

GEPMO

Groupe d'Etude sur la Pollution des Eaux par les Matières Organiques

Evaluation de la qualité "matière organique" des eaux destinées à la consommation humaine

Eléments plaidant en faveur d'une évolution réglementaire

Note rédigée par **Gérard Gruau** (Directeur de recherche au CNRS; Responsable scientifique du GEPMO), en collaboration avec **Patrice Petitjean** (Ingénieur d'étude au CNRS) et **Thierry Panaget** (Ingénieur d'études sanitaires à la DRASS de Bretagne)

Résumé. La réglementation française institue désormais l'usage du paramètre COT (Carbone Organique Total) comme indicateur de la teneur en matière organique (MO) des eaux brutes superficielles destinées à la consommation humaine, en lieu et place de l'oxydabilité au KMnO_4 . La limite de qualité reste, elle, inchangée, égale à 10 mg/l. Cette nouvelle donne réglementaire appelle trois remarques. La première est que l'adoption du paramètre COT place la réglementation française provisoirement* en porte-à-faux avec la réglementation européenne (directive-cadre européenne 2000/60/DCE), laquelle préconise en effet d'utiliser l'indicateur COD (Carbone Organique Dissous) dans la définition du bon état écologique des eaux lequel entrera en vigueur en 2014. La deuxième remarque est que les études conduites en Bretagne depuis 2003 sur la pollution des captages d'eau brute superficielle par les MO montrent que le rapport entre la concentration en oxydabilité au KMnO_4 et la concentration en COT (oxydabilité/COT) n'est pas égal à 1.0, mais varie de 1.1 à 1.7, suivant les masses d'eau superficielle. Ainsi, dans le cas de la Bretagne, une limite réglementaire COT égale à 10 mg/l équivaldra à hausser de plusieurs points, jusqu'à 17 mg/l selon les cas, l'ancienne limite réglementaire (exprimée en mg/l d'oxydabilité au KMnO_4). La troisième remarque concerne l'incapacité qu'ont beaucoup d'analyseurs de carbone à oxyder les MO particulières, et donc à fournir des concentrations de COT justes et précises. De fait, l'analyse la encore du cas de la Bretagne montre que les résultats fournis sous l'appellation de "concentration en COT" correspondent le plus souvent à des concentrations de COD. Considérant ce problème, et considérant aussi le fait que ce sont les molécules organiques dissoutes qui posent problème lors du traitement, il apparaît que les commanditaires d'analyses gagneraient en validité et en précision de l'indicateur à demander directement des analyses de COD. Ces remarques nous conduisent à appuyer une évolution de la réglementation française impliquant 1) le remplacement du paramètre COT par le paramètre COD, et 2) l'abaissement de la limite réglementaire de 10 à 7 mg/l. Une telle évolution aurait le double avantage de placer la réglementation française en cohérence avec la réglementation européenne et de maintenir l'exigence de qualité des eaux brutes au même niveau qu'elle l'était dans l'ancienne réglementation basée sur le paramètre KMnO_4 . On notera que le paramètre COD pourra sans problème être employé pour les eaux distribuées, les molécules organiques résiduelles présentes dans ces eaux après traitement étant de fait, dans leur quasi-totalité, des molécules dissoutes. Les éléments scientifiques et techniques sous-tendant cette double préconisation sont détaillés dans le document ci-après.

**L'indicateur permettant d'évaluer les teneurs en MO des eaux sera probablement revu par la réglementation française à l'occasion de la parution de directives "filles" de la directive 2000/60/DCE, notamment celle concernant les eaux brutes superficielles destinées à la production d'eau alimentaire. L'un des objets de cette note est précisément de justifier la pertinence de l'indicateur COD dans les cas des eaux brutes superficielles françaises.*

1- Introduction: rappels concernant les nuisances engendrées par la présence de matières organiques dans les eaux

On rappellera ici les principales raisons qui ont conduit l'Etat à édicter une référence et une limite de qualité concernant la présence de matière organique (MO) dans les eaux brutes destinées à la fabrication d'eau potable et dans les eaux distribuées:

- 1) modification du transfert de micro-polluants: les MO peuvent absorber d'autres molécules organiques comme les pesticides et inhiber leur dégradation. Elles peuvent également former des complexes solubles ou insolubles avec certains éléments métalliques;
- 2) les MO peuvent être associées à la présence d'espèces planctoniques dont certaines produisent des toxines;
- 3) la présence de fortes teneurs en MO demande l'installation de dispositifs de traitement plus complexes et donc plus coûteux en structures et en réactifs, et génèrent d'importantes quantités de boues;
- 4) modification des cinétiques de désinfection des eaux produites par le Chlore ;
- 5) dans les eaux distribuées, les MO favorisent la formation de sous-produits chlorés (SPC) à la toxicité reconnue (Trihalométhanes (THM), Halocétates (AHA), Halocétronyles; voir Gruau, 2004, et références citées; voir aussi Vandentorren et al., 2004); elles sont également facteurs de consommation de désinfectants.
- 6) les MO sont souvent à l'origine de colorations et/ou de mauvais goûts rebutants pour le consommateur l'amenant à consommer d'autres boissons (eaux minérales, boissons sucrées ou alcoolisées, ...);
- 7) enfin, les MO servent de nutriment ou de support aux microorganismes présents dans les réseaux de distribution.
- 8) diminution du volume utile des retenues par sédimentation biogène (des diminutions pouvant aller jusqu'à 50 % ont, par exemple, été enregistrées en Bretagne au cours des trente dernières années).

Parmi toutes ces nuisances, il est clair que celle liée à la formation de THM et d'AHA pendant les opérations de potabilisation est la plus problématique dans la mesure où ces composés sont toxiques pour l'homme. Comme l'a rappelé la synthèse bibliographique effectuée par le CNRS (voir Gruau, 2004), les études toxicologiques effectuées chez l'animal montrent que l'exposition aux THM et AHA augmente le risque survenance de tumeurs du foie, du rein, du côlon et du rectum, et peut s'avérer toxique pour le fœtus. Les données épidémiologiques disponibles chez l'homme montrent un risque d'apparition de cancers de la vessie ainsi que d'une diminution du poids fœtal chez les populations exposées. En outre, l'étude de la bibliographie a montré que les noyaux aromatiques étaient les principaux précurseurs organiques de SPC. Ainsi, à dose équivalente de chlore ajouté, plus une eau contient des matières organiques riches en noyaux aromatiques, plus sa tendance à former des THM et des AHA est forte.

En résumé, la MO pose un réel problème de santé publique justifiant les dispositions réglementaires prises par l'Etat et, au-delà, les mesures que doivent mettre en œuvre les producteurs d'eau mais aussi en amont les gestionnaires des territoires pour limiter au maximum la teneur en MO des eaux brutes destinées à l'alimentation humaine.

2- Le contexte réglementaire européen et français

Au plan européen, la qualité des eaux brutes destinées à la consommation humaine est régie actuellement par la directive 75/440/CEE. Ce texte doit être mis à jour par une directive fille de la directive 2000/60/DCE, dite directive cadre sur l'eau (DCE), cela fin 2007, pour une mise en application à l'horizon 2014. La DCE sert ainsi maintenant de socle commun à toute la réglementation européenne dans le domaine de l'eau et introduit la notion de "bon état écologique" des eaux. Pour l'état chimique participant au bon état écologique requis, les limites et les paramètres utilisés pour apprécier les concentrations des substances concernées sont définis dans la circulaire DCE N° 2005-12 du 28 juillet 2005. Pour les MO, l'indicateur utilisé est le Carbone Organique Dissous ou COD. La limite de concentration est fixée dans le cas général à 7 mg/l de COD. La notion de masses d'eau "naturellement riches en MO" est introduite pour lesquelles le seuil maximal autorisé est porté à 9 mg/l de COD.

Au plan français, le code de la santé publique, par ses articles R1321-2, R1321-3, R1321-7 et R1321-38, impose le respect de limites et références de qualité pour les eaux destinées à la consommation humaine. Les valeurs réglementaires s'appliquant aux eaux brutes sont définies par l'arrêté du 11 janvier 2007 paru au journal officiel du 6 février 2007. La circulaire DGS/SD7A n° 2007-39 du 23 janvier 2007 détaille les modalités de mise en œuvre de cette réglementation.

Ces textes ont introduit quelques évolutions notamment pour les MO. En effet, l'indicateur en vigueur jusqu'ici sur les eaux brutes était l'oxydabilité (en mg d'O₂ consommé par litre d'eau) au permanganate de potassium (KMnO₄) à chaud en milieu acide. Celui-ci est remplacé dorénavant par le Carbone Organique Total ou COT, exprimé en mg/l. La limite de qualité reste, elle, inchangée, égale à 10 mg/l. Ce maintien est justifié dans la circulaire du 23 janvier 2007 en référence à la limite de qualité pour les eaux distribuées (2 mg/l de COT) et au taux d'abattement de 70 à 80 % des MO dans une filière de traitement adaptée de type A3 (traitement physique et chimique poussé, affinage et désinfection).

Pour les eaux distribuées la réglementation ne change pas. L'indicateur qui était déjà le COT le reste comme la référence de qualité à 2 mg/l, accompagnée d'une exigence d'absence de tout changement anormal de la concentration.

A cette réglementation sur les MO, il convient d'adjoindre celle portant sur les sous-produits résultant de l'interaction des MO et du chlore lors du traitement. En France, seuls les trihalométhanes (THM) sont actuellement concernés par la réglementation. La limite de qualité des eaux distribuées relative à la somme des THM est actuellement de 150 µg/l. Elle sera abaissée à 100 µg/l à compter du 25 décembre 2008. La teneur en THM est directement la résultante de la quantité résiduelle de MO présente dans les eaux avant chloration, laquelle dépend directement, à filière de traitement identique, de la concentration en MO des eaux brutes. C'est pour cette raison qu'il convient d'examiner tout changement de réglementation sur le paramètre MO à la lueur des réglementations actuelles et futures sur les THM. En clair, un relâchement de la réglementation "eaux brutes" sur ce paramètre pourra avoir comme conséquence d'accroître le taux de non-conformité des eaux distribuées sur le paramètre THM, notamment après le 25 décembre 2008.

En résumé, ce tour d'horizon montre que la réglementation française actuelle relative au MO dans les eaux brutes superficielles destinées à la potabilisation se trouve en l'état actuel en porte-à-faux par rapport à la directive cadre européenne sur l'eau 2000/60/DCE, tant du point de vue de l'indicateur utilisé que de sa valeur limite. Cette situation s'inscrit dans un mouvement permanent d'actualisation

des réglementations tant européenne que nationale et a vocation à tendre vers l'harmonisation dont la DCE constitue le socle.

3- De la nécessité d'abaisser la limite réglementaire MO dans le cas d'une utilisation de l'indicateur COT

Comme lors de tout changement réglementaire de paramètre et de valeur seuil, deux groupes de questions surgissent: 1) existe-t-il un facteur de proportionnalité entre le nouveau et l'ancien paramètre? Si oui, ce facteur est-il constant? Quelle(s) en est(sont) la(les) valeur(s)? 2) Comment se relie la nouvelle valeur "seuil" à l'ancienne? En d'autres termes, une eau non-conforme au regard de l'ancienne réglementation le restera-t-elle au regard de la nouvelle? Dans le cas du paramètre MO, la question de l'équivalence s'énonce très précisément comme suit: 10 mg par litre de COT sont-ils équivalents à 10 mg par litre d'oxydabilité au KMnO_4 ? Au travers de la réponse à cette question, il s'agit de vérifier que le changement d'indicateur MO ne s'accompagne pas d'un décalage du seuil de qualité, lequel devrait être justifié s'il se produisait.

On peut répondre à cette question en comparant les valeurs de concentration fournies par chacun des deux paramètres sur les mêmes échantillons d'eaux brutes. De telles analyses existent sur beaucoup d'eaux, en particulier en Bretagne, région dans laquelle la qualité des eaux brutes est très dégradée sur le paramètre MO avec près de 50% des captages en rivière, et près de 25% des captages en retenue déclarés non-conformes en 2006 sur la base des mesures d'oxydabilité au KMnO_4 effectuées par les DDASS des quatre départements bretons (Gruau et al., 2004; 2006; site web du GEPMO: <http://www.bretagne-environnement.org/site/matiere-organique/>; figure 1). Que nous apprend cette comparaison dans le cas des eaux bretonnes? Deux points importants:

- 1) Pour les 9 cours d'eau ou retenues pour lesquelles des analyses des deux paramètres ont pu être collectées, des corrélations linéaires sont définies par les points analytiques correspondants (voir figure 2, pour un exemple). Celles-ci sont en général de bonne qualité, avec des R^2 compris entre 0.55 et 0.92 (tableau 1).
- 2) Cependant, les facteurs de proportionnalité ne sont ni constants ni égaux à 1. De fait, ceux-ci varient de 1.1 à 1.7 suivant les masses d'eau avec une valeur moyenne de 1.4 ± 0.2 (tableau 1).

La conséquence de ces comparaisons est que l'adoption du paramètre COT sans abaissement de la limite réglementaire est de nature à diminuer artificiellement la proportion des eaux en dépassement. En effet, une eau affichant une concentration de 10 mg par litre de COT, et donc jugée à la limite de la conformité MO dans le cadre de la nouvelle réglementation, possèdera, d'après les résultats obtenus sur les eaux bretonnes, une concentration équivalente d'oxydabilité au KMnO_4 comprise entre 11 et 17 mg par litre, c'est-à-dire les caractéristiques d'une eau jugée jusqu'ici très nettement non-conforme.

Pour évaluer l'ampleur de la diminution "artificielle" de la proportion des eaux en dépassement engendrée par la nouvelle réglementation, nous avons transformé les concentrations d'oxydabilité au KMnO_4 mesurées en 2006 par les DDASS de Bretagne en leur équivalent COT, en divisant les premières par le facteur moyen de proportionnalité oxydabilité/COT trouvé plus haut de 1.4. Le résultat de cette simulation montre que le taux de non-conformité de 43% tel que déterminé en 2006 par l'usage du paramètre oxydabilité au KMnO_4 , n'aurait été que de 14% si ce paramètre avait été remplacé cette année là par le COT *en laissant la limite de qualité inchangée, égale à 10 mg par litre.*

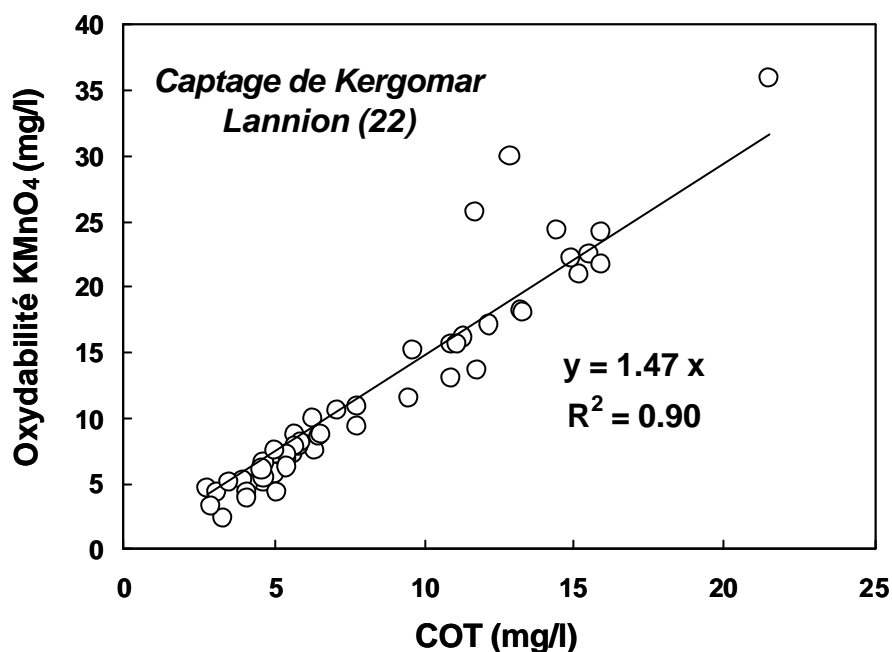


Figure 1. Exemple de corrélation linéaire positive entre les teneurs d'oxydabilité au KMnO_4 et les teneurs de COT obtenues pour les mêmes échantillons d'eau brute de Bretagne. Les données présentées sont des données d'autocontrôles effectués en 2004 et 2005 sur le captage en rivière du Min Ran à Kergomar sur la commune de Lannion dans les Côtes d'Armor. Les analyses ont été effectuées par le LDA 22 de Ploufragan.

Bassin Versant & Retenue	Oxydabilité-COT			Oxydabilité-COD			COT-COD		
	N	Pente	R^2	N	Pente	R^2	N	Pente	R^2
Kériel (2003-2004)	59	1.51	0.64	59	1.23	0.72	59	0.78	0.67
Kergomar (2003-2004)	58	1.47	0.90	58	1.16	0.94	58	0.77	0.93
Leslé (2006)	22	1.12	0.55						
Ropemel (2000-2006)*	119	1.10	0.70						
Elorn (1999-2005)				44	1.35	0.85			
Frémur (2000-2001)				100	1.04	0.67			
Kervulu (2003-2004)	10	1.68	0.83	10	1.37	0.83	10	0.82	0.99
St-Emilion (2003-2004)	10	1.37	0.74	10	1.17	0.77	10	0.85	0.96
St-Ethurien (2003-2004)	10	1.47	0.92	10	1.26	0.90	10	0.86	0.99
Froul (2003-2004)	10	1.51	0.88	10	1.31	0.89	10	0.87	0.99
Fruguel (2003-2004)	10	1.17	0.90	10	1.38	0.92	10	0.85	0.99
Moyenne		1.38			1.25			0.83	

Tableau 1. Tableau comparant les pentes et les coefficients de corrélation (R^2) des relations linéaires obtenues entre les concentrations fournies par les indicateurs "oxydabilité au KMnO_4 ", "COT" et "COD", mis en œuvre sur des échantillons d'eau brute de Bretagne. Les échantillons proviennent tous de rivières sauf ceux de Ropemel qui concernent une retenue. Les analyses proviennent du LDA 22, de la société Veolia Eau et du laboratoire d'analyse de l'UMR CNRS 6118 "Géosciences Rennes". Pour chaque échantillon, les trois paramètres ont été mesurés rigoureusement sur le même prélèvement divisé immédiatement sur le terrain en trois fractions. Les fractions utilisées pour la mesure du paramètre "COD" ont été filtrées sur le terrain à $0.22 \mu\text{m}$. N indique le nombre d'échantillons inclus dans chaque corrélation. Le fait que les pentes des corrélations linéaires obtenues en compilant les concentrations de COT et de COD soient <1 est un artéfact analytique lié à un sous-dosage systématique des MO par l'analyseur de carbone utilisé (voir chapitre 3).

La conclusion qui émerge de l'analyse développée ci-dessus est donc que *le passage du paramètre oxydabilité au paramètre COT devrait s'accompagner impérativement d'un abaissement de la limite réglementaire pour conserver un niveau de qualité identique des eaux brutes sur l'aspect concentration en MO. La limite à laquelle on aboutit en considérant le rapport de proportionnalité de 1.4*

trouvé plus haut est de 7 mg par litre, c'est-à-dire une valeur identique à la limite supérieure MO utilisée par la directive-cadre européenne sur l'eau 2000/60/DCE pour définir le bon état écologique des eaux.

4- De la difficulté de mesurer le COT: plaidoyer pour l'utilisation du COD comme indicateur

Au-delà de la question de la valeur de la limite réglementaire, la nouvelle réglementation pose un autre problème qui est celui de la signification des concentrations de COT fournies par les laboratoires accrédités et, au-delà, celui-ci de l'intérêt de viser ce paramètre dans l'optique du traitement et de la production d'eau potable.

Concernant la signification des concentrations fournies par les laboratoires agréés, il faut revenir à la définition du paramètre COT. La teneur en COT d'une eau correspond par définition au cumul de deux fractions, à savoir 1) la fraction constituée du Carbone Organique Dissous ou COD définie comme l'ensemble du carbone organique persistant dans une eau brute après sa filtration (les seuils de coupure usuels varient entre 0.22 ou 0.45 μm); 2) la fraction constituée du Carbone Organique Particulaire ou COP, définie comme l'ensemble du carbone organique retenu sur le filtre. Sans entrer dans le détail, le COD comprend l'ensemble des composés organiques naturels simples comme les lipides, les protéines, les acides aminés,...ou complexes (acides humiques et fulviques) auquel s'ajoute l'ensemble des composés organiques de synthèse susceptible d'être présent dans une eau (pesticides, hydrocarbures, PCB...), alors que le COP comprend lui des êtres vivants ou des débris d'êtres vivants comme des bactéries, des algues, des débris végétaux,... auquel s'ajoute l'ensemble des composés organiques adsorbés à la surface des particules solides (argiles, oxydes métalliques,...).

Déterminer la teneur en COT d'une eau brute est à priori une opération plus simple à réaliser que de déterminer sa teneur en COD, la mesure de la teneur en COT ne nécessite pas de filtration. Reste qu'il faut que l'instrument mis en œuvre lors de cette mesure soit capable de détecter quantitativement et de manière juste l'ensemble du compartiment COT, c'est-à-dire l'ensemble des compartiments COD et COP. Or, ceci n'est généralement pas réalisé en pratique par les méthodes et les appareillages mis en œuvre dans les laboratoires d'analyse. On peut même montrer dans certains cas que des résultats censés doser le compartiment COT ne correspondent, en fait, qu'à une partie du compartiment COD.

Un exemple de ce type d'artefact est présenté dans la figure 2 dans laquelle des analyses de COT fournies par le LDA 22 de Ploufragan dans les Côtes d'Armor sont comparées à des analyses de COD obtenues *sur les mêmes échantillons* mais obtenues au laboratoire d'analyse CNRS de l'UMR 6118 "Géosciences Rennes". Les analyses ont été effectuées rigoureusement sur les mêmes prélèvements d'eau brute, partagés en deux fractions directement sur le terrain, la seule différence étant la filtration des fractions utilisées pour le dosage du COD (filtrations à 0.22 μm en l'occurrence, effectuées directement sur le terrain). En outre, les analyses comprennent des analyses effectuées sur des eaux prélevées en période de crue, s'adressant donc à des échantillons contenant à priori des MO particulaires en quantité importante, et des eaux prélevées en période d'inter crue, c'est-à-dire à des moments où la quantité de MO particulaire attendue est faible, voir nulle. L'examen de la figure 2 révèle deux résultats extrêmement surprenants:

- 1) Une corrélation linéaire de même pente est obtenue entre les teneurs en COT et les teneurs en COD, que les échantillons aient été prélevés en crue, ou hors crue; autrement dit, les résultats de COT obtenus sur les échantillons prélevés en période de crue ne font pas apparaître la composante COP attendue;

- 2) Plus surprenant encore, la pente de la corrélation est inférieure à 1 (0.84; Fig. 2), c'est-à-dire que la taille du compartiment organique dosé par l'indicateur COT censé pourtant cumuler les compartiments COD et COP est inférieure à celle fournie par l'indicateur COD.

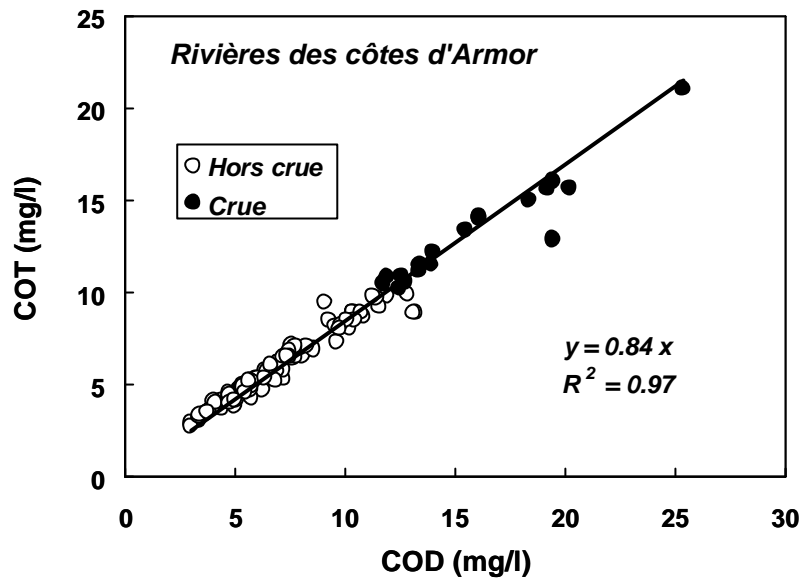


Figure 2. Figure illustrant la présence d'une corrélation linéaire de pente 0.84 entre les concentrations en COT fournies par le LDA 22 de Ploufragan et les concentrations en COD mesurées sur les mêmes échantillons par le laboratoire CNRS de l'UMR 6118 "Géosciences Rennes". Les données présentées concernent des eaux brutes superficielles issues de rivières des Côtes d'Armor. Les prélèvements ont été effectués en 2004 et 2005.

Comment expliquer de tels résultats? Ici, il convient d'effectuer un rappel sur les méthodes mises en œuvre pour doser la MO des eaux et leurs biais et artefacts. Toutes les méthodes de dosage du COT ou du COD (méthodes globales par essence puisque l'on ne cherche pas à doser un composé en particulier) sont basées sur l'oxydation des MO et la mesure, soit de la quantité consommée d'oxydant lors de la réaction d'oxydation, soit de la quantité de CO₂ produit lors de cette même réaction. Le point important ici est la manière dont l'oxydation est réalisée, et la manière dont le carbone inorganique (CI) présent naturellement de l'eau (CO₂ atmosphérique dissous; carbonates) est éliminé lors de la mesure.

Concernant la méthode d'oxydation, deux méthodes principales sont mises en œuvre dans les analyseurs de carbone actuellement commercialisés: 1) une méthode par oxydation chimique dans laquelle l'oxydation de la MO se fait à température modérée (90°C) par ajout d'un oxydant chimique (du persulfate de sodium le plus souvent), catalysé par du Platine ou complété par un système d'oxydation UV; 2) une méthode par oxydation thermique dans laquelle l'oxydation se fait par combustion de la MO à haute température (entre 680 et 1200°C, suivant que l'on ait recouru ou non à un catalyseur; Aiken et al., 2002; Petitjean et al., 2004).

Or, des tests combinant des appareils utilisant l'une ou l'autre de ces méthodes montrent que les analyseurs utilisant la méthode par oxydation chimique sous-dosent très fortement les MO particulières, et dans une moindre mesure les MO dissoutes. Ceci est démontré par la figure 3 qui reprend les résultats d'un article publié par Aiken et al. (2002) dans lequel différents types de MO dissoutes incluant des acides humiques et fulviques, du phtalate de potassium, de la caféine et différents types de MO particulières incluant des billes de polystyrène, des bactéries, des feuilles déshydratées placés en quantité connue dans une eau ont été dosés respectivement par des analyseurs de carbone

"chimiques" et "thermiques". Dans ces tests 32 laboratoires américains utilisant 12 types différents d'analyseurs de carbone ont été impliqués. Les résultats montrent que les analyseurs "chimiques" détectent seulement 48%, en moyenne, des concentrations en COP introduites, et seulement 90%, en moyenne, des concentrations en COD introduites, alors que l'accord entre concentrations mesurées et concentrations introduites est pour les analyseurs "thermiques", en moyenne, de 86% pour le COP et de 100% pour le COD (Fig. 3). Autrement dit, les analyseurs "chimiques" oxydent peu ou mal les MO particulières, conduisant à des valeurs mesurées de COP très en deçà des valeurs vraies; pour les MO dissoutes, un sous-dosage est également observé, mais son amplitude est moindre (10% en moyenne). A l'inverse, les analyseurs "thermiques" oxydent quantitativement les MO dissoutes et fournissent donc des concentrations justes de COD; pour les MO particulières, l'oxydation est, là aussi, imparfaite, mais le sous-dosage qui en résulte est moins important que dans le cas des analyseurs dits "chimiques" (Fig. 3).

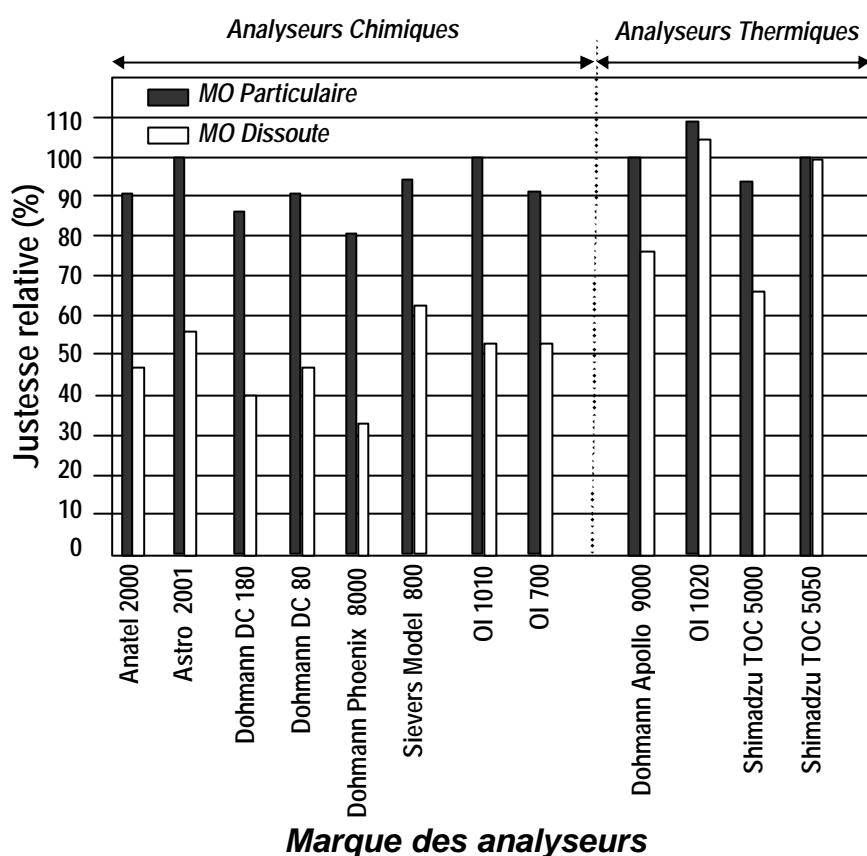


Figure 3. Figure illustrant les tests de justesse réalisés sur les deux types d'analyseurs de carbone actuellement commercialisés relativement au dosage du COD et du COP. Les résultats montrent que les analyseurs de carbone dits "chimiques" sous-dosent de 10% en moyenne le COD, alors que les concentrations en COD fournies par les analyseurs de carbone dits "thermiques" sont, elles, justes. Pour le COP, les deux types d'analyseurs conduisent à des sous-dosages, les sous-dosages les plus importants étant observés pour les analyseurs dits "chimiques" (d'après Aiken et al., 2002).

Or, il s'avère que l'analyseur de carbone qui équipe le LDA 22 de Ploufragan est un analyseur "chimique" alors que celui qui équipe le laboratoire CNRS de l'UMR 6118 "Géosciences Rennes" est un analyseur "thermique" de type Shimadzu TOC 5050. De ce fait, et de l'analyse bibliographique présentée plus haut, nous pouvons déduire que la corrélation linéaire observée dans la figure 2 (i.e. l'absence d'une composante apparente COP dans les échantillons prélevés en crue) et la pente <1 de cette corrélation, reflète toutes deux d'un sous-dosage du compartiment COD par l'indicateur COT sont

des artefacts analytiques issus de l'incapacité qu'ont les analyseurs "chimiques" à oxyder les MO particulaires et à doser quantitativement les MO dissoutes.

L'incapacité relative des méthodes chimiques à oxyder quantitativement les MO particulaires d'une eau, et dans une moindre mesure les MO dissoutes, n'est pas le seul biais instrumental rencontré lors du dosage des MO. Un autre biais peu survenir engendré par l'acidification des échantillons préalablement au dosage du carbone inorganique (CI). En effet, dans le cas des analyseurs "chimiques" fonctionnant en mode classique, le dosage des concentrations en CI et en carbone organique (CO) se fait successivement, sur la même prise d'échantillon, la première phase correspondant au dosage du CI après acidification de l'échantillon et dégazage du CO₂ produit (dans le cas des analyseurs "thermiques", le CI et le carbone total (CT) sont mesurés sur deux prises d'essais différentes, le CO étant alors déduit de la différence CT-CI). Or, il a été démontré que l'acidification des échantillons avant oxydation pouvait conduire à la précipitation d'une partie des MO dissoutes (acides humiques, notamment) ou au dégazage des plus volatiles de ces mêmes MO dissoutes (Koprivnjak et al., 1995; Fukushima et al., 1996; Petitjean et al., 2004). Ce deuxième biais n'a cependant pas l'ampleur du premier, sachant qu'il n'est pas intrinsèque aux principes de fonctionnement des appareils, mais dépend de la séquence opératoire, laquelle peut être modifiée.

De cette analyse de la bibliographie et des performances des analyseurs de carbone disponibles sur le marché on déduit donc que l'indicateur COT est un indicateur très difficile à mettre en œuvre car très difficile à estimer de manière juste et précise (notamment par les analyseurs de carbone dits "chimiques"), à l'inverse de l'indicateur COD qui peut être dosé, lui, de manière juste et précise (i.e. à 10% près; voir Aiken et al., 2002) par l'ensemble des analyseurs actuellement commercialisés.

5- Conclusion -Recommandation

A partir du constat fait ci-dessus, deux orientations peuvent être suggérées: i) soit conserver l'indicateur COT mais en obligeant les laboratoires à s'équiper d'analyseur "thermique"; ii) soit opter pour l'indicateur COD. Répondre à cette question revient à poser la question de l'intérêt de doser le compartiment organique particulaire des eaux brutes. De notre point de vue, cet intérêt est limité. En effet, tant sur le plan des procédés de traitement des eaux que sur l'aspect santé publique, ce sont les MO dissoutes (donc celles dosées par l'indicateur COD) qui posent problèmes. Ce sont en effet ces MO (notamment les acides fulviques et humiques) qui interagissent avec le chlore pour former des SPC chlorés. Ce sont également les MO dissoutes qui nécessitent l'utilisation de charbon actif ou de membranes pour les éliminer. A l'inverse, les MO particulaires sont, elles, facilement éliminées par filtration, décantation ou floculation. Par ailleurs ces MO n'interagissent pas avec le chlore, étant généralement éliminées avant les opérations de chloration. Enfin et pour conclure, on rappellera ici que les travaux conduits en Bretagne ont montré que l'indicateur KMnO₄, bien que portant sur les eaux brutes, dosait lui aussi essentiellement des MO de nature essentiellement dissoutes (Gruau et al., 2004), cet indicateur mettant œuvre lui aussi une méthode d'oxydation chimique.

Utiliser l'indicateur COD dans la nouvelle réglementation serait de ce point de vue plus cohérent qu'utiliser l'indicateur COT, que ce soit du point de vue des procédés de traitement, de la protection de la santé publique ou de la cohérence entre les réglementations françaises et européennes.

En conclusion, plutôt que d'assortir la réglementation actuelle d'une contrainte instrumentale, il nous paraît plus simple de changer d'indicateur et d'opter pour l'indicateur COD. Ce changement d'indicateur pourrait également s'appliquer aux eaux distribuées, les MO résiduelles présentes dans ces eaux après traitement étant par essence des MO dissoutes. Ce changement d'indicateur devrait

évidemment s'accompagner de l'abaissement de 10 à 7 mg par litre de la limite de qualité. Le rapport COT/COD étant proche de 1, l'argumentation développée plus haut pour le COT vaut en effet aussi pour l'indicateur COD.

6- Bibliographie

- G. Aiken, L.A. Kaplan, J. Weishaar (2002) assessment of relative accuracy in the determination of organic matter concentrations in aquatic systems (2002) *J. Environ. Monit.*, 4, 70-74.
- T. Fukushima, A. Imai, K. Matsushige, M. Aizaki, A. Otsuki (1996) Freshwater DOC measurements by High-temperature combustion: Comparison of differential (DTC-DIC) and DIC purging methods. *Wat. Res.* 11, 2717-2722.
- G. Gruau, E. Jardé, E. Novince, F. Birgand (2004) Pollution des eaux continentales de Bretagne par les matières organiques. Flux, Concentrations Moyennes et Dynamique des Transferts dans les Bassins Versants. Réflexions sur les Indicateurs. *Rapport DRASS et Région Bretagne*. 81 p (téléchargeable sur le site du GEPMO: <http://www.bretagne-environnement.org/site/matiere-organique/>).
- G. Gruau, (2004) Les Sous-Produits Chlorés dans les Eaux Destinés à l'Alimentation Humaine. Facteurs de Formation. Impacts sur la Santé. Evaluation des Risques dans le cas de la Bretagne. *Rapport DRASS et Région Bretagne*. 47p (téléchargeable sur le site du GEPMO: <http://www.bretagne-environnement.org/site/matiere-organique/>).
- G. Gruau, F. Birgand, E. Novince, E. Jardé, S. Le Roy, T. Panaget (2006) Pollution des rivières de Bretagne par les matières organiques. Etat des lieux, Trajectoires d'évolution et causes possibles. Dans "Savoirs et pratiques dans les bassins versants", Ph. Mérot, Coordinateur. Publication de l'INRA, Collection Update Sciences & Technologies, pp 61-66.
- P. Petitjean, O. Hénin, G. Gruau (2004) Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles. Intérêt, principe, mise en œuvre et conditions opératoires *Cahiers Techniques de Géosciences Rennes*. N°3, 48p.
- J.-F. Koprivnjak, J.G. Blanchette, R.A. Bourbonnière, T.A. Clair, A. Heyes, K.E. Lum, R. McRea, T.R. Moore (1995) The underestimation of concentrations of dissolved organic carbon in freshwaters. *Wat. Res.* 29(1)91-94.
- S. Vandentorren, F. Dor, N. Bonvallot (2004) Evaluation des risques sanitaires des sous-produits de chloration de l'eau potable. Partie 1 : Caractérisation des dangers : effets sanitaires et valeurs toxicologiques de référence. *Institut de veille sanitaire, novembre 2004*.