPac AS19 SC-4mm analytical column (250 mm × 4 mm I.D.), AG19 SC 4mm guard
Température de la colonne	30°C
Composition de l'éluant	20 mM de KOH
Flux de l'éluant	1 ml/min
Suppresseur ASRS	Suppresseur auto-régénérant ULTRA II (4mm)
Détection	cellule de conductimétrique
Volume d'injection	10 µl
Pression	1700 psi
Durée de l'analyse	7 minutes
Temps de rétention du Bromate	4.20 min

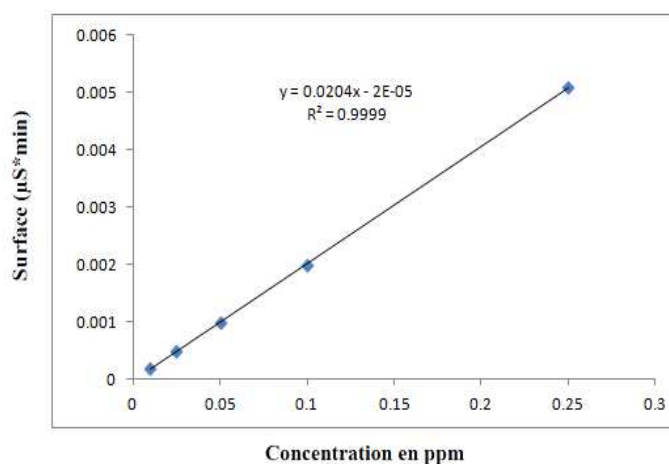
Des bouteilles d'eau minéralisées produites et/ou commercialisées à Djibouti (eau de Tadjourah, Crystal, IL Jano, Bio, Masafi, Contrex, Pierval, etc.) correspondantes à différentes productions ont été prises au hasard dans des boutiques et supermarchés de la ville de Djibouti pour des fins d'analyses des bromates.

Tous les éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons. Un seuil limite de 5 % a été fixé pour l'erreur relative du contrôle qualité et un seuil limite de 10% pour les répliques.

Les courbes de calibration pour l'ensemble des analyses ont des régressions allant de 99.95 % à 99.99 % (Tableau 2 et Figure 1).

Tableau 2. Concentration en bromates des standards [23]

Concentration	Bromate ($\mu\text{g/L}$)
Standard 1	249.9
standard 2	100.1
Standard3	50.3
standard 4	24.9
standard5	10.0

**Figure 1.** Courbe de calibration pour les analyses des ions bromates [23].

La résolution d'une méthode est le pouvoir de séparation des composés, elle est quantifiable par le rapport $R = (d/m)$, où d est la distance séparant les sommets des pics, et m la moyenne des largeurs à la base des pics. Plus le rapport R est supérieur à 2 et meilleur est la résolution. Dans la Figure 2 ci-dessous, on constate que la séparation est d'autant meilleure que R est plus grand. Ainsi pour deux pics d'aires voisines, lorsque la résolution R est supérieure à 2.34, la séparation est pratiquement complète, ce qui est le cas ici. Cela est dû au fait que le chlorure est élué un peu tardivement par rapport au bromate.

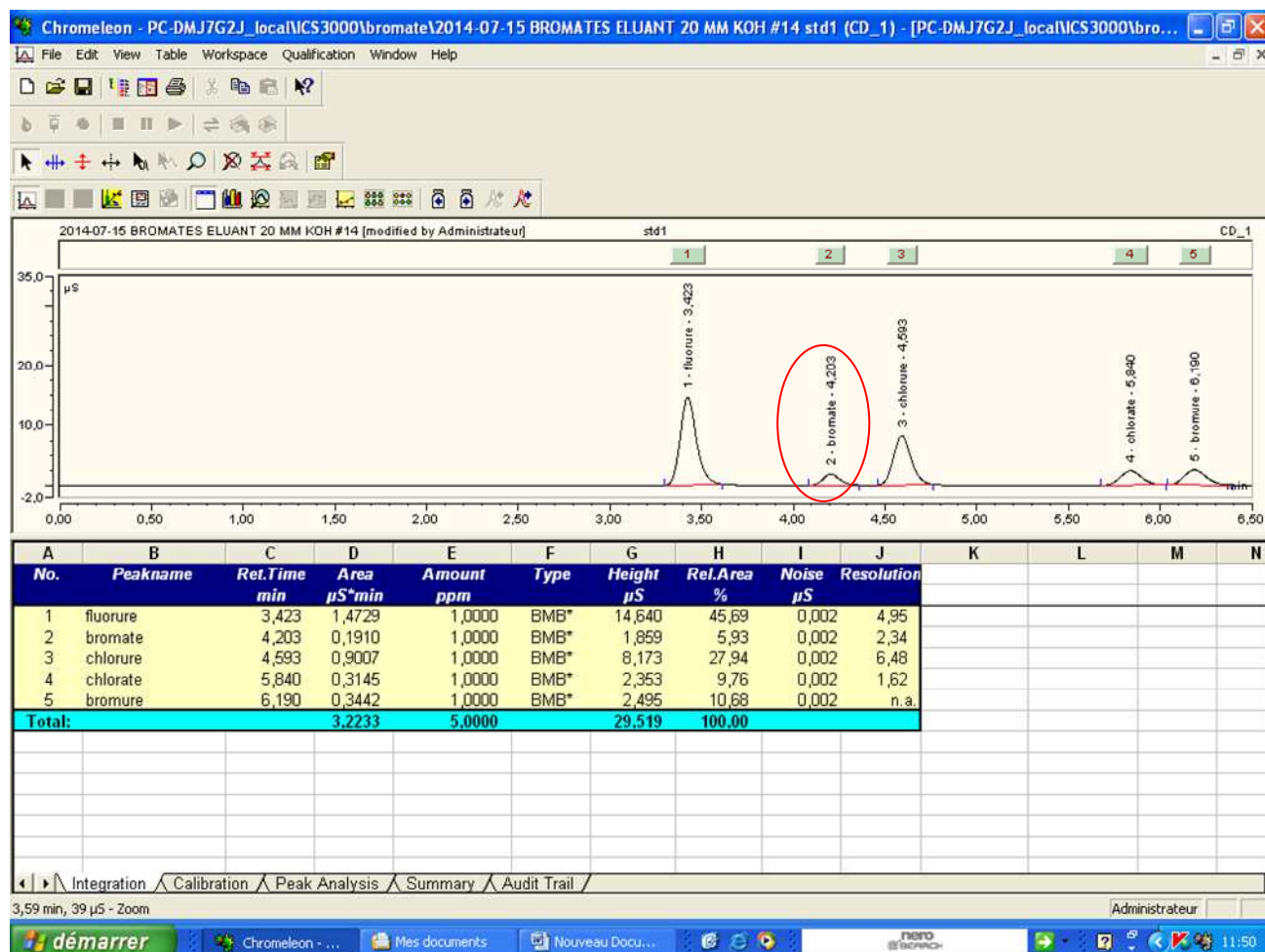


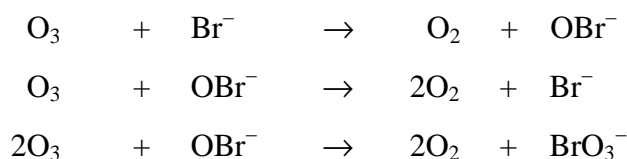
Figure 2. Chromatogramme du pic de bromate

3. Résultat et Discussion

3.1. Formation des ions bromates

De nombreux anions, naturellement présents dans l'eau, peuvent être oxydés lors de la purification de l'eau car les techniques de désinfection font appel à de puissants oxydants [5, 6]. C'est le cas de l'ion bromure (Br^-) qui s'oxyde en bromate (BrO_3^-), lors du procédé de désinfection de l'eau par l'ozone [7]. Différents mécanismes de formation des bromates ont été proposés [8 – 14]. Par exemple, il a été considéré que l'ozone oxyde dans un premier temps les ions bromures pour former l'ion hypobromite (OBr^-) [9, 10]. Ce dernier anion est

à son tour oxydé pour former l'ion bromate [9, 10]. Les réactions simplifiées suivantes ont été proposées pour l'oxydation des ions bromures par l'ozone [9, 10]:



Toutefois, il est communément admis que les réactions de l'ozone avec les ions bromures sont complexes et impliquent simultanément l'ozone moléculaire et les hydroxyles radicalaires comme montré dans la Figure 2 [7, 11 – 14]:

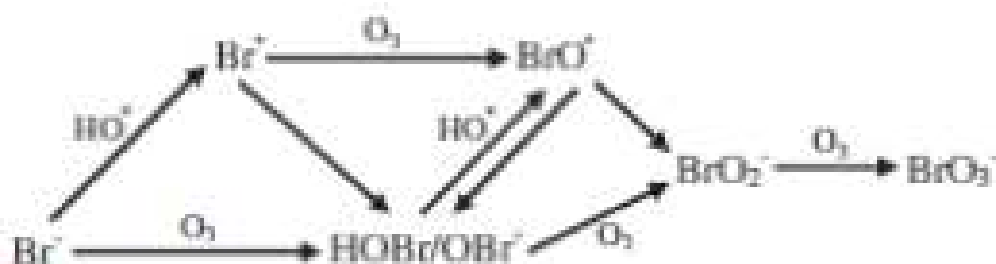


Figure 3. Formation des ions bromates adaptée de Pinkernell and Gunten [11].

Il est intéressant de rappeler que les paramètres influençant la formation des bromates sont nombreux, et ont des interactions complexes. Ces paramètres sont principalement la concentration initiale en bromures, la température, le pH, la concentration en ammoniacque et la matière organique. En effet, on estime qu'environ 17% des ions bromures sont transformés en bromates [15]. D'autre part, la formation des bromates est limitée par un pH inférieur à 6.5 alors que la formation des bromates augmente avec la température. Enfin, la présence d'ammoniacque ou de matières organiques retarde ou limite la formation des bromates.

3.2. Validation de la méthode d'analyse des ions bromates

Afin d'analyser les teneurs en bromates, à l'état trace, des eaux embouteillées produites et/ou commercialisées en république de Djibouti, nous avons utilisé une méthode analytique basée sur la chromatographie ionique (Méthodes et Matériels). En effet, la chromatographie ionique est une méthode analytique particulièrement adaptée à l'analyse des anions dans les eaux [16 – 21].

La validation de la présente méthode analytique a consisté à déterminer plusieurs paramètres tels que la limite de détection de la méthode (LDM), la limite de quantification de la méthode (LQM), la limite de linéarité (LL), la fidélité (Réplicabilité et Répétabilité), la justesse, la sensibilité et finalement la récupération.

3.2.1 Limite de détection de la Méthode

La limite de détection d'une méthode analytique est la plus basse concentration pour un composé analysé dans une matrice réelle qui, lorsqu'il subit toutes les étapes d'une méthode complète, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un «blanc» dans les mêmes étapes [22].

La limite de détection des ions bromates analysées par chromatographie ionique a été estimée dans un premier temps à environ 2.5 µg/L ($LDM_{\text{estimée}} \approx 2.5 \mu\text{g/L}$). De ce fait, une solution étalon de concentration 15 µg/L en ions bromates a été préparée afin d'établir la limite de détection de la présente méthode. En effet, la concentration de la solution standard utilisée pour calculer la limite de détection d'une méthode (LDM) doit être comprise entre 5 et 7 fois la limite de détection estimée ($5 \times LDM_{\text{estimée}} < \text{Conc} < 7 \times LDM_{\text{estimée}}$) [22]. Cette solution étalon (15 µg/L) a été ensuite analysée plusieurs fois. Un test statistique (test Q) a été utilisé pour rejeter les résultats qui diffèrent grandement des autres valeurs. De ce fait, les 10 premiers résultats valides ont été retenus pour calculer la LDM de la présente procédure de dosage des ions bromates. La moyenne arithmétique ainsi que l'écart-type de ces mesures sont rapportés dans le Tableau 3.

Par définition, la limite de détection d'une méthode analytique est égale à trois fois l'écart-type des 10 répliques de la solution étalon retenu pour calculer la LDM ($LDM = 3s$) [22]. De ce fait, l'écart-type ($s = \pm 0.50438 \mu\text{g/L}$) des 10 répliques de l'analyse de la solution étalon de concentration 15 µg/L en ions bromates nous a permis de déterminer la limite de détection de la présente procédure de dosage des ions bromates dans les eaux embouteillées produites et/ou commercialisées en république de Djibouti ($LDM = 3s$, c-à-d $LDM \approx 1.51 \mu\text{g/L}$).

D'autre part, il est important de s'assurer que la concentration de la solution étalon utilisée pour la détermination de la LDM (conc = 15 µg/L pour la présente étude) est adéquate ou non.

Pour ce faire, nous avons appliqué la méthode de calcul du ratio de conformité ($R = x/LDM = x/3s$ où x = moyenne arithmétique des n réplica et s = écart type des n réplicas). En effet, le calcul du ratio de conformité nous permet de déterminer la validité d'une démarche pour l'établissement d'une limite de détection. En d'autres termes, si R est compris entre quatre et dix ($4 < R < 10$), la concentration utilisée est adéquate [22]. Pour ce qui est du cas de la présente procédure de dosage des ions bromates, la solution étalon répliquée 10 fois présente un $R = 8.11$. Par conséquent, nous pouvons dire que la concentration de la solution étalon ($c_c = 15.0 \mu\text{g/L}$) utilisée pour déterminer la LDM de la présente procédure est adéquate. Ainsi, le calcul de ratio de conformité (R) valide notre démarche pour l'établissement de la limite de détection de la présente méthode analytique de dosage des ions bromates.

Tableau 3. Détermination du LDM et du LQM

Concentration de l'échantillon répliqué (ppb)
15.0
15.1
15.4
16.3
15.4
15.4
15.9
14.8
16.1
16.2
Moyenne = $15.6 \mu\text{g/L}$
<i>Ecart-type</i> (s) = ± 0.00050438
LDM = $3s = 1.51 \mu\text{g/L}$
LQM = $10s = 5.043 \mu\text{g/L}$

3.2.2 Limite de Quantification de la Méthode

La limite de quantification d'une méthode (LQM) est la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie.

La LQM est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LDM ($LQM = 10s$).

Une limite de quantification de 5.04 $\mu\text{g/L}$ a été déterminée pour la présente procédure de dosage ($s = \pm 0.50438 \mu\text{g/L}$, $LQM = 10s$) des ions bromates des eaux embouteillées produites et/ou commercialisées en république de Djibouti.

3.2.3 Limite de linéarité

La limite de linéarité (LL) est le plus haut niveau fiable de mesure qu'on puisse utiliser en tenant compte de tous les facteurs à considérer dans une méthode. Il est rapporté que le coefficient de corrélation doit être supérieur à 99.5% pour respecter le critère de la limite de linéarité [20]. De ce fait, la LL de la présente méthode a été validée avec un coefficient de corrélation d'au minimum 99.97% pour l'ensemble des analyses des bromates des eaux embouteillées produites et/ou commercialisées république de Djibouti.

3.2.4 Fidélité

La fidélité s'exprime sous forme de réplicabilité ou de répétabilité selon les conditions d'exécution des essais. La réplicabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels successifs obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dans les conditions suivantes : même analyste, même appareil, même jour. La valeur sera déterminée à partir de l'équation suivante [22]:

$$\frac{t_{(0.975; n-1)} X S_1}{\sqrt{n}}$$

Où s_1 = écart type d'une série de mesures se référant à la réplicabilité ; n = nombre des essais

D'autre part, la répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dont au moins l'un des éléments suivants est différent : l'analyste, l'appareil, le jour. La valeur est déterminée à partir de l'équation suivante [22]:

$$\frac{t_{(0.975 ; n-1)} X S_2}{\sqrt{n}}$$

Où s_2 = écart type d'une série de mesures se référant à la répétabilité ; n = nombre des essais

Les deux termes précédents se rapportant à la fidélité s'expriment à l'aide d'un intervalle de confiance à une concentration donnée, en fonction de l'écart type ($s_{(n)}$), à un niveau de confiance spécifié et pour un nombre de déterminations ($n = 10$ replica). Le niveau de confiance habituellement retenu est de 95 % [22].

L'intervalle de confiance bilatéral de la moyenne arithmétique d'une série de mesures à un niveau de confiance de 95 % est défini comme suit :

$$X \pm \frac{t_{(0.975 ; n-1)} X S}{\sqrt{n}}$$

X = moyenne arithmétique; n = nombre des essais ; $t_{(0.975, n-1)}$ = *test de Student*

Pour la détermination des paramètres de la fidélité, nous avons effectué 10 répliques de la concentration de l'eau de Tadjourah de la production 28/03/2013 (moyenne = 102.5 $\mu\text{g/L}$) qui se trouve dans la zone de linéarité de la méthode. La réplabilité et la répétabilité de cette série de mesures ($n = 10$) apparaît dans le Tableau 4.

Toutes les valeurs des coefficients de variation sont inférieures à 5 %. La valeur admise dans notre protocole est de 10 %.

Tableau 4. Réplabilité et répétabilité

Concentration de l'échantillon répliqué (ppb)	Concentration de l'échantillon répété (ppb)

102.6	99.4
102.2	106.7
95.7	102.5
101.9	97.8
106.4	95.8
96.0	94.8
108.2	102.2
103.2	102.2
106.2	104.0
99.2	106.8
Moyenne = 100.9	Moyenne = 103.03
$S_1 = \pm 0.0042$	$S_2 = \pm 0.0042$
Variance = 0.000018	Variance = 0.000018
Coefficient de variation = 4.13 %	Coefficient de variation = 4.14 %
Répliquabilité ($\mu\text{g/L}$) = ± 1.3	Répétabilité ($\mu\text{g/L}$) = ± 1.3

3.2.5 Justesse

La justesse représente l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et la valeur conventionnellement vraie de l'échantillon (la valeur de référence acceptée). La justesse se mesure, à un niveau donné de concentration, dans la zone quantifiable pratique de la méthode. Elle s'exprime par l'erreur relative [22].

La justesse est calculée selon les équations suivantes :

$$\text{Justesse (\%)} = 100 - |\text{Erreur relative (\%)}|$$

$$\text{Erreur relative (\%)} = [(V_o - V_s) / V_s] \times 100$$

où V_o : moyenne des valeurs observées ; V_s : valeur suggérée

Afin de calculer la justesse de la présente méthode, une solution standard de bromate ($c = 150 \mu\text{g/L}$) a été analysée 10 fois (Tableau 5).

Tableau 5. Détermination de la justesse de la méthode

Concentration de la solution étalon répétée ($\mu\text{g/L}$)
150.3
150.9
149.6
150.1
153.7
150.5
149.2
153.6
150.6
149.9
Ecart-type = $\pm 1.6 \mu\text{g/L}$
$V_o = 150.8 \mu\text{g/L}$
$V_s = 150 \mu\text{g/L}$

Une justesse de 99.46% a été obtenue pour la présente méthode d'analyse des bromates des eaux embouteillées produites et/ou commercialisées à Djibouti.

3.2.6 Sensibilité

La sensibilité à une concentration donnée correspond au rapport de la variable de la grandeur mesurée à la valeur correspondante de la concentration de l'élément à doser [22].

Une sensibilité de $0.0167 \mu\text{S}/\mu\text{g/L}$ a été obtenue pour la présente méthode d'analyse des bromates.

3.2.7 Pourcentage de récupération

Le pourcentage de récupération permet d'identifier, pour un échantillon donné ou un type de matrice donné et à un niveau de concentration donné, la présence d'interférence potentielle lors du processus d'analyse [22].

Le taux de récupération obtenu par la présente procédure de dosage pour différente production d'eau d'embouteillée produite en République de Djibouti est présenté dans le Tableau 6.

Tableau 6. Pourcentage de récupération

Echantillons	échantillon sans spike* (ppb)	échantillon avec spike* (ppb)	Taux de récupération (%)
Y 22/04/13	17.0	27.6	95.83
Y 26/03/013	68.6	73.6	101.5
Y 28/03/13	105.6	105.6	97.8
Y 09/05/13	55.6	64.5	101.5

*Spike=fortification; Spike volume = 5 mL d'une solution de 0.15 ppm en bromates; Volume des échantillons = 45 mL

3.3 Analyse des ions bromates dans les eaux embouteillées produites et/ou commercialisées en république de Djibouti

Avant d'analyser les ions bromates des eaux embouteillées consommées en république de Djibouti, nous avons d'abord validé la méthode de dosage de ces ions (voir la partie 3.2). Les paramètres déterminés pour la validation de cette procédure de dosage sont résumés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Paramètres de validation de la méthode analytique

Limite de Détection de la Méthode (LDM)	1.51 µg/L
Limite de Quantification de la Méthode (LQM)	5.04 µg/L
Sensibilité	0,0167 µS/µg/L
Répliquabilité (concentration moyenne = 102.2 µg/L)	± 1.4
Répétabilité (concentration moyenne = 101.2 µg/L)	± 1.2
Justesse (concentration attendue = 150.0 µg/L)	99.46 %
Taux de récupération	95.83 – 101.50 %

Au meilleur de nos connaissances, on surveillait rarement en république de Djibouti la concentration des ions bromates dans les eaux potables (eaux embouteillées ou non). Dans la plupart des cas, seules les concentrations en bromure étaient mesurées. En effet, aucune législation n'oblige les producteurs et/ou importateurs des eaux embouteillées de surveiller la concentration en bromates de ces eaux bien même que dans la majorité des cas l'ozonation est la technique de désinfection la plus utilisée.

Afin de mettre en place un système de surveillance des sous-produits de désinfection anioniques dans les eaux de consommation de Djibouti, la présente méthode de dosage des ions bromates a été développée et validée. Avec la présente méthode analytique, les teneurs en bromates des eaux embouteillées consommées en république de Djibouti ainsi que l'eau du robinet ont été déterminés. Il s'est avéré que certaines eaux embouteillées produites en République de Djibouti présentaient des teneurs en bromates de 5.29 à 102.5 µg/L [23]. En outre, sur 28 productions des certaines eaux embouteillées produites en république de Djibouti au cours de l'année 2013, 25 étaient non-conformes aux normes OMS en termes de bromates, soit 90 % de ces eaux (Figure 4) [23]. Ceci doit être pris au sérieux vu que les ions bromates sont considérés comme potentiellement cancérigènes [1 – 3].

Toutefois, il faudrait noter qu'à part deux eaux embouteillées, l'ensemble des eaux embouteillées produites et/ou commercialisées en République de Djibouti ont des teneurs en bromates qui sont dans les normes OMS [23]. D'autre part, les eaux déminéralisées ZAM ZAM et SAFI ont des teneurs en bromates largement en dessous du seuil fixé par l'OMS [23]. Il est important de noter aussi que les teneurs en bromates des eaux du robinet sont inférieures à la limite de détection de la méthode (< 1.51 µg/L). En d'autres termes, les teneurs en bromates des eaux du robinet sont largement en dessous du seuil fixé par l'OMS [23].

Vu que les eaux de robinet de Djibouti ne sont pas désinfectées par ozonation, mais plutôt par chloration, il est normal que ces eaux présentent des faibles teneurs en bromates (inférieure à 1.51 µg/L, LDM). En effet, les bromates rencontrés dans les eaux traitées sont majoritairement formés par la réaction de l'ozone sur les ions bromures naturellement présents dans l'eau, et ce lors des procédés d'ozonation. En d'autres termes, s'il n'y a pas d'ozonation, il y a de fortes chances que les teneurs en bromates des eaux soient faibles, en tout cas largement en dessous des normes OMS.

Il faut également noter que la présence de fortes concentrations en bromures n'est pas une condition suffisante pour que les bromates apparaissent et inversement qu'une dizaine de microgrammes de bromures par litre suffisent pour observer des bromates lorsque les conditions sont favorables [15]. Par exemple, les eaux du robinet de Djibouti-ville ont des concentrations en bromures, 4.34 mg/L, supérieurs à pratiquement plus de dix fois à celles de certaines eaux minéralisées produites en république de Djibouti ($[Br^-] = 0.097 - 0.400$ mg/L), bien même que certaines de ces eaux minéralisées aient des teneurs en bromates largement supérieurs à ceux de l'eau du robinet [23]. Au fait, la formation de bromates par ozonation est d'autant plus importante que le taux d'ozonation, la température de l'eau et le pH sont élevés [15].

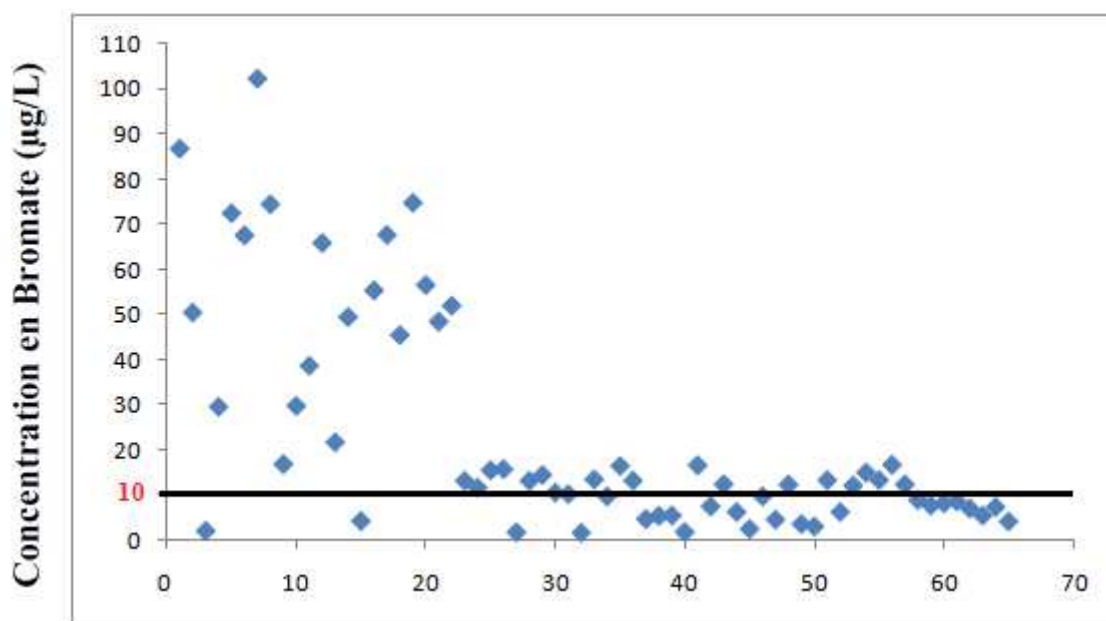


Figure 4. Teneurs en bromates différentes production de certaines eaux embouteillées de la république de Djibouti (Normes OMS des teneurs en bromates = 10 µg/L, représentées ici par la ligne horizontale noire) (1=Prod 11/03/13 ; 2=Production 12/03/2013; 3=Prod 23/03/2013; 4=Prod 25/03/13; 5=Prod26/03/13; 6=Prod27/03/2013 ; 7=Prod28/03/2013; 8=Prod10/04/13 ; 9=Pro22/04/13 ; 10=Prod29/04/13 ; 11=Prod02/05/13 ; 12=Prod04/05/13 ; 13=Prod05/04/13; 14=Prod06/05/13; 15=Prod07/05/13 ; 16=Prod09/05/13 ; 17=Prod11/05/13;18=Prod12/05/13; 19=Prod15/05/13 20=Prod16/05/13 ; 21=Prod19/05/13; 22=Prod 23/05/13 ; 23=Prod 08/06/13 ; 24=Prod 10/06/13 25=Prod 22/06/13 ; 26=Prod 24/06/13 27=Prod 02/07/13 28=Prod 03/07/13); 29=Prod14/07/13 30=Prod17/07/13 ; 31=Prod 22/07/13; 32=Prod 24/07/13 ; 33=Prod 27/07/13 ; 34=Prod 28/07/13 35=Prod 06/08/13 36=Prod 07/08/13 37=Prod 11/08/13 38=Prod 12/08/13). 39=Prod14/08/13 40=Prod 15/08/13 ; 41=Prod 18/08/13; 42=Prod 20/08/13 ; 43=Prod26/08/13; 44=Prod 02/09/13 ; 45=Prod 14/09/13 ; 46=Prod 16/09/13 47=Prod 27/09/13 48=Prod 06/10/13 49=Prod 08/10/13 50=Prod 09/10/13) ; 51=Prod13/10/13 52=Prod26/10/13 ; 53=Prod 04/12/13; 54=Prod 22/11/13 ; 55=Prod 01/12/13 ; 56=Prod 23/12/13 57=Prod 24/12/13; 58=Prod03/02/14; 59=Prod 06/02/14 ; 60=Prod 12/02/14 ; 61=Prod 17/02/14 62=Prod 05/06/14 63=Prod 07/10/14 64=Prod 08/06/14 65=Prod 24/06/14) ;

Le taux d’ozonation (C.t) est aujourd’hui reconnu comme étant un des paramètres déterminant sur la formation des bromates par ozonation. Ce critère, utilisé par les spécialistes de la désinfection, est extrait de la relation de Chick-Watson. Il peut se traduire par la concentration en désinfectant par temps de contact [15].

Il est fort probable que les forts teneurs en bromates des eaux incriminées sont probablement dus à une ozonation non maîtrisée. De ce fait, il est important que les usines de production de ces eaux optimisent leurs procédures d’ozonation afin de ramener les teneurs en bromates de leurs eaux dans les normes OMS.

D’autre part, une comparaison inter-laboratoire a été réalisée pour dix d’eaux embouteillées produites en République de Djibouti. En d’autres termes, ces dix échantillons d’eaux minéralisées ont été simultanément analysés dans le Laboratoire de Chimie de l’Institut des Sciences de la Terre du CERD et dans un Laboratoire Français accrédité pour les analyses des eaux. Et ceci afin de les comparer avec les valeurs obtenues par la méthode développée et validée au Laboratoire de Chimie du CERD. Les résultats des analyses du Laboratoire Qualio de l’Université de Franche Comté (France) ainsi qu’un tableau de comparaison avec les valeurs obtenus par le Laboratoire de Chimie du CERD sont présentés dans le Tableau 8 [23].

Tableau 8. Résultats des comparaisons inter-laboratoires

Echantillons d’eaux embouteillées analysées [23]	Date de production des eaux embouteillées analysées	Résultats du Laboratoire de Chimie de du CERD	Résultats du Laboratoire accrédité d’analyse des eaux de l’Université de Franche Comté (QUALIO)	Normes OMS (Seuil maximal)
X1	27/03/2013	67.8 µg/L	67 µg/L	10 µg/L
X2	28/03/2013	102.5 µg/L	99 µg/L	10 µg/L
X3	10/04/2013	74.7 µg/L	78 µg/L	10 µg/L
X4	04/05/2013	65.6 µg/L	66 µg/L	10 µg/L
X5	11/05/2013	67.9 µg/L	68 µg/L	10 µg/L
X6	15/05/2013	75 µg/L	75 µg/L	10 µg/L
X7	16/05/2013	56.8 µg/L	56 µg/L	10 µg/L
X8	19/05/2013	48.6 µg/L	48 µg/L	10 µg/L

X9	26/03/2013	72.7 µg/L	73 µg/L	10 µg/L
X10	09/01/2013	22.6 µg/L	23 µg/L	10 µg/L

Les valeurs du Laboratoires du CERD sont pratiquement similaires à celles du Laboratoire Français d'analyse des eaux accrédité (Tableau 8) [23]. Cette comparaison inter-Laboratoire est une validation supplémentaire de la méthode développée au CERD pour les analyses traces des bromates. Les résultats de cette comparaison inter-Laboratoire montrent encore une fois que les méthodologies analytiques des Laboratoires du CERD valent celles des Laboratoires internationales accrédités (Tableau 8).

4. Conclusions

Afin de surveiller les teneurs en bromates, considérés comme potentiellement cancérigènes, des eaux de consommation de Djibouti, une méthode d'analyse de ces ions à l'état trace a été développée et validée dans le cadre de la présente étude. De surcroît, une comparaison inter-laboratoire avec un Laboratoire accrédité a aussi confirmé la méthode analytique du Laboratoire de Chimie du CERD. En d'autres termes, les valeurs obtenues avec la méthode analytique développée au CERD ont été confirmées par des analyses effectuées dans un laboratoire Français accrédité pour les analyses des eaux.

Seulement deux types d'eaux embouteillées produites en République de Djibouti présentent des teneurs en bromates supérieures aux normes de l'OMS (allant jusqu'à 10 fois le seuil de l'OMS) [23]. Par contre, les autres eaux embouteillées produites et/ou commercialisées en République de Djibouti ainsi que les eaux de robinet du pays ont des teneurs en bromates largement inférieures aux seuils de l'OMS.

Il est possible que les teneurs élevées en bromates de l'ensemble des productions des eaux incriminées soient dus à des surdosages de l'ozone dans leurs procédures de désinfection. Par conséquent, nous recommandons que les usines de production de ces eaux minéralisées optimisent leurs unités d'ozonation.

Enfin, dans un souci de pallier au vide juridique concernant les sous-produits de désinfections, potentiellement cancérigènes, un nouveau décret réglementant les eaux embouteillées a été

préparé et transmis au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. Ce nouveau décret tient compte des sous-produits de désinfections qui posent des risques potentiels à la santé humaine comme les trihalométhanes (THM) et les bromates entre autres.

Financement

Cette recherche a été menée avec l'appui financier du fond stratégique du développement de la recherche du CERD.

Références

- [1] Wagner, H.P., Pepich, B.V., Hautman, D.P., Munch, D.J. (1999). *J. Chromatogr. A* 850 119.
- [2] Bromate in Drinking-water - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization, Geneva, Switzerland (2005).
- [3] US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), National Primary drinking water regulations: Disinfectants and disinfection byproducts notice of data availability. Environmental Protection Agency (1998). 40 CFR Parts 141 – 142, Federal Register, 63 (61), 15673 – 15692.
- [4] Décret n°2001-0010/PR/MCIA – Réglementation des eaux conditionnées destinées à la consommation humaine. 15 Janvier 2001. République de Djibouti.
- [5] Joyce, R.J., Dhillon, H.P. (1994). *J. Chromatogr. A* 671, 165.
- [6] Disinfectants and Disinfection By-Products. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety-Environmental Health Criteria 216, Geneva, Switzerland, (2000).
- [7] Mohammadreza, M., Simon H.D., Susan, J.M. (2011). Bromate formation in a hybrid ozonation-ceramic membrane filtration system. *Water Research*. 45, 5529 – 5534.
- [8] Symons, J.M. (1999). *The DrinkingWater Dictionary*. AmericanWater Works Association, Denver, CO, p. 47.
- [9] Glaze, W.H., Weinberg, H.S. (1999). Identification and occurrence of ozonation by-products in drinking water. In: AWWARF, Denver, CO.
- [10] Thomas P.B. (2006). A drinking water utility's perspective on bromide, bromate, and ozonation. *Toxicology* 221, 145 – 148.
- [11] Crittenden, J., Harza, M.W. (2005). In: *Water Treatment: Principles and Design*, second ed. MWH, John Wiley, New Jersey.

- [12] Legube, B., Parinet, B., Gelinet, K., Berne, F., Croue, J.P. (2004). Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment. *Water Res.* 38, 2185 – 2195.
- [13] Pinkernell, U., von Gunten, U. (2011). Bromate minimization during ozonation: mechanistic considerations. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2525 – 2531.
- [14] Haag, W.R., Hoigne, J. (1983). Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Environ. Sci. Technol.* 17, 261 – 267.
- [15] Maxime, B., Julian, E., Antonin, L., Frédéric, N., Julien, R. (2007). La production de bromates lors des procédés de potabilisation de l'eau et risques sanitaires associés. Rapport SAGE M2. Projet PICRI CRIF 2005, www.picri.h2o.net, Université Paris-Est Cereve ENPC
- [16] De Borba, B.M., Rohrer, J.S., Pohl, C.A., Saini, C. (2005). Determination of trace concentrations of bromate in municipal and bottled drinking waters using a hydroxide-selective column with ion chromatography. *Journal of Chromatography A* 1085, 23 – 32.
- [17] Liu, Y., Mou, S. (2004). Determination of bromate and chlorinated haloacetic acids in bottled drinking water with chromatographic methods. *Chemosphere* 55, 1253 – 1258.
- [18] Liu, Y., Mou, S. (2003). Simultaneous determination of trace level bromate and chlorinated haloacetic acids in bottled drinking water by ion chromatography. *Microchemical Journal* 75, 79 – 86.
- [19] Wagner, H.P., Pepich, B.V., Hautman, D.P. Munch, D.J. (1999). Analysis of 500-ng/ l levels of bromate in drinking water by direct-injection suppressed ion chromatography coupled with a single, pneumatically delivered post-column reagent. *Journal of Chromatography A* 850, 119 – 129.
- [20] Liu, Y., Mou, S., Heberling, S. (2002). Determination of trace level bromate and perchlorate in drinking water by ion chromatography with an evaporative preconcentration technique. *Journal of Chromatography A*, 956, 85 – 91.
- [21] Zhu, B., Zhong, Z., Yao J. (2006). Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromide, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection. *Journal of Chromatography A* 1118, 106 – 110.
- [22] Protocole pour la validation d'une method analytique d'analyse en chimie – Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse. Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec. DR-12-VMC. Edition : 9 juin 2009.
- [23] Hoch, F.B., Awaleh, M.O. (2014). Rapport sur les analyses des bromates des eaux embouteillées produites et/ou commercialisées en République de Djibouti. Institut des

Sciences de la Terre, Centre d'Etudes et de Recherches de Djibouti (CERD). Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.