

# Impact des traitements de potabilisation sur le CODB et la distribution des substances humiques et non humiques de la matière organique naturelle

Evolution of the humic/non humic natural organic matter distribution and its biodegradable fraction during drinking water treatments

J.P. CROUE<sup>1\*</sup>, B. MARTIN-MOUSSET<sup>1,2</sup>, E. LEFEBVRE<sup>2</sup>, A. DEGUIN<sup>2</sup> et B. LEGUBE<sup>1</sup>

Reçu le 21 octobre 1994, accepté le 6 septembre 1996\*.

## SUMMARY

The goal of our study was to evaluate the impact of water treatment processes (*i.e.* coagulation-flocculation, ozonation and GAC filtration) on the natural organic matter (NOM) of various river and reservoir waters based on DOC (Dissolved Organic Carbon) and BDOC (Biodegradable DOC) analyses and the determination of the humic/non humic NOM distribution (fractionation of the DOC at acidic pH using two successive XAD-8 and XAD-4 resin columns). Analyses carried out on ten French raw surface waters have shown that the BDOC fraction accounted for 11 to 38% of the DOC. The humic/non humic distribution of the NOM varied slightly with the origin of the studied water. About 50 to 60% of the DOC was found to be incorporated into the humic fraction (NOM adsorbed on the XAD-8 resin), the hydrophilic acids (adsorbed on the XAD-4 resin) accounted for 10 to 25% of the DOC while the non adsorbed hydrophilic solutes (XAD-8/XAD-4 effluent) represented 15 to 30% of the DOC.

Clarified water samples were collected from water treatment plants after coagulation/flocculation/sand filtration when no preoxidation was used. For water utilities which included a preoxidation step in their treatment process, raw water samples were coagulated and flocculated with Jar Test equipment using the same conditions (nature of the coagulant, pH, dose) as those used in the corresponding treatment plant. Globally, 38 to 70% of the DOC and 38 to 88% of the BDOC were removed during coagulation-flocculation, depending on the water site. In general, the humic/non humic NOM distribution of clarified waters showed a slight increase in the proportion of the non humic organic fraction as compared to raw waters, which indicates that humic substances (higher molecular weight organics) are preferentially removed during coagulation-flocculation.

1. Laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances, URA CNRS 1468, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex, France.

2. SAUR, Centre Pierre Crussard, 2, rue de la Bresle, BP 126, 78312 Maurepas, France.

\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 octobre 1997.

Ozonation experiments were carried out on a raw water and a clarified water sampled from the same water site using a semi batch reactor (ozone was generated from high purity oxygen). For both waters, very little variation of the humic/non humic NOM distribution was observed for applied ozone doses around 0.5 mg O<sub>3</sub>/mg C or below. For higher ozone doses, the NOM distribution was dramatically changed despite a small reduction of the DOC. The large reduction of the humic fraction was followed by a proportional increase of the non adsorbed hydrophilic solute fraction (small reduction of the DOC). As the applied ozone dose was increased from 1 to 3 mg O<sub>3</sub>/mg DOC, the non-adsorbed hydrophilic solute fraction also increased. The shift from high molecular weight organics such as humic materials to more hydrophilic organics (high polarity and low molecular weight organic solutes) during ozonation has often been mentioned in the literature. The increase of the non humic substances was followed by an increase of the BDOC. Results have also shown that higher ozone doses yield higher BDOC. Similar observations could be made with the raw and the clarified water.

As a conclusion of this work, samples were collected at the different steps of a water treatment plant (raw water, clarified water, intermediate ozonated water, GAC filtered water). The impact of coagulation/flocculation, and intermediate ozonation on BDOC and the humic/non humic NOM distribution confirmed the previous observations. The GAC filtration had a large impact on the DOC distribution while the BDOC was only slightly reduced. The NOM of the treated water was found to be more hydrophobic in nature with compounds that showed apparent molecular weights below 1000 daltons (more than 80% of the DOC).

**Key words :** BDOC, humic and non humic matter, coagulation-flocculation, ozonation.

## RÉSUMÉ

Cette étude a consisté à évaluer et à comparer l'impact des traitements de coagulation-floculation, ozonation et filtration sur charbon actif en grains sur la matière organique dissoute de différentes eaux de rivières et de retenues françaises en s'appuyant sur le suivi de deux paramètres principaux, la fraction biodégradable du carbone organique dissous (CODB) et la distribution des substances humiques et non humiques (établie sur la base d'un protocole de filtration en série sur résines XAD-8 et XAD-4).

Dans le cas des eaux étudiées, la coagulation-floculation s'est accompagnée d'une diminution importante du COD, soit 38 à 70 %, impact qui se répercute dans des proportions équivalentes au niveau de sa fraction biodégradable soit 38 à 88 %. Dans la majorité des cas, la clarification conduit à l'élimination préférentielle des substances humiques (définies comme hydrophobes), qui correspondent aux fractions de plus hautes masses moléculaires. Comparativement, et pour des taux supérieurs à 1 mg O<sub>3</sub>/mg C, l'ozonation entraîne une réduction de la fraction des substances humiques qui se traduit par une augmentation de la fraction des substances non humiques et en particulier des substances hydrophiles non adsorbées sur résines XAD-8 et XAD-4. Cette modification, d'autant plus marquée que le taux d'ozone est important, s'accompagne d'une augmentation proportionnelle de la fraction biodégradable du COD. Le suivi en usine a montré que les taux d'ozone appliqués lors d'une interozonation modifient peu la nature du COD. Par contre, la filtration sur charbon actif en aval change de manière importante la distribution de la matière organique dissoute avec une augmentation relative de la fraction hydrophobe et des composés de faibles masses moléculaires apparentes (< 1 000 daltons).

**Mots-clés :** CODB, substances humiques et non humiques, coagulation-floculation, ozonation, filtre cag.

## 1 – INTRODUCTION

Le CODB (Carbone Organique Dissous Biodégradable) et le COA (Carbone Organique Assimilable) constituent aujourd'hui des paramètres de caractérisation importants dans le contrôle de la qualité des eaux traitées pour apprécier leur stabilité biologique en réseau de distribution. L'analyse de la matière organique biodégradable semble donc constituer un outil intéressant pour apprécier les risques de développement bactérien dans les réseaux (LE CHEVALLIER, 1990). A ce titre, VAN DER KOOIJ and HIJNEN (1990) soulignent par exemple, que les eaux hollandaises sont stables biologiquement lorsque la teneur en COA n'excède pas  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

Les nombreux travaux de recherche conduits en laboratoire ainsi que les contrôles analytiques réalisés sur les filières de production, ont permis d'établir sur le plan quantitatif, l'impact des principaux procédés sur la fraction biodégradable du carbone organique dissous (COD). Ainsi, on peut noter que le traitement de coagulation-floculation engendre un abattement important de la fraction biodégradable du COD de l'ordre de 40 à 50 % (JORET *et al.*, 1989 ; DUMOUTIER *et al.*, 1992) voire plus selon les milieux étudiés (VAN DER KOOIJ, 1986). Si la filtration rapide sur sable ne permet qu'une élimination très limitée du COD et de sa fraction biodégradable (JORET et LEVI, 1986 ; BABLON *et al.*, 1988) en revanche, la filtration sur charbon actif en grains offre des rendements plus élevés en associant aux mécanismes d'adsorption des phénomènes de biodégradation (JORET et LEVI, 1986 ; BABLON *et al.*, 1988 ; PREVOST *et al.*, 1991 ; MERLET *et al.*, 1992). De très nombreux travaux ont montré que l'ozonation d'eaux naturelles ou traitées s'accompagne d'une augmentation de la fraction biodégradable du COD (JANSSENS *et al.*, 1984 ; WELTE et MONTIEL, 1992 ; MALLEY *et al.*, 1993 ; BRADFORD *et al.*, 1994). Si certains soulignent l'intérêt d'une interozonation en amont d'une filtration sur charbon actif pour réduire la fraction biodégradable des eaux avant distribution (JORET et LEVI, 1986 ; BABLON *et al.*, 1991), d'autres indiquent que cette opération peut conduire à l'obtention d'un eau filtrée plus riche en composés biodégradables que celle obtenue sans préozonation (LE CHEVALLIER *et al.*, 1991 ; PRICE *et al.*, 1993).

Sur le plan qualitatif, peu d'études ont été consacrées à l'identification des structures organiques responsables de la fraction biodégradable du COD dans les eaux naturelles et traitées. Deux approches ont été retenues, la première consistant à déterminer la fraction biodégradable du COD associée aux aldéhydes et cétoacides communs (HUCK, 1990 ; SHUKAIRY *et al.*, 1992 ; PRICE *et al.*, 1993), la seconde s'intéressant à la détermination de la fraction biodégradable des substances humiques ou/et de fractions de composés organiques de masse moléculaire apparente variable isolées après ultrafiltration (MERLET *et al.*, 1992).

Le développement d'un protocole de fractionnement du COD applicable aux eaux naturelles brutes ou traitées et basé sur une filtration successive sur résines macroporeuses XAD-8 et XAD-4 nous permet de distinguer trois classes de structures organiques : les substances humiques adsorbées sur résine XAD-8 et par définition hydrophobes, les acides hydrophiles adsorbés sur résines XAD-4 et les composés organiques hydrophiles non adsorbables sur ces résines XAD et contenus dans l'effluent de la résine XAD-4. Des différences structurales notables ont été relevées entre ces différentes fractions (AIKEN *et al.*, 1992 ; MARTIN, 1995). Les substances humiques de nature plus aromatique que les deux autres

fractions affichent également la masse moléculaire apparente la plus élevée. Les acides hydrophiles sont en revanche plus riches en groupements fonctionnels oxygénés que les substances humiques. Les hydrophiles non adsorbés qui constituent la fraction de plus faible masse moléculaire apparente renfermeraient, à l'appui des travaux de LEENHEER (1981) et AIKEN *et al.* (1992), des structures de types sucres, acides aminés et autres composés polaires de très faibles masses moléculaires. L'application en routine de cette méthode de séparation sur un faible volume d'échantillon constitue un paramètre de caractérisation fiable identifié sous l'appellation distribution des substances humiques et non humiques ou encore distribution hydrophobes/hydrophiles de la matière organique (identifiée à partir de l'analyse du COD ou de l'absorbance UV).

A l'appui de ces deux principaux outils de caractérisation, CODB (mesure par bactéries fixées) et distribution des substances humiques et non humiques du COD, complétés dans certains cas par la détermination de la répartition des masses moléculaires apparentes par ultrafiltration, l'objectif de cette étude a consisté à évaluer, sur le plan quantitatif et sur le plan qualitatif, l'impact de quelques traitements de potabilisation sur la matière organique naturelle dissoute des eaux de surface. Ce travail s'inscrit dans une approche plus générale visant à une meilleure connaissance de la fraction biodégradable du COD des eaux naturelles ou en cours de traitement. Les procédés de traitement qui ont été visés sont la clarification, l'ozonation seule et le couplage ozonation/filtration sur charbon actif en grains. Ce projet englobe des expériences conduites en laboratoire sur des eaux de retenue et des eaux de rivière, ainsi que le suivi d'une installation de production d'eau potable.

## 2 – MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 2.1 Généralités

Toute la verrerie utilisée lors des expériences a été soigneusement lavée au détergent puis rincée avec de l'eau obtenue par une unité Millipore, désignée eau Milli-Q (systèmes Milli RO et Milli-Q) présentant une résistivité de  $18 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}$  et une teneur en carbone organique total (COT) inférieure à  $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Un traitement particulier a été apporté à la verrerie choisie pour les analyses de carbone organique dissous biodégradable (CODB). Après lavage au détergent et rinçage à l'eau Milli-Q, la verrerie est ensuite passée au four à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les travaux ont été conduits sur différentes eaux de surface qui sont toutes utilisées pour la production d'eau potable. Les eaux de rivière et les eaux de retenue étudiées sont présentées dans le tableau 1, tableau dans lequel sont également reportées les conditions de coagulation mises en place dans les usines alimentées par ces eaux. Soulignons que les rivières 1 et 2 correspondent à la même eau de surface, les deux points de prélèvement étant distants de plusieurs kilomètres.

Les prélèvements effectués sur le site, dans des flacons en verre de deux litres préconditionnés et conservés en glacière, ont été déposés au laboratoire dans les 24 heures qui ont suivi le prélèvement où ils sont stockés au réfrigérateur ( $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) après filtration sur membrane de porosité  $0,45 \mu\text{m}$ . La procédure d'analyse

**Tableau 1** Origine des eaux étudiées et conditions de coagulation.**Table 1** Nature and location of the studied surface waters - Water treatment coagulation conditions.

Origine de l'eau	Localisation (département français)	Condition de coagulation		
		Coagulant	dose (mg Me/mg C)	pH
Retenue 1	Vendée	Sulfate Aluminium	1,5	6,5*
Retenue 2	Côte-d'or	PCA	0,8	5,8
Retenue 3	Vendée	Sulfate Aluminium	0,9	7,0*
Rivière 1	Maine-et-Loire	Sulfate Aluminium	0,9	6,5
Rivière 2	Maine-et-Loire	Chlorure Ferrique	1,2 à 1,4	5,5-6,0
Rivière 3	Maine-et-Loire	Sulfate Aluminium	0,8	7,0
Rivière 4	Charente-Maritime	PAC	1,1	8,2

\*pH régulé, Me : métal exprimé en  $Al_2O_3$  pour les sels d'aluminium ou Fe pour le sel de fer. PCA : Polychlorure d'aluminium.

du carbone organique dissous biodégradable (CODB) a été, en revanche, lancée le jour même du prélèvement des échantillons au laboratoire de la SAUR. Le reste des travaux a été réalisé dans un délai maximum de deux semaines.

## 2.2 Détermination de la fraction de Carbone Organique Dissous Biodégradable (CODB)

L'analyse de CODB a été effectuée à l'aide de la méthode proposée par JORET et LEVI (1986) utilisant un inoculum de bactéries fixées sur sable. Le détail de cette analyse réalisée au laboratoire de la SAUR – Centre Pierre Crussard a été développé dans un article publié par CAPELLIER *et al.* en 1992.

## 2.3 Distribution des substances humiques et non humiques

La détermination de la distribution des substances humiques et non humiques des eaux, encore désignée par distribution hydrophobes/hydrophiles dans nos publications précédentes (CROUE *et al.*, 1993a et b), est basée sur la filtration successive des eaux, préalablement filtrées sur membrane de porosité  $0,45 \mu m$  puis acidifiées à pH2, sur résines XAD-8 et XAD-4.

Le protocole développé sur deux colonnes de résine de 50 ml (CROUE *et al.*, 1993b) permet de distinguer trois fractions distinctes : les substances humiques, hydrophobes par définition, adsorbées sur résine XAD-8 et constituées, pour l'essentiel, par les acides fulviques et les acides humiques ; et les substances non humiques qui englobent les substances hydrophiles acides retenues sur la résine XAD-4 et les substances hydrophiles non adsorbées qui correspondent à la fraction de matière organique présente dans l'effluent de la résine XAD-4.

Les proportions relatives de ces trois fractions obtenues à partir du paramètre COD sont déterminées comme suit :

Substances Humiques en % =  $100 \cdot [(COD_i - COD_{(effluent\ XAD\ 8)}) / COD_i]$

Acides Hydrophiles en % =  $100 \cdot [(COD_{(effluent\ XAD\ 8)} - COD_{(effluent\ XAD\ 4)}) / COD_i]$

Hydrophiles non adsorbés sur XAD-4 en % =  $100 \cdot (COD_{(effluent\ XAD\ 4)} / COD_i)$

avec  $COD_i$  pour COD initial de l'eau de surface étudiée.

En complément des analyses de COD, des analyses d'absorbance UV à 254 nm ont été effectuées sur les filtrats. Ce paramètre analytique permet d'apprécier, sur la même base de calcul, l'importance de l'aromaticité de chacune des trois fractions isolées.

Une étude de reproductibilité réalisée sur cinq essais consécutifs avec une même eau a montré, que les proportions relatives de ces trois fractions sont définies avec un écart relatif de l'ordre de  $\pm 2,5 \%$ .

## 2.4 Fractionnement par ultrafiltration

L'ultrafiltration a été réalisée avec une unité Millipore à flux tangentiel (Système Millipore Minitan S). Trois membranes (Millipore) de seuils de coupure 1 000, 5 000 et 10 000 daltons ont été utilisées en cascade (rétentat de la fraction non retenue sur membrane 10 000 daltons filtré sur membrane 5 000 daltons, celui de la fraction non retenue sur membrane 5 000 daltons étant alors passé sur la membrane 1 000 daltons) après un abondant rinçage à l'eau Milli Q pour éviter tout relargage. L'ultrafiltration a été conduite sous une pression de filtration comprise entre 1 et 1,5 bar.

## 2.5 Conditions d'ozonation

Les expériences d'ozonation ont été conduites en réacteur ouvert type colonne à bulles d'une capacité de 2,5 litres avec de l'ozone produit à partir d'oxygène (qualité C) par un ozoneur « TRAILGAZ LABO 66 ». Toutes les expériences ont été réalisées avec recirculation de la phase aqueuse à contre courant avec un débit fixé à 50 l/h.

Le taux d'ozone appliqué a été défini en tenant compte de l'ozone produit (de l'ordre de 160 mg O<sub>3</sub>/h) et de la mesure de l'ozone résiduel dans les évents, paramètres suivis en continu pendant toute la durée de l'expérience. Après arrêt de l'ozonation, l'eau traitée est stockée à l'obscurité et à température ambiante dans un flacon en verre bouché pendant une durée permettant une consommation complète de l'ozone résiduel en solution (plusieurs heures). La quantité d'ozone consommée est de ce fait équivalente au taux d'ozone appliqué.

## 2.6 Méthodes analytiques

La détermination du carbone organique dissous a été effectuée avec un analyseur de type DORHMANN DC80. Le seuil de détection est voisin de 0,1 mg.l<sup>-1</sup> avec une erreur systématique comprise entre 0,05 et 0,1 mg.l<sup>-1</sup> dans la gamme des concentrations analysées. Chaque échantillon a été analysé trois fois, les résultats présentés correspondant à la moyenne des valeurs obtenues.

La mesure de la concentration de l'ozone dans le gaz a été réalisée par iodométrie après barbotage du gaz ozoné dans une solution de iodure de potassium à 20 g.l<sup>-1</sup>. La concentration de l'ozone en solution a été déterminée par la méthode spectrophotométrique au carmin d'indigo trisulfonate (BADER et HOIGNE, 1981). Le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse a été dosé par la méthode colorimétrique au titane (EISENBERG, 1943).

### 3 – RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1 Élimination de la matière organique dissoute lors de la clarification

L'étude relative au procédé de clarification a été conduite, soit sur des eaux directement prélevées sur la filière après coagulation/floculation/filtration lorsque celle-ci ne présentait pas d'étape de préoxydation, soit sur des eaux coagulées et floculées en laboratoire dans le cas contraire.

Les usines de traitement sélectionnées ne présentant pas d'étape de préoxydation correspondent à celles alimentées par les rivières 1, 2 et 3. Ces usines sont équipées soit d'une filtration sur sable (rivières 1 et 3), soit d'une filtration sur double couche sable-neutralite (rivière 2), en aval desquelles ont été réalisés les prélèvements. Pour les autres eaux de surface, les conditions de traitement du site ont été appliquées en Jar Test (*tabl. 1*), les eaux décantées étant filtrées sur membrane de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ .

Les résultats des analyses de COD et de CODB réalisées sur ces différentes eaux sont présentés dans le tableau 2.

Les valeurs de CODB obtenues pour les dix eaux de surface étudiées s'échelonnent entre 0,75 et 2  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , niveaux de concentration qui représentent entre 11 et 38 % du COD. Les données obtenues sur un grand nombre d'eaux naturelles américaines et canadiennes ont montré que le CODB représente entre 0,4 et 53 % du COD (KAPLAN *et al.*, 1994). Ces données sont conformes à la majorité des valeurs publiées pour des eaux françaises, mais ne permettent pas d'établir de différence significative entre les eaux de retenue et les eaux de rivière. On peut par contre noter, que les eaux de la rivière 2 prélevées au printemps (rivières 2 D et 2 E) sont caractérisées par une fraction biodégradable sensiblement plus grande que celle relevée pour les eaux collectées lors de la période hivernale.

Globalement, la coagulation/floculation/filtration s'accompagne d'une diminution importante du CODB des eaux, soit 38 à 88 % valeurs qui se rapprochent de celles observées pour le COD, soit 38 à 70 %. Pour la majorité des eaux (sept cas sur dix), la matrice organique réfractaire à ce traitement se caractérise par un rapport CODB/COD inférieur à celui de la matière organique initiale, diminution qui répond à une élimination préférentielle de la fraction biodégradable.

Les données analytiques obtenues au niveau des filtrats XAD-8 et XAD-4 des eaux brutes et clarifiées ont montré que les différentes fractions sont, d'un point de vue quantitatif, plus ou moins bien éliminées par coagulation-floculation. Les substances hydrophobes représentent la fraction la plus touchée alors qu'au sein de la fraction hydrophile, si les acides hydrophiles sont également partiellement affectés, en revanche, les substances hydrophiles non adsorbées sont les moins bien abattues. Ces résultats conduisent à l'élaboration du tableau 3 qui montre que l'élimination du COD lors de la clarification s'accompagne d'une modification plus ou moins marquée de la distribution substances humiques/substances non humiques de la matière organique des eaux.

Dans la majorité des cas étudiés (onze cas sur treize étudiés), les résultats obtenus ont mis en évidence une élimination plus importante de la fraction des substances humiques par rapport à la fraction des substances non humiques (acides hydrophiles et hydrophiles non adsorbés confondus). A l'exception de

**Tableau 2** Impact de la clarification sur le COD et sa fraction biodégradable.**Table 2** DOC and BDOC contents of raw and clarified waters.

Origine de l'eau	Date	Nature	COD (mg/l)	Abattement COD (%)	CODB (mg/l)	Abattement CODB (%)	CODB/COD (%)
Retenue 1	5/12/91	EB	7,1		1,7		24
		EC	4,4	38	1,0	41	23
Retenue 2 A	27/12/91	EB	7,8		1		13
		EC	4,1	47	0,6	40	15
Retenue 2 B	11/05/92	EB	7,2		ne		
		EC	3,3	54	ne		
Retenue 3	24/02/92	EB	7,2		0,8		11
		EC	4,2	42	0,5	37,5	12
Rivière 1	30/01/92	EB	4,2		1		24
		EC	2,2	48	0,2	80	9
Rivière 2 A	12/10/92	EB	7,4		1,2		16
		EC	3,8	51	0,4	66,5	10
Rivière 2	08/12/92	EB	8,0		1,8		22
		EC	4,4	45	0,3	83,5	7
Rivière 2	10/02/93	EB	4,4		0,75		17
		EC	2,3	48	0,2	73,5	9
Rivière D	18/03/93	EB	5,2		2		38
		EC	2,4	54	0,4	80	17
Rivière 2 E	05/05/93	EB	6		1,7		28
		EC	1,8	70	0,2	88	11
Rivière A	17/06/92	EB	5,3		ne		
		EC	2,9	45	ne		
Rivière B	17/05/93	EB	7,6		1,4		18
		EC	3,7	51	0,7	50	19
Rivière 4	29/02/92	EB	2,8		ne		
		EC	2,1	25	ne		

EB : eau brute. EC : eau clarifiée. ne : analyse non effectuée.

trois cas particuliers où l'impact de la coagulation est extrêmement marqué (rivières 2-A, 2-C et 4), les modifications de la distribution du COD sont généralement faibles. Globalement (huit des onze cas considérés), la clarification engendre une diminution de la fraction des substances humiques qui se traduit par un accroissement de la proportion en composés hydrophiles non adsorbés, la fraction des acides hydrophiles restant plus ou moins constante. Les résultats issus de l'analyse de l'absorbance UV ont permis de préciser également que la fraction des substances humiques réfractaire à la clarification demeure la fraction la plus riche en sites aromatiques. Le fractionnement par ultrafiltration sur membrane de seuil de coupure 1 000 daltons effectué sur les mêmes eaux lors de travaux antérieurs (CROUE *et al.*, 1993 b) a montré, dans tous les cas, que la coagulation/floculation affectait majoritairement la fraction de masse moléculaire supérieure à 1000 daltons. Ces remarques sont en accord avec les données de la littérature qui montrent que les structures de plus hautes masses moléculaires (substances humiques) sont mieux éliminées lors de la coagulation/floculation (VIK *et al.*, 1985 ; SEMMENS and STAPLES, 1986 ; CROUE *et al.*, 1993b).



**Tableau 3** Distribution substances humiques/substances non humiques des eaux avant et après clarification.**Table 3** Humic/non humic NOM distribution of raw and clarified waters

Origine de l'échantillon	Substances hydrophobes		Acides hydrophiles		Hydrophiles non-adsorbés	
	COD	UV	COD	UV	COD	UV
	COD <sub>i</sub>	UV <sub>i</sub>	COD <sub>i</sub>	UV <sub>i</sub>	COD <sub>i</sub>	UV <sub>i</sub>
	%	%	%	%	%	%
Retenue 1. EB	56	70	23	17	21	13
Retenue 1. EC	58	62	23	24	19	14
Retenue 2 A. EB	51	76	24	14	25	10
Retenue 2 A. EC	32	66	20	21	48	13
Retenue 2 B. EB	62	75	20	15	18	10
Retenue 2 B. EC	57	69	18	17	25	14
Retenue 3. EB	55	64	22	19	23	17
Retenue 3. EC	49	72	20	23	31	5
Rivière 1. EB	48	68	20	18,5	32	13,5
Rivière 1. EC	51	59	19	24	30	17
Rivière 2 A. EB	60,5	72	22,5	17	17	11
Rivière 2 A. EC	57	62	14	23	29	15
Rivière 2 B. EB	56,5	71	20	15,5	23,5	13,5
Rivière 2 B. EC	55	56	11	18	34	26
Rivière 2 C. EB	55	67,5	14	18	31	14,5
Rivière 2 C. EC	33	61	16	17	51	22
Rivière 2 D. EB	65,5	68	8,5	17	26	15
Rivière 2 D. EC	54	56	9	0,5	37	43,5
Rivière 2 E. EB	59,5	71	18,5	17	22	12
Rivière 2 E. EC	55	61	16,5	17	28,5	22
Rivière 3 A. EB	49	66	20	22	31	12
Rivière 3 A. EC	46	60	30	23	24	17
Rivière 3 B. EB	54	70	25	17,5	21	12,5
Rivière 3 B. EC	47	58	26	29	27	13
Rivière 4. EB	50	58	16	23	34	19
Rivière 4. EC	35	60	23	20	42	20

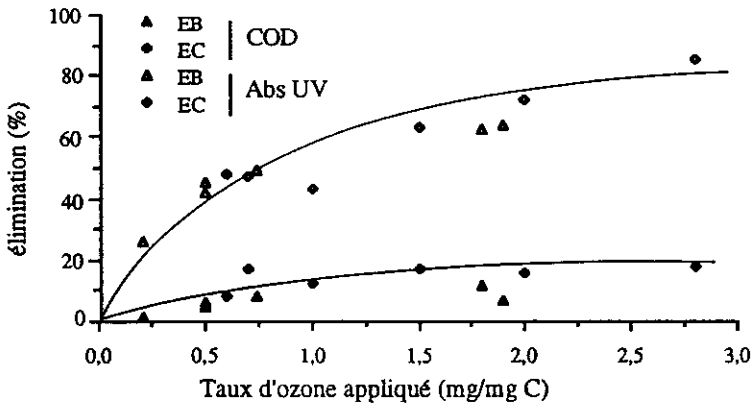
COD, et UV<sub>i</sub> : COD et UV initiaux des eaux brutes ou clarifiées avant filtration sur résines XAD. EB : eau brute. EC : eau clarifiée.

Les données publiées par MERLET *et al.* (1992) soulignent que les structures de hautes et moyennes masses moléculaires semblent englober une fraction biodégradable plus importante que les composés de petites masses moléculaires. Les résultats discutés ci-dessus semblent donc conforter cette tendance, les composés de plus petites masses moléculaires (*i.e.* composés hydrophiles non adsorbés, BELIN *et al.*, 1993) constituant une fraction réfractaire à la clarification.

### 3.2 Impact de l'ozonation sur la matière organique naturelle : corrélation CODB et distribution substances humiques/substances non humiques

Les travaux conduits à deux reprises avec les eaux brutes et clarifiées prélevées sur un même site de production (rivière 2, prélèvements A et E) ont montré que l'ozonation s'accompagne d'une diminution du COD et de l'absorbance UV à

254 nm (fig. 1). Pour les deux types d'eau, et pour un taux d'ozone appliqué compris entre 0,2 et 3 mg O<sub>3</sub>/mg C, les abattements observés augmentent avec le taux d'ozone appliqué. Les structures aromatiques sont préférentiellement éliminées lors de l'ozoneation (pourcentages d'abattement de l'absorbance UV toujours plus importants que ceux du COD). Pour des taux proches de l'application industrielle (voisins de 0,5 mg O<sub>3</sub>/mg C), les valeurs observées sont de 40 % pour l'absorbance UV à 254 nm et de 8 % pour le COD.



**Figure 1** Elimination du COD et de l'absorbance UV à 254 nm des eaux brutes et clarifiées de la rivière 2 par ozoneation. (EB : eau brute. EC : eau clarifiée).

*DOC and UV removal (254 nm) of raw and clarified waters (river 2) during ozoneation.*  
(EB : raw water. EC : clarified water).

Comme le montrent les résultats du tableau 4 ou la représentation graphique proposée en figure 2 (rivière 2 A pour exemple), l'ozoneation entraîne une modification importante de la distribution substances humiques/substances non humiques de la matière organique des eaux. La réduction des substances humiques (substances hydrophobes) au profit des substances non humiques (substances hydrophiles) se traduit essentiellement par une augmentation de la teneur en composés hydrophiles non adsorbés, résultats observés pour les eaux brutes et les eaux clarifiées. Pour un faible taux de traitement appliqué (0,2 mg O<sub>3</sub>/mg C), la modification observée au niveau de l'eau brute est peu marquée. Par contre pour les taux plus élevés on peut relever que, pour les deux types d'eau étudiés, l'augmentation de la teneur en composés hydrophiles non adsorbés est pratiquement directement associée à la diminution de celle des substances humiques, évolution proportionnelle au taux d'ozone appliqué.

L'ozoneation s'accompagne également d'une augmentation de la fraction biodégradable du COD, accroissement d'autant plus marqué que le taux d'ozone appliqué est élevé (tabl. 4). Ces résultats sont en accord avec les travaux de SHUKAIRY *et al.* (1992) pour lesquels les taux d'ozone appliqués sont similaires à ceux de notre étude. La figure 3 met clairement en évidence le parallèle entre l'augmentation relative du CODB et celle de la fraction des composés hydrophiles

**Tableau 4** Impact de l'ozonation sur la biodégradabilité et la distribution substances humiques/substances non humiques du COD des eaux avant et après clarification.

**Table 4** BDOC and Humic/Non Humic NOM distribution of raw and clarified waters after ozonation.

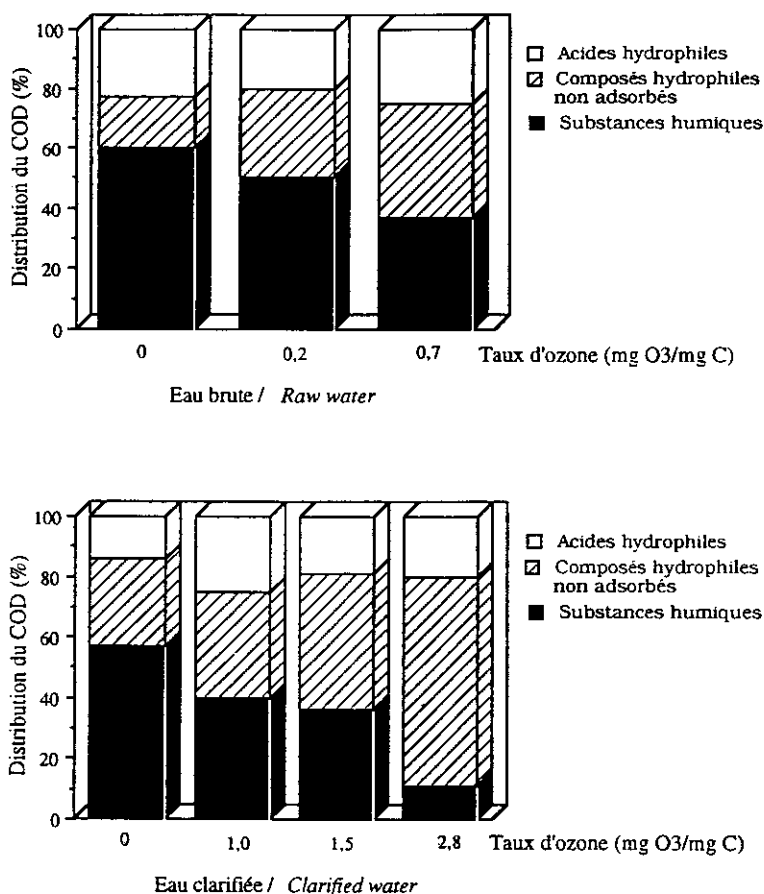
Origine de l'échantillon	Nature de l'échantillon	Fraction bio-dégradable	Substances hydrophobes		Acides hydrophiles		Hydrophiles non-absorbés	
		$\frac{\text{CODB}}{\text{COD}}$ %	$\frac{\text{COD}}{\text{COD}_i}$ %	$\frac{\text{UV}}{\text{UV}_i}$ %	$\frac{\text{COD}}{\text{COD}_i}$ %	$\frac{\text{UV}}{\text{UV}_i}$ %	$\frac{\text{COD}}{\text{COD}_i}$ %	$\frac{\text{UV}}{\text{UV}_i}$ %
Rivière 2.A (12/10/92)	eau brute pH = 7,5	16	60	72	23	17	17	11
	0,2 mg O <sub>3</sub> /mg C	16	50	59	20	25	30	16
	0,7 mg O <sub>3</sub> /mg C	24	37	41	25	15	38	44
	eau clarifiée pH = 6,4	10	57	47	14	23	29	30
	1 mg O <sub>3</sub> /mg C	21	40	40	25	21	35	39
	1,5 mg O <sub>3</sub> /mg C	31	36	40	19	21	45	39
2,8 mg O <sub>3</sub> /mg C	55	11	15	20	15	69	70	
Rivière 2.B (09/12/92)	eau brute pH = 7,5	22	49	72	20	23	31	5
	0,5 mg O <sub>3</sub> /mg C	34	48	68	20	18,5	32	13,5
	1,9 mg O <sub>3</sub> /mg C	ne	51	59	19	24	30	17
	eau clarifiée pH = 6,9	7	55	56	11	18	34	26
	0,6 mg O <sub>3</sub> /mg C	16	50	46	12	18	8	36
	2 mg O <sub>3</sub> /mg C	ne	15	29	7	2	78	69

COD<sub>i</sub> et UV<sub>i</sub> : COD et UV initiaux des eaux brutes ou clarifiées avant filtration sur résines XAD. ne : non effectuée.

non adsorbés. Cette relation, établie en incluant au sein d'un même graphe l'ensemble des données obtenues avec les eaux de la rivière 2 A, semble indiquer que l'impact d'une étape d'ozonation sur la matrice organique réfractaire à la clarification est comparable à celui que l'on peut observer avec la matière organique qui caractérise l'eau brute de même origine.

L'augmentation du caractère hydrophile du COD des eaux naturelles ou traitées lors d'une phase d'ozonation répond aux connaissances acquises dans le domaine de la chimie des oxydants avec la production de composés polaires de faible masse moléculaire de type, acides carboxyliques, oxoacides et aldéhydes (DORE, 1989).

En particulier, les études réalisées à partir de matière organique isolée d'eaux de surface ont montré que l'ozonation d'acides fulviques (fraction majoritaire des substances humiques) s'accompagne d'une diminution importante de leur caractère aromatique, de la réduction de leur masse moléculaire apparente et de l'augmentation de leur teneur en groupements carboxyliques et phénoliques (CROUE, 1987). Les travaux effectués par GLAZE *et al.* (1989), XIONG *et al.* (1992), COLEMAN *et al.* (1992) ont montré que la réaction de l'ozone avec de telles structures engendre la production de nombreux aldéhydes (i.e. formaldéhyde, acetaldéhyde, glyoxal, méthylglyoxal, etc.) et oxoacides (i.e. acides glyoxalique, cétomalonique,



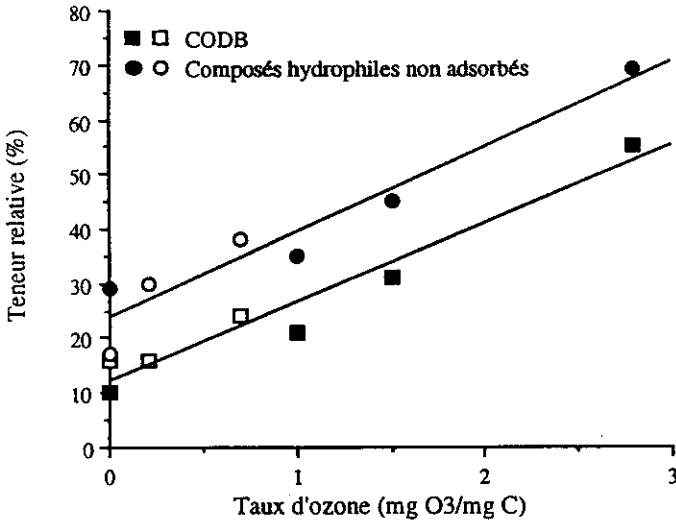
**Figure 2** Evolution de la distribution du COD en fonction du taux d'ozone appliqué (Rivière 2 A).

*Change in the humic/non humic NOM distribution as a function of the applied ozone dose (River 2 A).*

etc.). Si ces composés ne représentent qu'une faible part de la fraction organique biodégradable générée lors de l'ozonation des eaux naturelles, en revanche, leur devenir dans la chaîne de traitement (études relatives au couplage ozonation/filtration sur charbon actif en grains) semble corrélable à l'évolution du carbone organique dissous biodégradable (HUCK, 1990 ; SHUKAIRY *et al.*, 1992).

La formation de composés hydrophiles non adsorbables sur résines XAD-8 et XAD-4 lors de l'ozonation correspond probablement à la production de tels sous-produits d'oxydation (faible masse moléculaire, polarité élevée).

Ces résultats ont permis de souligner que l'augmentation de la proportion de composés hydrophiles non adsorbables lors d'une ozonation s'accompagne d'une augmentation comparable pour le CODB. En contre partie, les données relatives à la coagulation-floculation ont montré que ce procédé, qui favorise l'éli-



**Figure 3** Évolution de la proportion relative du carbone organique dissous biodégradable en fonction du taux d'ozone appliqué.  
(EB : eau brute ; EC : eau clarifiée).

*Increase of the BDOC fraction (CODB/COD) after ozonation.*  
(EB : Raw water ; EC : Clarified water).

mination des composés de plus haute masse moléculaire (i.e. substances humiques) et par conséquent augmente le caractère hydrophile du COD (augmentation de la proportion des structures hydrophiles dans le COD), induit aussi une élimination préférentielle de la fraction biodégradable de la matière organique. Cette contradiction relevée dans ces résultats peut trouver une explication dans la nature même du CODB, et conduit à distinguer deux types de matière organique dite biodégradable :

- les composés polaires de faible masse moléculaire générés lors de l'ozonation constituant une fraction facilement et rapidement assimilable par les bactéries (HUCK *et al.*, 1992) ;
- les structures de plus haute masse moléculaire qui comme le soulignent ZHOU et BANKS (1992) peuvent s'adsorber au niveau de la paroi des bactéries inoculées dans l'échantillon.

### 3.3 Suivi de la qualité des eaux au niveau d'une filière de traitement

Le suivi analytique effectué à deux reprises sur l'usine de traitement alimentée par la rivière 2 a eu pour objectif de suivre l'évolution quantitative et qualitative de la matrice organique dissoute des eaux tout au long de la filière choisie. Cette partie de l'étude a surtout permis d'apprécier l'impact d'une filtration sur charbon actif en grains utilisée en mode biologique, opération de traitement toujours délicate à reproduire à l'échelle du laboratoire. Cette filière inclut donc les étapes suivantes : coagulation-floculation-filtration sur sable/neutralite, interozonation, filtration sur charbon actif en grains suivie d'une désinfection finale par le chlore.

En plus des outils analytiques développés dans les premières parties de cette étude, la phase de caractérisation a été complétée par la détermination de la répartition des masses moléculaires apparentes par ultrafiltration. Les figures 4 et 5 présentent les résultats obtenus lors des campagnes de prélèvements effectuées le 10 février 1993 et le 18 mars 1993, respectivement.

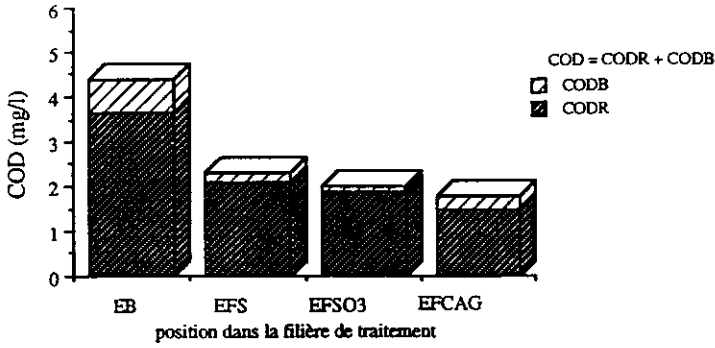
Les résultats issus de ces deux campagnes de prélèvements et d'analyses conduisent à des interprétations similaires.

Comme le montrent ces données, c'est au niveau de la clarification (EFS : eau collectée en aval de la filtration sur sable) que l'abatement de la teneur en COD est le plus important, les autres étapes de la filière ne modifiant pas de manière significative ce paramètre. Cet abatement du COD s'accompagne d'une élimination préférentielle des substances humiques et d'une modification significative de la répartition des masses moléculaires apparentes (MMap) qui montre une réduction importante des structures de MMap supérieures à 5 000 daltons, les composés de MMap inférieures à 5 000 daltons étant moins affectés par ce traitement. Cette élimination importante des structures de plus hautes MMap induit une forte réduction de la fraction biodégradable du COD, comme discuté précédemment.

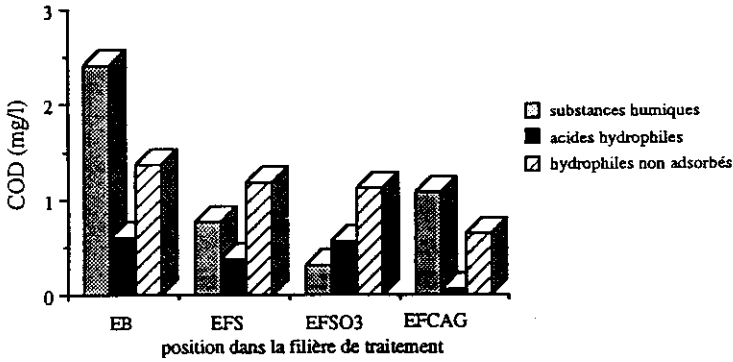
L'ozonation intermédiaire modifie peu les caractéristiques de l'eau. On observe néanmoins une augmentation sensible de la proportion de la fraction non humique (essentiellement les acides hydrophiles dans les deux cas) à laquelle s'associe des variations très faibles du CODB. Ces variations à peine significatives (proches du domaine de l'erreur analytique) de la distribution substances humiques/substances non humiques de l'eau et de la teneur en CODB sont en accord avec les résultats obtenus en laboratoire. Ces derniers ont permis de souligner en effet, que l'application de doses d'ozone faibles (quelques dixièmes de milligramme d'ozone par litre) a peu d'influence sur la matrice organique dissoute d'une eau. Concernant la répartition des MMap, l'impact de cette phase de traitement est également peu marqué et plus aléatoire.

Comme pour l'ozonation, l'impact de la filtration sur charbon actif en grains sur les paramètres COD et CODB est minime. Par contre, et pour les deux cas considérés, le fractionnement par ultrafiltration de l'eau filtrée sur charbon actif en grains a permis de mettre en évidence une modification notable de la répartition des MMap avec un accroissement très important des composés de MMap inférieures à 1 000 daltons qui constituent alors la grande majorité du COD. Ces observations sont en désaccord avec celles publiées par MERLET *et al.* (1992) qui soulignent que la filtration sur CAG n'apporte pas de modifications significatives de la distribution des MMap de la matière organique. Toutefois, elles sont en accord avec les données de JARRET *et al.* (1986) qui indiquent que l'eau en sortie de tels filtres est caractérisée par de petites molécules dont la masse moléculaire est inférieure à 300 daltons tandis que les masses moléculaires élevées diminuent. Ces divergences relevées au niveau de la bibliographie montrent que chaque cas doit être considéré comme un cas particulier, le taux d'ozone appliqué en amont de la filtration sur CAG pouvant également être un paramètre important à prendre en compte.

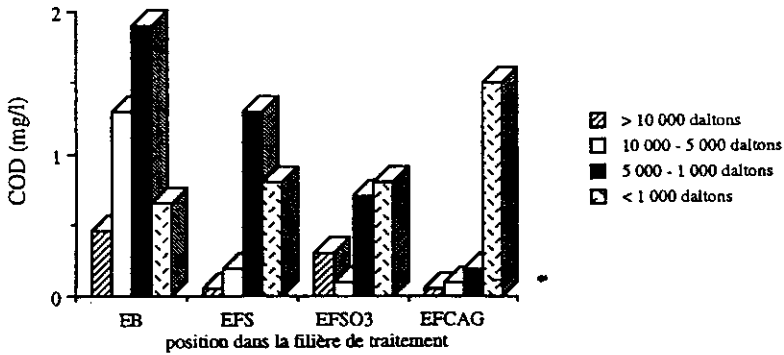
La matière organique dissoute résiduelle de l'eau traitée est donc constituée en grande majorité par des composés de MMap inférieures à 1 000 daltons, peu biodégradables, dont la répartition substances humiques/substances non humiques fait apparaître une prédominance de structures adsorbables sur résine



(a) Evolution du COD



(b) Distribution substances humiques/substances non humiques du COD

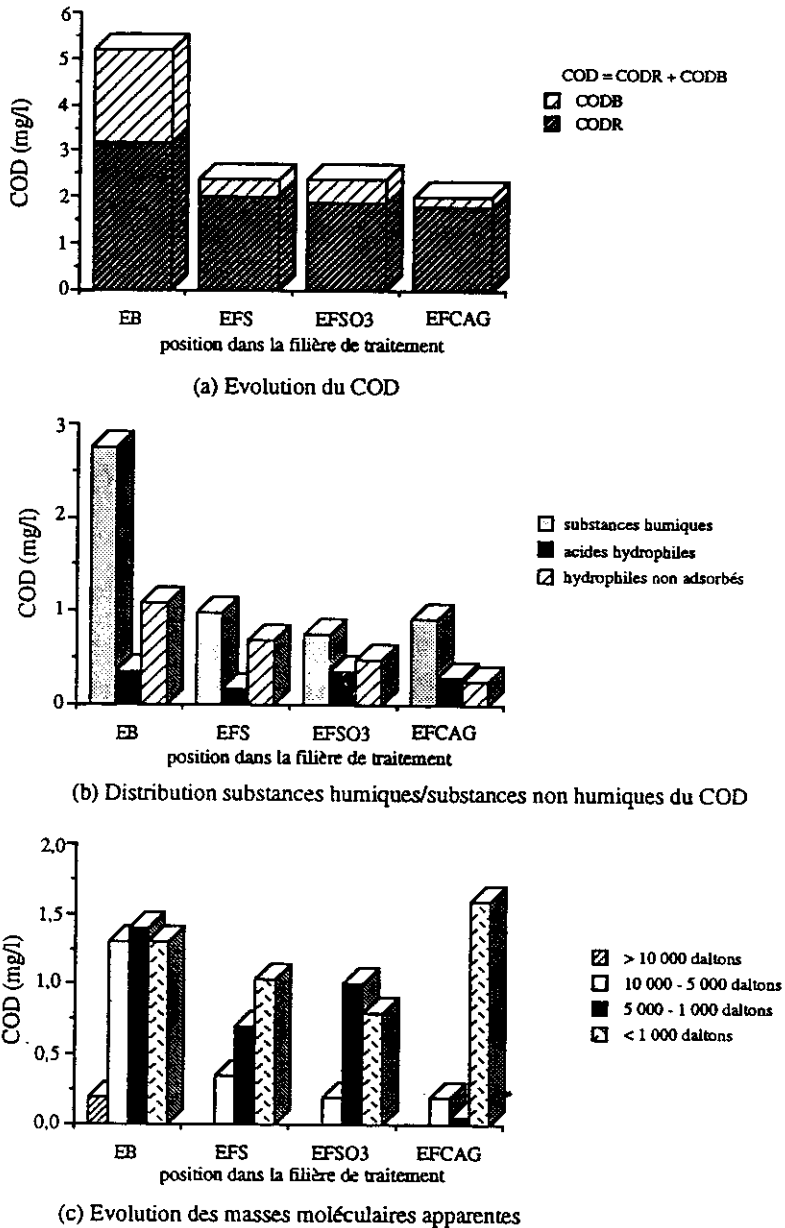


(c) Evolution des masses moléculaires apparentes

**Figure 4**

Suivi des paramètres de caractérisation de l'eau de la rivière 2 lors de son traitement en usine : Prélèvements du 10 février 1993.  
(EB : Eau brute. EFS : Eau filtrée sur sable. EFSO<sub>3</sub> : Eau filtrée sable ozonée. EFCAG : Eau filtrée sur charbon actif en grains).

Evolution of the water quality of river-2 at the different steps of the water treatment plant : Samples of February 10, 1993.  
(EB : Raw water. EFS : Sand filtered water. EFSO<sub>3</sub> : Ozonated sand filtered water. EFCAG : GAC filtered water).



**Figure 5** Suivi des paramètres de caractérisation de l'eau de la rivière 2 lors de son traitement en usine : Prélèvements du 18 mars 1993.  
 (EB : Eau brute. EFS : Eau filtrée sur sable. EFSO<sub>3</sub> : Eau filtrée sable ozonée. EFCAG : Eau filtrée sur charbon actif en grains)

Evolution of the water quality of the river-2 at the different steps of the water treatment plant : Samples of March 18, 1993.

(EB : Raw water. EFS : Sand filtered water. EFSO<sub>3</sub> : Ozonated sand filtered water. EFCAG : GAC filtered water).



XAD-8. L'importance de la fraction inférieure à 1 000 daltons peut s'expliquer, en partie, par une plus grande affinité des composés de plus hautes masses moléculaires vis-à-vis du charbon actif en grains. L'augmentation du caractère hydrophobe du COD en sortie du CAG peut correspondre à une biodégradation des molécules les plus hydrophiles. De plus, l'utilisation par les bactéries, d'une partie de l'oxygène incorporé dans la structure de la matière organique pourrait accentuer cette diminution du caractère hydrophile de la matière organique, phénomène ne pouvant être envisageable qu'au niveau des zones dépourvues d'oxygène moléculaire dissous. Ces hypothèses ne doivent cependant pas faire oublier le possible relargage de composés organiques par la biomasse fixée, comme par exemple des structures de type polypeptidique.

#### 4 – CONCLUSION

Cette étude permis de montrer que la teneur en CODB des eaux de surface (dix eaux analysées) fluctue de manière importante d'un milieu à l'autre avec des valeurs comprises entre 0,75 et 2 mg.l<sup>-1</sup>, niveaux de concentration qui représentent 11 à 38 % du COD.

La coagulation/floculation entraîne un abattement important du CODB qui s'échelonne entre 40 et 90 %, valeurs qui se rapprochent de celles observées pour le COD. Cette réduction de la teneur en COD s'accompagne d'un changement plus ou moins important de la distribution substances humiques/substances non humiques qui correspond globalement à une élimination sensiblement plus marquée de la fraction humique. L'ozonation engendre des modifications physico-chimiques de la matière organique dissoute qui se traduisent par une transformation de la fraction humique en structures non adsorbables sur résines XAD-8 et XAD-4. Cette évolution, observable pour des taux d'ozone appliqués de l'ordre du milligramme par litre, est d'autant plus importante que ces derniers sont élevés et s'accompagne d'une augmentation proportionnelle de la teneur en CODB. Les composés hydrophiles (forte polarité, faible masse moléculaire) générés lors de l'ozonation représentent donc des structures biodégradables identifiées par l'analyse du CODB. En contrepartie, et en s'appuyant sur des données complémentaires de la littérature, la prise en compte des substances humiques dans l'analyse du CODB pourrait correspondre plutôt à une adsorption de ces structures de hautes masses moléculaires sur la paroi des bactéries.

Enfin, le suivi de la qualité d'une eau en différents points d'une filière de traitement a confirmé les données obtenues en laboratoire. De plus, il a permis de montrer que la filtration sur charbon actif biologique s'accompagne d'une augmentation du caractère hydrophobe de l'eau traitée avec une prédominance de structures de masses moléculaires apparentes inférieures à 1 000 daltons.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AIKEN, G.R., MCKNIGHT, D.M., THORN, K.A., THURMAN, E.M. (1992). Isolation of hydrophilic organic acids using nonionic macroporous resins. *Org. Geochem.*, 18, 4, 567-573.
- BABLON, G., VENTRESQUE, C., BEN AÏM, R. (1988). Developing a sand-GAC filter to achieve high rate biological filtration. *J. Am. Water Works Assoc.*, 80 (12), 47-53.
- BABLON, G., LEVI, Y., SERVAIS, P., BILLEN, G. (1991). Etude du fonctionnement des filtres à charbon actif biologique de l'usine de Choisy le Roi. *AQTE Montréal*, 3<sup>e</sup> atelier eau potable.
- BADER, H., HOIGNE, J. (1981). Determination of ozone in water by indigo method. *Wat. Res.*, 15, 449-456.
- BELIN, C., QUELLEC, C., LAMOTTE, M., EWALD, M., SIMON, P. (1993). Characterization by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water. Application to fractions obtained by tangential ultrafiltration and XAD resin isolation. *Environ. Technol.*, 14, 1131-1144.
- BRADFORD, S.M., PALMER, C.J., OLSON, B.H. (1994). Assimilable organic carbon concentrations in Southern California surface water and groundwater. *Wat. Res.*, 28, 427-435.
- CAPELLIER, M., PICOCHÉ, C., DEGUIN, A. (1992). Devenir du CODB dans les réseaux de distribution. Etude de 2 cas. *Revue des Sciences de l'Eau*, 5, 51-67.
- COLEMAN, W.E., MUNCH, J.W., RINGHAND, H.P., KAYLOR, W.H., MITCHELL, D.E. (1992). Ozonation/post ozonation of humic acid: A model for predicting drinking water disinfection by-products. *Ozone : Sci. & Eng.*, 14, 51-69.
- CROUE, J.P. (1987). Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface. *Thèse de doctorat*, Université de Poitiers.
- CROUE, J.P., MARTIN, B., SIMON, P., LEGUBE, B. (1993a). Les matières hydrophobes et hydrophiles des eaux de retenue. Extraction, caractérisation et quantification. *Water Supply*, 11, 51-62.
- CROUE, J.P., LEFEBVRE, E., MARTIN, B., LEGUBE, B. (1993b). Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during coagulation/flocculation of surface waters. *Wat. Sci. Technol.*, 27, 143-152.
- DORE, M. (1989). Chimie des oxydants et traitement des eaux, Technique et Documentation, Lavoisier.
- DUMOUTIER, N., BAUDIN, I., ANSELME, C., MANEM, J. (1992). Elimination de la matière organique. *Revue des Sciences de l'Eau*, 5, 177-188.
- EISENBERG, G.M. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind. & Eng. Chem.* 15 (5), 327-328.
- GLAZE, W.H., KOGA, M., CANCELLA, D. (1989). Ozonation by-products. 2- Improvement of an aqueous-phase derivatization method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by ozonation of drinking water. *Env. Sci. Technol.*, 23, 838-847.
- HUCK, P.M. (1990). Measurement of biodegradable organic matter and bacterial growth in drinking water. *J. Am. Water Works Assoc.*, 82 (7), 78-86.
- HUCK, P.M., FEDORAK, P.M., ANDERSON, W.B. (1992). Biodegradation of aquatic organic matter with reference to drinking water treatment. *Sci. Total Environ.*, 117/118, 531-541.
- JANSSENS, J.G., MEHEUS, J., DIRICKX, J. (1984). Ozone enhanced biological activated carbon filtration and its effect on organic matter removal, and in particular on AOC reduction. *Wat. Sci. Technol.*, 17, 1055-1068.
- JARRET, M., CAVELIER, C., DUCAUZE, C. (1986). Caractérisation de la matière organique biodégradable dans les eaux en cours d'affinage : Influence des traitements appliqués et du climat. *Wat. Res.*, 20, 1477-1488.
- JORET, J.C., LEVI, Y. (1986). Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique. *Tribune du Cèbedeau*, 510, 39, 3-9.
- JORET, J.C., LEVI, Y., DUPIN, T., GIBERT, M. (1988). Rapid method for estimating bioeliminable organic carbon in water. *AWWA Annual Conference - Orlando - USA*.

- JORET, J.C., LEVI, Y., GIBERT, M. (1989). The measurement of bioeliminable dissolved organic carbon (BDOC) : A tool in water treatment. *Water Supply*, 7, P4-1, P4-5.
- KAPLAN, L.A., REASONER, D.J., RICE, E.W. (1994). A survey of BOM in US drinking waters. *J. Am. Water Works Assoc.*, 86 (2), 121-132.
- LE CHEVALLIER, M.W. (1990). Coliform regrowth in drinking water : A review. *J. Am. Water Works Assoc.*, 82 (11), 74-86.
- LE CHEVALLIER, M.W., BECKER, W.C., SCHORR, P., LEE, R.G. (1991). Application of biological processes to current water treatment practices. *AQTE Montréal*, 3<sup>e</sup> atelier eau potable.
- LEENHEER, J.A. (1981). Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters, *Env. Sci. Technol.*, 5, 578-587.
- MARTIN, B. (1995). La matière organique naturelle dissoute des eaux de surface : Fractionnement, caractérisation et réactivité. *Thèse de doctorat*, Université de Poitiers.
- MALLEY, J.P., EIGHMY, T.T., COLLINS, M.R., ROYCE, J.A., MORGAN, D.F. (1993). The performance and microbiology of ozone-enhanced biological filtration. *J. Am. Water Works Assoc.*, 85 (12), 47-57.
- MERLET, N., PREVOST, M., MERLET, Y., COALLIER, J. (1992). Enlèvement de la matière organique dans les filtres CAB. *Revue des Sciences de l'Eau*, 5, 143-164.
- PREVOST, M., DESJARDIN, R., LAFRANCE, P. (1991). Bilan sur le traitement biologique de l'eau potable. *Sciences et Techniques de l'Eau*, 24 (4), 311-319.
- PRICE, M.L., BAILEY, R.W., ENOS, A. K., HOOK, M., HERMANOWICZ, S.W. (1993). Evaluation of ozone/biological treatment for disinfection by-products control and biologically stable water. *Ozone : Sci. & Eng.* 15, 95-130.
- SEMMENS, M.J., STAPLES, A.B. (1986). The nature of organics removed during treatment of Mississippi river water. *J. Am. Water Works Assoc.*, 78 (2), 76-81.
- SHUKAIRY, H.M., MILTNER, R.J., SUMMERS, R.S. (1992). Control of disinfection by-products and biodegradable organic matter through biological treatment. *Revue des Sciences de l'Eau*, 5 (n° spécial) 1-16.
- VAN DER KOOIJ, D., HIJNEN, W.A.M. (1990). Criteria for determining the biological stability of drinking water as determined with AOC measurements. *AWWA Water Quality Technology Conference, San Diego*, November 11-15, California, 1281-1298.
- VAN DER KOOIJ, D. (1986). The effect of treatment on assimilable organic carbon in drinking water. Conference on « Treatment of drinking water for organic contaminants », Edmonton Canada.
- VIK, E.A., CARLSON, D.A., EIKUM, A.S., GJESSING, E.T. (1985). Removing aquatic humus from Norwegian lakes. *J. Am. Water Works Assoc.*, 77 (3), 58-66.
- WELTE, B., MONTIEL, A. (1992). Elimination du CODB par combinaison de traitements biologiques dont la filtration lente dans une filière de production d'eau potable. *Revue des Sciences de l'Eau*, 5, 165-176.
- XIONG, F., CROUE, J.P., LEGUBE, B. (1992). Long term ozone consumption by aquatic fulvic acids acting as precursors of radical chain reactions. *Env. Sci. Technol.*, 26, 1059-1064.
- ZHOU, J.L., BANKS, C.J. (1992). Humic acid removal from water by biosorption. *Environ. Technol.*, 13, 727-737.