

Vers l'abandon de la mesure de l'oxydabilité au permanganate en eaux de piscines

Christophe Rosin, Benoît Gassilloud, Romain Mehut, Jean-François Munoz

► **To cite this version:**

Christophe Rosin, Benoît Gassilloud, Romain Mehut, Jean-François Munoz. Vers l'abandon de la mesure de l'oxydabilité au permanganate en eaux de piscines. European journal of water quality - Journal européen d'hydrologie, EDP sciences, 2009, 40 (2), pp. 165-174. <10.1051/water/2009011>. <hal-00429630>

HAL Id: hal-00429630

<https://hal-anses.archives-ouvertes.fr/hal-00429630>

Submitted on 5 Nov 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Towards the renunciation of the permanganate index measurement in bathing waters?

Vers l'abandon de la mesure de l'oxydabilité au permanganate en eaux de piscine ?

Christophe ROSIN*, Benoît GASSILLOUD*, Romain MEHUT*, Jean François MUNOZ*.

Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
Laboratoire d'Études et de Recherches en Hydrologie
40, rue Lionnois 54000 NANCY France
c.rosin@afssa.fr

Résumé:

Le contrôle sanitaire des eaux de piscine prévoit que "la teneur en substance oxydable au permanganate de potassium à chaud en milieu alcalin exprimée en oxygène ne doit pas dépasser de plus de 4 mg/L la teneur de l'eau de remplissage des bassins". En l'absence de méthodes normalisées, la pratique actuelle des laboratoires se décompose entre mesure de l'oxydabilité (en milieu alcalin ou acide) et du Carbone Organique Total (COT). Ces pratiques différentes aboutissent à des difficultés d'interprétation des résultats puisqu'il n'existe pas de lien direct entre les résultats obtenus par ces différentes méthodes.

*L'objectif de ces travaux est d'étudier la possible substitution de la mesure de l'oxydabilité au permanganate de potassium en milieu alcalin dans les eaux de piscines par la mesure de COT dans le cadre du contrôle sanitaire et de proposer une modification de la réglementation en conséquence. Au terme de ces investigations, il apparaît effectivement opportun de proposer la substitution de l'oxydabilité en milieu alcalin par le COT, avec une valeur de **COT de 8 mg/L** qui correspondrait à un risque de résultats divergents inférieur à 15 % par rapport au paramètre oxydabilité.*

Mots clés: carbone organique total, oxydabilité au permanganate, eaux de piscine, contrôle sanitaire, agrément.

Abstract:

The monitoring of bathing waters provides that "the permanganate index mustn't exceed the level measured in pool's filling up water more than 4 mg/L". Without standard methods, laboratories measure either permanganate index or total organic carbon. These practices lead to difficulties in interpreting results as there is no direct link between results obtained with these different methods.

*The aim of these works is to study the possible substitution of permanganate index by total organic carbon within the framework of water related health control and to propose a modification of the ad hoc regulation. Having reached the end of these investigations, it appears actually appropriate to propose the substitution of permanganate index by the total organic carbon with a limit value of **8 mg/L** which matches with a risk of differing results lower than 15 % compare to permanganate index.*

Key words: total organic carbon, permanganate index, bathing waters, water-related health control, approval.

1. INTRODUCTION

Les matières organiques présentes dans les eaux de piscines ont principalement une origine anthropique et proviennent des sécrétions rhino-pharyngées, des sécrétions d'urine et de sueur ou encore des produits cosmétiques. Seux (1988) a ainsi établi un équivalent baigneur correspondant à 0,5 à 1 g de COT par baigneur. Les sécrétions d'un nageur peuvent atteindre environ 25 à 60 mL d'urine et entre 100 et 1000 mL/h de sueur par baigneur.

Le contrôle sanitaire des eaux de piscine (*cf.* article D. 1332-2 du code de la santé publique) prévoit que "la teneur en substance oxydable au permanganate de potassium à chaud en milieu alcalin exprimée en oxygène ne doit pas dépasser de plus de 4 mg/L la teneur de l'eau de remplissage des bassins". En effet, il est reconnu que la matière organique d'origine animale est plus facilement oxydée en milieu alcalin, tandis que celle d'origine

végétale l'est plus facilement en milieu acide. C'est pourquoi, la méthode d'oxydabilité en milieu alcalin avait été retenue dans les eaux de piscines.

Or, il n'existe plus de méthode normalisée pour la détermination **en milieu alcalin** puisque la norme NF T 90-018 de 1960 a été abrogée et que la norme NF EN ISO 8467 spécifie une méthode pour la détermination de l'indice permanganate de potassium à chaud **en milieu acide**.

Certains laboratoires mesurent déjà, pour des raisons de facilité de mise en oeuvre, la teneur en COT à la place de la teneur en substance oxydable au permanganate de potassium. Il subsiste néanmoins des difficultés d'interprétations des résultats puisque:

- la teneur en substance oxydable au permanganate de potassium n'est pas équivalente à la teneur en COT;
- les analyses de COT par une méthode d'oxydation à chaud sont susceptibles d'intégrer au moins une fraction de l'acide isocyanurique et entraîner ainsi un sur-dosage de la matière organique;
- les analyses d'oxydabilité sont sujettes à de nombreuses interférences (Cl^- , Br^- , ...);
- il n'existe pas de valeur réglementaire pour le COT en eaux de piscines.

Les méthodes d'évaluation de la matière organique sont basées sur des principes analytiques différents: oxydo-réduction puis volumétrie pour l'oxydabilité et minéralisation du carbone organique/détection infra-rouge pour le COT. Ces méthodes sont classées comme des indices ou norme à étoile (*) selon le COFRAC, ce qui signifie que le résultat est strictement dépendant de la méthode d'analyse pratiquée et que les laboratoires doivent respecter strictement les normes, afin d'avoir des résultats comparables d'un laboratoire à l'autre.

La Direction Générale de la Santé (DGS) a demandé au Laboratoire d'Etudes et de Recherches en Hydrologie (LERH) de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) d'étudier la possible substitution de la mesure de l'oxydabilité au permanganate de potassium en milieu alcalin dans les eaux de piscines par la mesure de COT dans le cadre du contrôle sanitaire et de proposer une modification de la réglementation en conséquence.

2. MATERIELS ET METHODES

Pour répondre à cette demande notre démarche a été basée sur:

- Une enquête menée successivement auprès des Directions Départementales des Affaires Sanitaires et Sociales (DDASS) *via* la DGS, puis des laboratoires de contrôle sanitaire *via* le LERH de l'Afssa, afin de disposer de leur retour d'expérience sur le sujet.
- Une extraction de la base de données SISE-EAUX, afin de disposer d'un grand nombre de résultats de contrôle sanitaire.
- Des essais complémentaires réalisés dans notre laboratoire. Ces essais ont été réalisés avec un appareil COTmètre Bioritech 1010 équipé d'une oxydation au persulfate et mis en œuvre selon la norme NF EN 1484.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. ENQUETE AUPRES DES DDASS ET DES LABORATOIRES DE CONTROLE SANITAIRE

Quatre vingt trois laboratoires sont agréés pour la mesure du carbone organique total en eaux de piscines.

Vingt et un laboratoires ont répondu à ce questionnaire. Il en ressort que la moitié des laboratoires pratique la méthode oxydabilité en milieu alcalin et que l'autre moitié se répartit équitablement entre analyses de COT et oxydabilité en milieu acide (figure 1).

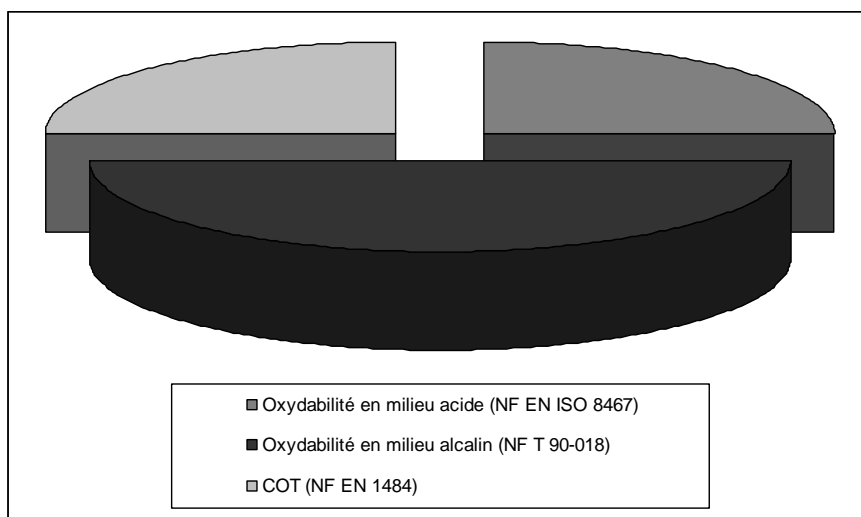


Figure 1 : Répartition des méthodes des laboratoires pour les mesures de matières organiques

Figure 1 : Practice of laboratories for determination of organic matter in bathing waters

Ce questionnaire a également contribué à recenser les spécificités des différentes méthodes, celles-ci sont résumées dans le tableau 1.

	Oxydabilité KMnO ₄ alcalin	Oxydabilité KMnO ₄ acide	4. COT
Interférences	Chlore – Chlorures - Brome - Bromures	Chlorures > 300 mg/L Chlore > 5-10 mg/L Brome et Bromures	Stabilisant (chlorocyanurates) si oxydation à chaud
Automatisation	Difficile	Difficile	Oui
Spécificité	Dosage des sulfures et espèces réductrices	Dosage des sulfures et espèces réductrices	Très bonne (si purge correcte du carbone inorganique)
Agréments santé	2 laboratoires	Environ 70 en eaux de consommation Environ 40 en eaux de piscines	Environ 90 en eaux de consommation Environ 80 en eaux de piscines
Accréditation	Norme abrogée < 10 laboratoires accrédités	> 80 laboratoires accrédités	> 90 laboratoires accrédités

Tableau 1 : Etude comparative des différentes méthodes d'analyses de la matière organique

Table 1 : Comparative study of analytical methods for organic matter

Il apparaît que très peu de laboratoires sont accrédités et agréés pour le paramètre oxydabilité en milieu alcalin et que les méthodes de mesure d'oxydabilité sont difficilement automatisables et davantage sujettes à des interférences.

4.1. ETUDE DES INTERFERENCES

Pour la mesure du COT, il existe principalement deux types d'appareils qui diffèrent par la méthode d'oxydation employée :

- Oxydation au persulfate par voie humide (70-80 % des laboratoires),
- Oxydation par voie sèche à haute température (20-30 % des laboratoires).

L'enquête réalisée auprès des laboratoires et les essais complémentaires réalisés confirme un effet méthode en présence d'acide isocyanurique. En effet, l'acide isocyanurique de formule C₃H₃N₃O₃ représente un apport potentiel de carbone organique total à hauteur de 28 %.

La figure 2 présente, pour une eau déminéralisée dopée à des teneurs en acide isocyanurique jusqu'à 75 mg/L, l'évolution des teneurs en COT mesurées avec les deux systèmes d'oxydation.

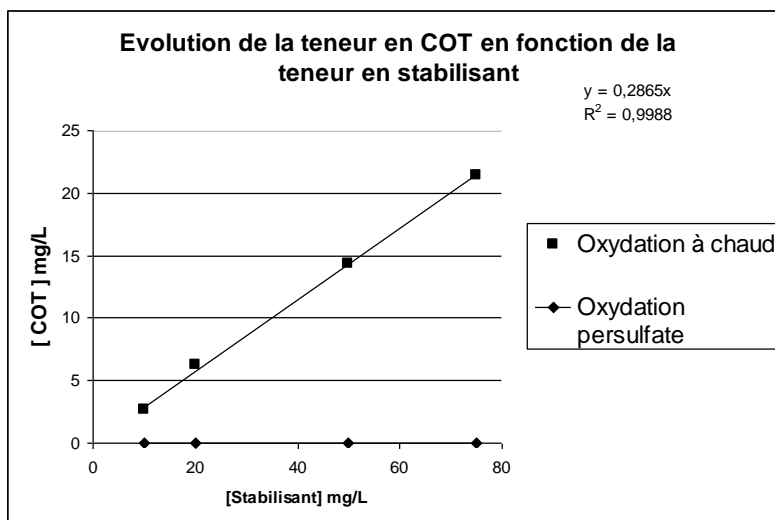


Figure 2 : Evolution des teneurs en COT mesurées en fonction des concentrations en stabilisant
source : Laboratoire départemental d'analyse du Var - Draguignan

Figure 2 : Total organic carbon measured versus carbon provided from isocyanuric acid

Ce graphique confirme que l'ensemble du COT apporté par le stabilisant est dosé par les COTmètres utilisant un système d'oxydation à chaud. Ainsi une teneur de 50 mg/L d'acide isocyanurique apporte environ 20 mg/L de COT. Par contre, avec un système d'oxydation par voie humide au persulfate, le stabilisant n'est pas du tout pris en compte dans la mesure du COT.

4.2. LIEN ENTRE COT ET OXYDABILITE

Une première étude de corrélation entre COT et oxydabilité en milieu alcalin a été réalisée sur plus de 150 échantillons issus de quatre laboratoires différents. Le graphique ci-dessous met en évidence un faible coefficient de corrélation ($R^2 = 0,22$) qui confirme l'absence de lien étroit entre ces paramètres. Cette absence de corrélation s'explique par l'absence de spécificité de la méthode oxydabilité et par les nombreuses interférences rencontrées. En moyenne, les teneurs en COT sont 3 fois supérieures à celles de l'oxydabilité.

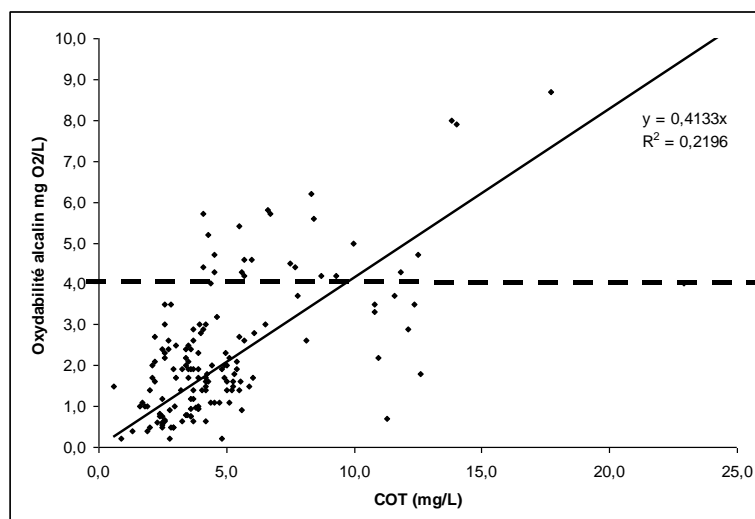


Figure 3 : Relation entre teneurs en COT et oxydabilité en milieu alcalin en eaux de piscines

Figure 3 : Evolution of permanganate index versus total organic carbon in bathing waters

Après avoir vérifié l'absence de corrélation étroite entre ces paramètres, il apparaît possible de rechercher une valeur seuil de COT en évaluant les divergences et risques pris par rapport à l'oxydabilité :

- risque de faux positif (faux non conforme) : valeur de COT non conforme alors que le paramètre oxydabilité serait conforme (< 4 mg/L),

- risque de faux négatif (faux conforme) : valeur de COT conforme alors que le paramètre oxydabilité serait non conforme (> 4 mg/L).

Le tableau 2 présente à titre d’exemple l’adéquation de la prédiction du paramètre COT pour une valeur de 5 mg/L par rapport à la valeur réglementaire d’oxydabilité (4 mg/L).

		COT	
		< 5 mg/L	> 5 mg/L
Oxydabilité 4 mg/L	< 4 mg/L O ₂	Prédiction correcte 64 %	19 % (faux positif)
	> 4 mg/L O ₂	3 % (faux négatif)	Prédiction correcte 14 %

Tableau 2 : Evolution de la prédiction du carbone organique total par rapport à la valeur réglementaire d’oxydabilité

Table 2 : Evolution of the prediction of the total organic carbon with regard to the parametric value of permanganate index

Des valeurs seuils de 4 à 10 mg/L en COT ont été testées à partir des 156 résultats d’analyses d’eaux de piscines disponibles. Ces résultats sont présentés dans la figure 4.

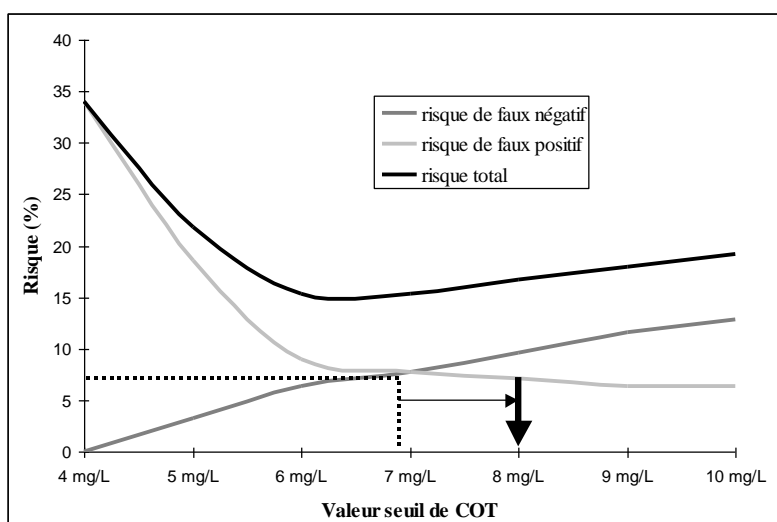


Figure 4 : Evaluation du risque d’erreur (mauvaise adéquation COT/Oxydabilité) pour différentes valeurs de COT

Figure 4 : Assessment of error risk (total organic carbon/permanganate index) for different values of total organic carbon

Ce graphique montre que, logiquement, plus la valeur de COT choisie est élevée, plus le risque de faux négatif augmente et plus le risque de faux positif diminue.

Le meilleur compromis pour limiter le risque de conclusion divergente se situe entre 6 et 7 mg/L de COT et correspondrait à environ à 15 % de résultats divergents.

La valeur de 8 mg/L est donc proposée. Cette valeur correspond à un léger excès par rapport au risque minimal puisque la référence pour l’oxydabilité correspond à une augmentation de 4 mg/L par rapport à l’eau du réseau de distribution et non à une valeur brute de 4 mg/L.

4.3. LIEN ENTRE COT ET MICROBIOLOGIE

De manière à mettre en évidence un lien entre le COT dans les eaux de piscines et la microbiologie, nous avons établi, à partir de 2889 points de mesures du contrôle sanitaire, la relation entre la concentration en COT mesurée dans les eaux et l'évolution du pourcentage de non conformité microbiologique (valeurs non conformes pour les *E coli*, Germes à 36°C et *Staphylocoques* pathogènes). Globalement, il apparaît une augmentation du nombre de non conformité microbiologique pour des concentrations de COT variant de 1 à 6 mg/L (figure 8). Au delà de 6 mg/L, ce pourcentage se stabilise et oscille entre 10 et 17%. Cette relation non proportionnelle pour de plus fortes concentrations en COT s'explique par la présence dans les eaux de piscine d'une concentration de chlore résiduel qui limite la prolifération microbiologique (Figure 6) ce qui biaise par conséquence la relation entre le COT et la microbiologie. Ainsi pour des faibles concentrations en chlore résiduel dans l'eau de piscine (<1 mg/L), il est observé une augmentation plus importante du pourcentage de non conformité microbiologique pouvant atteindre plus de 40% pour des concentrations en COT de supérieures 6 - 8 mg/L. Pour une concentration de COT fixe de 6 à 8 mg/L, le pourcentage de non conformité passe de 40% à 14% lorsque la concentration en chlore résiduel augmente (jusqu'à 3 mg/L). Ce pourcentage de non conformité microbiologique pour des concentrations de chlore résiduel > 2 à 3 mg/L n'évolue plus même pour de très fortes concentration de COT dans l'eau.

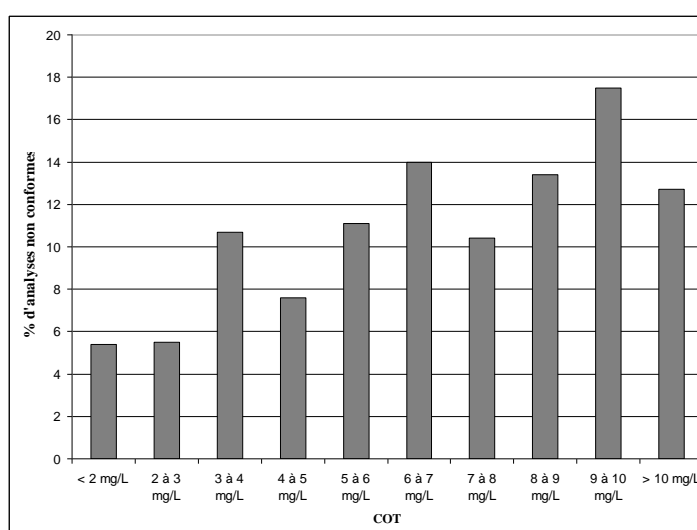


Figure 5 : Evolution du taux de non conformité microbiologique en fonction de la teneur en COT

Figure 5 : Evolution of non compliance microbiological level versus total organic carbon

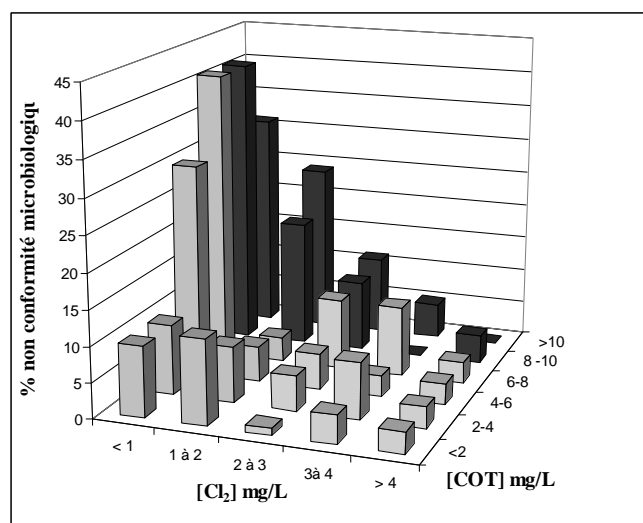


Figure 6 : Taux de non conformité microbiologique en fonction des teneurs en COT et du taux de chloration

Figure 6 : Evolution of non compliance microbiological level versus total organic carbon and chlorine level

5. CONCLUSIONS

Au terme de ces investigations, il apparaît effectivement opportun de proposer la substitution de l'oxydabilité en milieu alcalin par le COT puisque :

- Très peu de laboratoires sont accrédités pour cette méthode reposant sur une norme abrogée, entraînant une fiabilité des résultats parfois discutable.
- La méthode d'oxydabilité en milieu alcalin est non automatisable et sujette à de nombreuses interférences.
- Le basculement vers le paramètre COT permet de se mettre en cohérence avec l'arrêté d'agrément des laboratoires qui prévoit un agrément COT (H1) et non oxydabilité. En effet, seuls deux laboratoires sont actuellement agréés pour l'oxydabilité en milieu alcalin.

La valeur de **COT de 8 mg/L** est proposée, et correspond à :

- un risque de résultats divergents de 15 % par rapport à l'oxydabilité,
- un risque microbiologique acceptable.

Enfin, il faut signaler que la substitution par la mesure du COT n'est applicable que pour les laboratoires équipés d'un système d'oxydation par voie humide et pour les laboratoires ayant vérifié que leur système d'oxydation permet de ne pas prendre en compte le stabilisant.

Toute extrapolation de la valeur de COT à partir d'une déduction de la fraction de COT apportée par le stabilisant est à proscrire en raison des incertitudes analytiques importantes sur ces différents paramètres.

6. REMERCIEMENTS

Les auteurs voudraient remercier les laboratoires de contrôle sanitaire qui ont contribué à ces travaux ainsi que les DDASS qui ont bien voulu répondre aux différentes sollicitations.

7. REFERENCES

AFNOR NF EN 1484 (Juillet 1997). Analyses de l'eau - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD). 20 p.

AFNOR NF EN ISO 8467 (Juillet 1995). Analyses de l'eau – Détermination de l'indice permanganate. 12 p.

Code la santé publique – article D1332-2 (Règles sanitaires applicables aux piscines).

Arrêté du 24 janvier 2005 relatif aux conditions d'agrément des laboratoires pour la réalisation des prélèvements et des analyses du contrôle sanitaire des eaux(modifié par arrêtés du 11 mars 2005 et du 30 décembre 2006).

Seux R. (1988). Evolution de la pollution apportée par les baigneurs dans les eaux de piscines sous l'action du chlore. *Journal Français d'Hydrologie*, 19(2), 151-167.

OMS (Organisation Mondiale de la Santé) (2006). Guidelines for safe recreational waters Volume 2 - Swimming pools and similar recreational-water environments.