

# Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore

Incidence of mineralization of algerian waters on reactivity of organic compounds towards chlorine

S. ACHOUR\*, S. GUERGAZI

Reçu le 18 septembre 2001, accepté le 5 mai 2002\*\*.

## SUMMARY

The organic compounds studied during this work are simple aromatic structures (phenol, resorcinol, aniline), as well as macromolecular structures (humic substances). These compounds are representative of natural organic matter in surface waters. Various studies (DE LAAT *et al.*, 1982; NORWOOD and CHRISTMAN, 1987; LEGUBE *et al.*, 1990) showed that chlorination of these organic substances led to a strong chlorine consumption and the formation of volatile and non-volatile organohalogenated compounds. However, the majority of these experiments were conducted in aqueous media at very low ionic strength or in distilled water. The aim of the present study was to observe the reactivity of organic compounds in mineralised media. Indeed, Algerian waters are often very mineralised, excessively hard with high amounts of chloride and sulphate (ACHOUR, 2001). In addition, humic substances can account for 60 to 90% of the total organic carbon (TOC) in most surface waters used to produce drinking water (ACHOUR and MOUSSAOUI, 1993).

The first part of this study involved the investigation of the impact of the overall parameter "total mineralisation", which can be directly related to conductivity measurements in the dilution waters. In addition to distilled water, dilution media for the organic compounds included four ground waters initially free of organic matter and residual chlorine. *Figure 1* shows the geographic location of sampling sites for the waters of Drauh and Oued Biskra (Biskra) as well as those of waters of Ifri (Bedjaïa) and Youkous (Tebessa). Their main physico-chemical characteristics are presented in *table 1*. The influence of certain specific inorganic constituents such as ammonia, bromide, chloride and sulphate is also observed on the chlorination of the organic compounds tested. The objective was to determine and to

Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface, Université de Biskra, BP 145, RP, 07000, Biskra, Algérie.

\* Correspondance. E-mail : info@larhyss.org

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 2003.

compare chlorine consumption potentials respectively for the simple organic compounds (D) and the humic substances ( $\text{PCCl}_2$ ) in media with differing degrees of mineralisation and under controlled conditions (pH, contact time and chlorine dose applied). Chlorination ratio is expressed for the simple organic compounds by  $r = \text{moles of introduced chlorine/moles of organic compound}$  and for the humic substances by  $m = \text{mg of introduced chlorine/mg of humic substances}$ .

Tests were performed to evaluate the formation of trihalomethanes (chloroform and brominated trihalomethanes). Analysis was done by gas chromatography using a head space method. The main experimental chlorination conditions for the synthetic solutions of organic compounds are summarised in *table 2*. The results obtained (*table 3*) show that the organic compounds tested remain very reactive towards chlorine, whatever the mineralisation of the dilution media. Potentials of chlorine consumption in distilled water and in mineralised waters are different (E), showing the obvious effect of the degree of mineralisation (*table 4*). The reactivity of humic substances seems intermediary between the structures of resorcinol and phenol or aniline. The highest variations (E) between distilled water and the natural mineralised waters were observed in the case of the most highly mineralised water (water of Oued Biskra); generally the gaps decreased in the order  $E(\text{Oued Biskra}) > E(\text{Ifri}) > E(\text{Youkous}) > E(\text{Drauh})$ . In studies at different pH values, the oxidation capacity of chlorine was exerted more vigorously at circumneutral pH values (*table 5*). For phenol and humic substances, gaps are more meaningful within five minutes of contact time, during the first step of the chlorination reaction (*table 6*).

Total mineralisation does not seem to be the only parameter able to affect the reactivity of organic matter. The composition of the inorganic matrix must be considered too. Thus, according to the relative proportions of ammonia and bromides, competitive reactions (chlorine/organic matter and chlorine/inorganics) will condition chlorine consumption and the formation of trihalomethanes (THMs). For waters with a low ammonia/bromide ratio, an increase of the bromide concentration can induce a significant degradation of the chlorine consumption potentials, even for resorcinol, which is habitually more reactive with chlorine than with bromide (*figure 2*). In waters with high levels of bromides (waters of Drauh and Oued Biskra), bromoform may be formed (*table 7*). The presence of high concentrations of chloride and sulphate in aqueous solutions with humic substances seems to induce a reduction of chlorine consumption potentials (*Figures 3 and 4*). Several hypotheses can be advanced to explain this phenomenon, especially the decrease of activity of the chlorinating element by the increase of the ionic strength of the aqueous media. At the same time, it can be assumed that chlorinated entities may be formed with less reactivity than hypochlorous acid. The reduction of chlorine consumption is less significant in the presence of sulphates than chlorides. Moreover, the cation associated with sulphate seems to have an effect on the reactivity of the humic substances towards chlorine.

In the second part of the work, chlorination was applied to four surface water samples. The sampling sites (*figure 1*) relate to reservoir waters of Souk El Djemâa (Tizi-Ouzou), Aïn Zada (Sétif), Fom El Gherza (Biskra) and Fontaine des gazelles (Biskra). Amounts of humic material are relatively important and constitute about 60% of the TOC found in the raw waters. The mineralisation in these waters is considerable, particularly for waters in the southern part of the country (*table 8*). Chlorine consumption and THMs formed seem to be correlated with the nature and concentration of organic matter, as well as with the inorganic component of these waters (*table 9*). Chlorination of water samples taken from the north of Algeria (Aïn Zada and Souk El Djemâa) leads to higher values of chlorine consumption potentials than for water samples taken from the south of the country. Taking into

account the results obtained on synthetic solutions, this trend can be explained by the appreciable contents of humic substances as well as by a lower degree of mineralisation of waters in the north. It is also interesting to note that the proportion of brominated trihalomethanes compared to the total trihalomethanes increases not only with the initial concentration of bromides but also with increasing levels of chlorides and sulphates. Highly mineralised waters, containing humic material, seem therefore to favour numerous competitive reactions during chlorination.

**Key-words:** *mineralisation, chlorination, organic compounds, algerian surface waters, chlorine consumption, trihalomethanes.*

## RÉSUMÉ

Cette étude présente les principaux résultats se rapportant d'une part à l'évolution des consommations en chlore par des composés organiques en solutions synthétiques de minéralisation variable. D'autre part, quelques essais sont consacrés aux possibilités de formation de sous-produits de la chloration tels les trihalométhanes.

Les différences de réactivité entre les composés simples (phénol, résorcinol, aniline) et les substances humiques, déjà observées en eau distillée, ont pu également être mises en évidence lors de leur dilution dans des milieux minéralisés (eaux de sources ou de forages). L'influence de la minéralisation, appréhendée par le paramètre « conductivité » ou par des teneurs variables en éléments minéraux spécifiques, s'est concrétisée par des écarts souvent considérables entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées.

La présence d'ions bromures dans les eaux les plus minéralisées induit en particulier une formation plus importante des THM bromés. L'intervention d'ions chlorures et sulfates, en provoquant une diminution des potentiels de consommation en chlore, peut rendre plus complexe le schéma réactionnel du chlore avec les différentes entités réactives présentes dans une eau naturelle.

L'application du procédé de chloration à des eaux de surface algériennes a permis de distinguer entre les eaux très minéralisées du sud algérien et celles moins minéralisées du nord du pays.

Leur réactivité vis-à-vis du chlore s'est trouvée directement liée à leurs caractéristiques physicochimiques.

Les différences de réactivité relevées peuvent être attribuées d'une part à la variabilité de la proportion en matériel humique et d'autre part aux teneurs relatives en éléments minéraux promoteurs ou inhibiteurs de la réaction de chloration.

**Mots clés :** *minéralisation, chloration, substances organiques, eaux de surface algériennes, consommations en chlore, trihalométhanes.*

## 1 – INTRODUCTION

L'emploi des oxydants chimiques est fondamental aussi bien dans le traitement des eaux destinées à la consommation que dans l'épuration de certaines eaux résiduaires.

En raison de sa rémanence et pour des questions économiques et technologiques, le chlore est encore utilisé préférentiellement aux autres oxydants (ELLIS, 1991).

En Algérie, la chloration constitue même l'unique procédé d'oxydation et de désinfection sous forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel) ou plus rarement de chlore gazeux (ACHOUR, 2001). Les critères bactériologiques restent les objectifs primordiaux de la chaîne de traitement de potabilisation des eaux. Cependant, la fonction oxydante du chlore est plus marquée lors de la chloration d'eaux de surface qui sont de plus en plus utilisées pour l'alimentation en eau potable.

Parallèlement à son action biocide, le chlore permet l'élimination de certains composés réducteurs tels l'ammoniaque. L'accroissement de la pollution organique des eaux conduit également à prendre en considération la formation de sous-produits organohalogénés (NORWOOD et CHRISTMAN, 1987 ; ACHOUR et MOUSSAOUI, 1993) potentiellement toxiques (MEIER, 1988 ; LE CURIEUX *et al.*, 1996). Tous ces composés (organiques et minéraux) consomment une partie du chlore et le rendent donc moins disponible pour l'effet désinfectant voulu.

Par ailleurs, les eaux naturelles algériennes et notamment celles du sud du pays, sont caractérisées par une minéralisation importante avec une prédominance de chlorures et de sulfates associés à une dureté excessive (ACHOUR, 1990 ; GUERGAZI et ACHOUR, 1999). Il semble donc prévisible que le comportement du chlore dans un milieu minéralisé pourra être notablement différent de celui que l'on observe en eau douce.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'apporter une contribution à la connaissance de l'effet de la minéralisation totale ainsi que de certains éléments minéraux spécifiques sur la chloration de composés organiques simples aromatiques ou plus complexes (substances humiques).

Nous nous proposons donc de déterminer et de comparer les potentiels de réactivité relatifs aux composés organiques précités et dissous dans des milieux de minéralisation variable, sous des conditions contrôlées (pH, temps de contact et dose de chlore appliquée).

Une application à des eaux de surface algériennes permettra de confirmer certains résultats observés sur solutions synthétiques.

## 2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 2.1 Préparation des solutions

L'eau bidistillée utilisée tout au long de cette étude a une conductivité de 0,1 à 0,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et un pH compris entre 6,5 et 6,8.

Toute la verrerie est soigneusement lavée au mélange sulfochromique, rincée à l'eau distillée puis séchée à l'étuve à 110 °C.

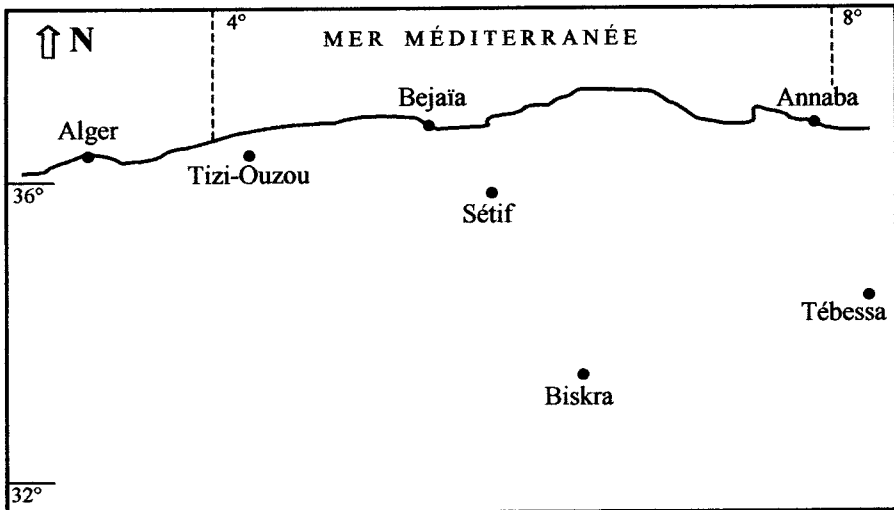
### 2.1.1 Solutions de composés organiques modèles

Les composés organiques simples utilisés comme modèles sont le phénol, le résorcinol et l'aniline (Produits Merck). Le choix de ces composés aromatiques substitués par des groupements activateurs se trouve justifié par leur forte réactivité vis-à-vis du chlore en eau distillée (DE LAAT *et al.*, 1982). Ils constituent souvent des groupements fonctionnels imbriqués dans la structure des substances humiques (MAC CARTHY *et al.*, 1985).

Les substances humiques utilisées sont sous forme d'humate de sodium et sont d'origine commerciale (Jansen Chimica). Elles présentent les caractéristiques suivantes (ACHOUR, 2001) : C : 51 % ; O : 35,3 % ; H : 6,5 % ; N : 1,1 % ; Fonctions COOH : 5,2 meq/mgSH ; Fonctions OH : 1,8 meq/mgSH ; Aromaticité ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) : 0,026 unité DO/mgSH.

Par comparaison avec la bibliographie (THURMAN, 1985 ; CROUE, 1987), nous pouvons observer que l'humate de sodium testé présente des caractéristiques proches de celles des substances humiques aquatiques et notamment des acides fulviques.

Les solutions synthétiques de composés organiques sont préparées en milieu tamponné pour des concentrations ( $C_0$ ) de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  moles/L pour les composés simples et 10 mg/L pour les substances humiques. Des tampons phosphates sont utilisés pour pH = 4, pH = 7 à 7,5 et un tampon borate pour pH = 9.



**Figure 1** Situation géographique des sites de prélèvement des eaux algériennes.

*Geographic location of sampling sites of Algerian waters.*

### 2.1.2 Milieux de dilution des composés organiques

Mise à part l'eau distillée, les milieux de dilution sont constitués par quatre eaux souterraines exemptes initialement de matière organique (COT

< 0,1 mg/L) et de chlore résiduel libre. Les eaux de Drauh et Oued Biskra proviennent de forages près de la ville de Biskra (Sud-Est algérien). L'eau d'Ifri embouteillée est une eau de source près de Bédjaïa (Kabylie, Nord-Est algérien). L'eau de Youkous est une eau de source commercialisée et provenant de la région de Tébessa (Hauts plateaux algériens). La figure 1 permet de visualiser leur localisation en Algérie.

Les principales caractéristiques physicochimiques de ces eaux ont pu être déterminées en laboratoire et sont présentées dans le tableau 1.

**Tableau 1** Caractéristiques physicochimiques des eaux minéralisées de dilution.

**Table 1** Physico-chemical characteristics of waters for dilution.

Paramètres	Eaux de dilution			
	Ifri	Youkous	Drauh	Oued Biskra
Température (°C)	18	17	19	18
Conductivité (µS/cm)	520	432	1 326	3 800
pH	7,50	7,95	7,50	8,20
TAC (°F)	19	13	15	14,5
TH (°F)	29,5	35	80	93,5
Na <sup>+</sup> (mg/L)	17,3	14	95,5	846
K <sup>+</sup> (mg/L)	1,8	5	5,8	19
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	19	70	263	976
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	27	24,6	475	1 200
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	< 0,03	6,4	4,5	8,2
Br <sup>-</sup> (mg/L)	< 0,01	0,32	2,1	1,6
F <sup>-</sup> (mg/L)	< 0,02	0,74	1,25	1,07
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	0	0,03	0,02	2

Les déterminations analytiques ont été effectuées en accord avec les méthodes standard d'analyse (RODIER, 1984 ; APHA, 1989). Notons que les teneurs en fluorures et en bromures ont été évaluées en utilisant une méthode potentiométrique grâce à des électrodes spécifiques.

### 2.1.3 Solution en chlore actif

Les solutions de chlore utilisées sont des solutions diluées d'hypochlorite de sodium (eau de javel) dont nous dosons la teneur en chlore actif avant chaque série d'essais. Ce dosage est effectué par la méthode iodométrique à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O) N/10 pour les solutions concentrées en chlore et N/100 pour les faibles concentrations en chlore.

### 2.1.4 Solution en trihalométhanes

Pour l'établissement des courbes d'étalonnage servant à la quantification des THM, une solution mère de produits étalons de chaque THM est préparée dans du méthanol puis diluée à 1/100 dans l'eau distillée. Les dilutions de cette solution mère, toujours dans l'eau distillée, sont effectuées avant chaque série de mesures.

## 2.2 Méthode de dosage

### 2.2.1 Chlore résiduel

Le chlore résiduel total a été déterminé par volumétrie (méthode iodométrique) et par la méthode colorimétrique à la DPD, diéthyl-p-phénylenediamine (photomètre Palintest).

### 2.2.2 Dosage des THM

L'analyse des THM ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ) est effectuée par la méthode du « Head-Space » ou espace de tête statique (Appareil Stang Dani). Les échantillons sont incubés à température constante (50 °C) pour une durée d'une heure de façon que les concentrations des composés en phase gazeuse et en phase aqueuse soient en équilibre.

L'analyse se fait en chromatographie en phase gazeuse (Hewlett Packard 5840) équipée d'un injecteur automatique et d'un détecteur à capture d'électrons (Source  $^{63}\text{Ni}$ ). La colonne est de type CP Sil 8 CB (Longueur de 25 m, diamètre intérieur de 0,53 mm).

Les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement de 250 °C et 300 °C. La programmation de la température du four débute à 40 °C suivie d'une augmentation de 6 °C par minute jusqu'à une température finale de 120 °C. Le débit du gaz vecteur (Azote R) est de 25 millilitres par minute. La précision des résultats est de l'ordre de 4 %.

### 2.2.3 Dosage global de la matière organique

La matière organique est évaluée selon le cas par l'oxydabilité au permanganate de potassium à chaud, en milieu acide ou par le carbone organique total (COT) par voie humide, par oxydation UV/persulfate et détection infrarouge sur un appareil DOHRMANN DC80. L'absorbance UV est mesurée à une longueur d'onde de 254 nm sur un spectrophotomètre Light Wave/Vis Diode Array équipé de cuves en quartz de 1 cm de trajet optique. Le dosage colorimétrique des substances humiques est effectué par la méthode des tannins-lignines à une longueur d'onde de 600 nm.

## 2.3 Mise en œuvre de la chloration

### 2.3.1 Chloration de solutions synthétiques de composés organiques

La chloration des composés organiques est réalisée à température ambiante, par ajout de microvolumes de chlore à 100 mL d'échantillon. Après agitation, les fioles contenant les solutions chlorées sont maintenues à l'obscurité à 20 °C pour un temps déterminé, pouvant aller jusqu'à 72 heures. Les potentiels de consommation en chlore ou demandes en chlore respectivement pour les composés organiques simples (D) et les substances humiques ( $\text{PCCl}_2$ ) sont déterminés pour une dose de chlore introduit, exprimé dans le cas de composés organiques à structure moléculaire connue par un rapport molaire :

$$r = \text{moles de chlore introduit} / \text{moles de composé organique}$$

Pour la chloration des substances humiques, un rapport massique  $m = \text{milligrammes de chlore introduit/milligrammes de substances humiques}$  est utilisé.

Les chlorationes sont réalisées à un pH voisin de la neutralité (tampon phosphates en eau distillée) ou correspondant au pH des milieux minéralisés naturellement tamponnés. L'influence d'un pH acide ou basique est observée en ajustant le pH grâce aux solutions tampons. L'incidence de teneurs croissantes d'éléments minéraux spécifiques (bromures, chlorures, sulfates) est également considérée.

Les consommations en chlore sont déduites de la mesure du chlore résiduel en solution et correspondent à la moyenne de trois déterminations. Les variations ne dépassent pas 0,05 mg de  $\text{Cl}_2/\text{L}$ .

Quelques essais ont été consacrés à l'évaluation des THM formés. Dans ce cas, la réaction est arrêtée par l'addition de thiosulfate de sodium (2 moles de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  pour une mole de chlore introduit).

Les conditions expérimentales de chloration des solutions synthétiques de composés organiques sont récapitulées dans le *tableau 2*.

**Tableau 2** Conditions expérimentales de chloration de composés organiques dans différents milieux de dilution.

**Table 2** *Experimental conditions for the chlorination of organic compounds in various mediums.*

Essai	Temps	Milieux de dilution	pH	Composés organiques	Paramètre recherché
1	24 heures	Eau distillée	7	Phénol	Potentiel de consommation en chlore
		Eau Ifri	7,5	Résorcinol	
		Eau Youkous	7,95	Aniline	
		Eau Drauh	7,5	SH	
		Eau Oued Biskra	8,2		
2	24 heures	Eau Ifri	4 ; 7 ; 9	Phénol	Potentiel de consommation en chlore
		Eau Drauh	4 ; 7 ; 9	Résorcinol	
		Eau Oued Biskra	4 ; 7 ; 9	SH	
3	Variable de 0 à 3 heures	Eau distillée	7	Phénol	Potentiel de consommation en chlore
		Eau Ifri	7	SH	
		Eau Drauh	7		
4	24 heures	Eau distillée + KBr	7	Résorcinol	Potentiel de consommation en chlore
		Eau Drauh + KBr	7	Résorcinol	
		Eau Oued Biskra + KBr	7	Résorcinol	
		Eau distillée + NaCl	7	SH	
		Eau distillée + KCl	7	SH	
		Eau distillée + $\text{Na}_2\text{SO}_4$	7	SH	
		Eau distillée + $\text{MgSO}_4$	7	SH	
5	24 heures	Eau distillée	7	Résorcinol	Potentiel de formation de THM
		Eau Ifri	7,5	SH	
		Eau Drauh	7,5		
		Eau Oued Biskra	8,2		



### 2.3.2 Chloration d'eaux de surface

Les chlurations sont réalisées en laboratoire sur des échantillons d'eaux prélevés sur les différents sites apparaissant sur la *figure 1*. L'eau de la retenue sur l'Oued Djemâa alimente la station de Souk El Djemâa et dessert la région de Tizi-Ouzou (Grande Kabylie). L'eau du barrage implanté sur l'Oued Sellam alimente la station de traitement d'Aïn Zada (Sétif). Les eaux du barrage Fourn El Gherza sur l'Oued El Abiod et celles du barrage Fontaine des Gazelles alimentent la région de Biskra.

## 3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1 Effet de la minéralisation totale sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore

#### 3.1.1 Potentiels de consommation en chlore en milieux minéralisés

Les composés aromatiques simples (phénol, résorcinol, aniline) ainsi que les substances humiques présentent des demandes en chlore importantes quelle que soit la minéralisation totale et donc la force ionique du milieu de dilution (*tableau 3*).

**Tableau 3** Demandes en chlore de composés organiques dans différents milieux de dilution.

**Table 3** Chlorine demands by organic compounds.

Milieux de dilution	D (moles Cl <sub>2</sub> /mole de composé)			PCCl <sub>2</sub> (SH)	
	Phénol	Résorcinol	Aniline	mgCl <sub>2</sub> /mgSH	mgCl <sub>2</sub> /mgC
Eau distillée pH = 7 ; $\mu = 2 \cdot 10^{-4}$ mole/L	9,6	7,4	8,3	0,69	1,35
Eau Ifri pH = 7,5 ; $\mu = 8,6 \cdot 10^{-3}$ mole/L	14,0	12,1	12,5	1,04	2,04
Eau Youkous pH = 7,95 ; $\mu = 7,1 \cdot 10^{-3}$ mole/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 0,03 mg/L Br <sup>-</sup> = 0,32 mg/L	12,8	10,8	11,3	0,99	1,94
Eau Drauh pH = 7,5 ; $\mu = 2,1 \cdot 10^{-2}$ mole/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 0,02 mg/L Br <sup>-</sup> = 2,1 mg/L	9,5	9,9	8,8	0,83	1,63
Eau O. Biskra pH = 8,2 ; $\mu = 6,2 \cdot 10^{-2}$ mole/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 2 mg/L Br <sup>-</sup> = 1,6 mg/L	15,2	12,7	17,2	1,06	2,08

Phénol :  $1,06 \cdot 10^{-4}$  mole/L ; Résorcinol :  $9,09 \cdot 10^{-5}$  mole/L ; Aniline :  $1,07 \cdot 10^{-4}$  mole/L ; SH : 10 mg/L ; t : 24 heures.

Toutefois, il est intéressant de noter que les potentiels de consommation en eaux minéralisées accusent des variations souvent notables par rapport à ceux obtenus en eau distillée. Ceci peut être mis en évidence par le calcul des écarts (E) exprimés en pourcentage, entre les potentiels de consommation en eau distillée et ceux en eaux minéralisées :

$$E = \left( 1 - \frac{\text{Potentiel en eau distillée}}{\text{Potentiel en eau minéralisée}} \right) \times 100$$

Le paramètre (E) ainsi calculé permet de constater les différences de réactivité selon le milieu de dilution mais aussi la structure du composé organique (*tableau 4*). Ces observations conduisent avant tout à penser que la minéralisation d'une eau pourrait affecter la réaction du chlore avec les matières organiques présentes dans cette eau.

**Tableau 4** Écarts (E) entre les potentiels de consommation en chlore dans différents milieux de dilution.

**Table 4** Gaps (E) between chlorine consumption potentials.

Eaux de dilution	Composés organiques			
	Phénol	Résorcinol	Aniline	Substances humiques
Eau Ifri	32,3	38,9	33,4	30,4
Eau Youkous	25,0	31,4	26,6	33,9
Eau Drauh	0,8	25,5	6,0	16,9
Eau Oued Biskra	37,0	41,8	51,7	35,3

Signalons également que, tout comme en eau distillée, le comportement intermédiaire des SH entre les structures telles le résorcinol et le phénol ou l'aniline est mis en exergue par les valeurs des écarts du *tableau 4*.

Par ailleurs, les variations et donc les écarts (E) les plus élevés sont observés dans le cas de l'eau de forage d'Oued Biskra. Par suite, on aurait pu s'attendre à ce que l'écart soit plus important en présence de l'eau de Drauh, plus minéralisée que les eaux de Youkous et Ifri.

Mais nos résultats aboutissent à une inversion de l'ordre d'accroissement des écarts entre ces trois dernières eaux. En effet, quel que soit le composé organique considéré nous avons :

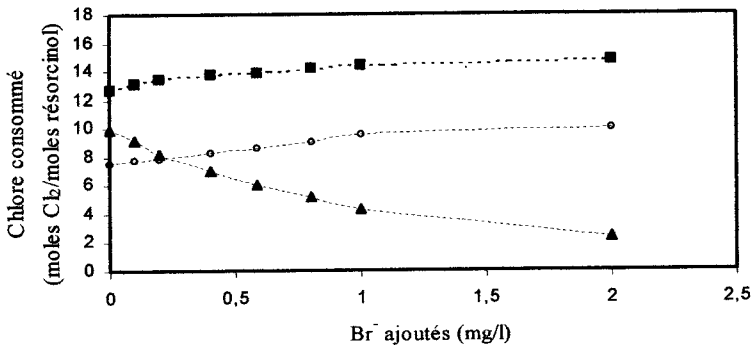
$$E_{\text{Oued Biskra}} > E_{\text{Ifri}} > E_{\text{Youkous}} > E_{\text{Drauh}}$$

Cette observation permet de suggérer que la conductivité ou la minéralisation totale n'est pas le seul paramètre à prendre en considération mais plutôt sa composante et ses principaux constituants minéraux. Nous pourrions ainsi remarquer qu'une différence essentielle entre ces eaux apparaît dans la composition de leurs duretés et notamment la dureté permanente (TH-TAC). Cette dernière passe de 10,5 °F pour l'eau d'Ifri à 65 °F pour l'eau de Drauh (Cf. *tableau 1*). La dureté permanente est généralement liée à la présence de chlo-

rures et de sulfates, en quantités importantes dans l'eau de Drauh. À de telles teneurs, ces chlorures et sulfates pourraient donc jouer un rôle dans les réactions de chloration des matières organiques induisant, semble-t-il, des potentiels de consommation plus faibles.

Quant à l'eau de forage d'Oued Biskra, bien que sa dureté permanente y soit très importante (TH - TAC = 79 °F), les plus fortes consommations en chlore et les écarts (E) élevés s'expliqueraient plutôt par la présence d'une forte teneur en azote ammoniacal (2 mg/L) attribuable à une pollution par les rejets d'eaux usées de la ville de Biskra.

Notons également que la plupart des eaux du Sahara septentrional algérien sont susceptibles de contenir plus de 1 mg/L de bromures associés à des teneurs élevées en chlorures (ACHOUR, 2001). D'après Schoeller (1956), les eaux de gisements ainsi que certaines eaux minérales renfermeraient d'autant plus de bromures qu'elles sont plus riches en chlorures. Certaines structures géologiques peuvent, en effet, induire une dissolution accrue de ces ions sous des climats tropicaux ou sub-tropicaux. Ainsi, il y a lieu de constater la présence d'une teneur relativement élevée en bromures (2,1 mg/L) dans l'eau de Drauh (Biskra), dans le Sud-Est algérien.



**Figure 2** Influence des bromures sur les potentiels de consommation en chlore par le résorcinol.

$C_0$  :  $9,09 \cdot 10^{-5}$  mole/L ;  $r$  : 20 ;  $t$  : 24 heures ; (■) eau Oued Biskra ; (○) eau distillée ; (▲) eau Drauh.

*Influence of bromide on chlorine consumption potentials of resorcinol.*

Compte tenu du faible rapport azote ammoniacal/bromures dans cette eau, les bromures ont pu être rapidement oxydés par le chlore et former de l'acide hypobromeux. Ce dernier serait entré en compétition avec le chlore résiduel vis-à-vis de la matière organique en induisant une réaction plus rapide des composés avec le brome. Plusieurs études (MERLET, 1986 ; DORÉ, 1989) ont ainsi montré, qu'à l'exception des composés dihydroxy 1-3 aromatiques, tous les autres produits aromatiques semblent présenter une réactivité plus grande avec le brome qu'avec le chlore. Ceci est particulièrement vérifié dans le cas des composés tels le phénol ou l'aniline. Cet aspect peut être illustré par les résultats du *tableau 3* qui montrent des potentiels de consommation en chlore plus faibles en eau de Drauh que dans les autres eaux de dilution. Dans le cas du résorcinol, sa réactivité devrait être plus grande vis-à-vis du chlore que du

brome (MERLET, 1986). Cependant, si l'on augmente les teneurs en bromures d'une manière significative (*figure 2*), les potentiels de consommation en chlore peuvent, dans certains cas, accuser une dégradation considérable malgré les fortes doses de chlore introduites (eau de Drauh).

L'accroissement de la concentration en bromures a donc pu favoriser la formation d'acide hypobromeux, conduisant ainsi à une augmentation du degré de bromation des molécules organohalogénées formées au cours de la chloration.

Pour l'eau d'Oued Biskra qui contient une plus grande concentration en azote ammoniacal (2 mg/L), nous pouvons constater que le potentiel de consommation en chlore augmente malgré l'introduction de teneurs croissantes en bromures (*figure 2*). Lorsque l'ammoniaque est présent, les proportions relatives HOCl/NH<sub>3</sub> et HOCl/Br<sup>-</sup> peuvent conduire à des réactions compétitives entre le chlore, les bromures, l'azote ammoniacal et le composé organique. Les différentes réactions ont pu probablement aboutir à des produits intermédiaires réactifs à leur tour vis-à-vis du chlore.

### 3.1.2 Influence du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore en milieux minéralisés

Lors d'essais de chloration réalisés en eau distillée, diverses études (OLIVER, 1980 ; URANO *et al.*, 1983 ; MERLET, 1986 ; CROUE, 1987) avaient pu montrer une incidence notable du pH et du temps de chloration sur la réactivité des composés organiques et donc des mécanismes réactionnels mis en jeu. Lorsque le milieu est minéralisé, le pH exerce également une influence non négligeable sur le déroulement des réactions de chloration.

Ainsi, nous avons pu constater que l'eau de forage d'Oued Biskra était caractérisée par un pH plus basique (pH = 8,2) que celui des autres eaux. Ceci a probablement contribué à augmenter la réactivité de l'aniline par rapport aux autres composés organiques (cf. *tableaux 3 et 4*). En effet, le pH de cette eau pourrait favoriser une substitution électrophile en ortho et en para sur le cycle de l'aniline, réaction généralement rapide compte tenu de la structure non dissociée de l'aniline à ce pH.

Cependant, dans le cas des autres composés organiques testés, la réactivité maximale apparaît plutôt à pH neutre avec une augmentation des potentiels dans l'ordre suivant (*tableau 5*) :

$$\text{Potentiel à pH} = 7 \geq \text{Potentiel à pH} = 4 \geq \text{Potentiel à pH} = 9$$

Tout comme en eau distillée, ces résultats s'expliquent d'une part par la spéciation du chlore et notamment par la prépondérance d'acide hypochloreux pour des pH faiblement acides ou voisins de la neutralité. D'autre part, les variations de la structure du composé organique en fonction du pH sont également à prendre en compte et elles peuvent expliquer les différences de résultats entre les composés. La composante minérale des eaux de dilution pourrait également induire des effets variables sur le pH.

À ce stade des travaux et compte tenu de la complexité des milieux réactionnels, il n'est pas aisé de donner une complète interprétation des résultats obtenus. Néanmoins, il est intéressant de noter que le suivi des consommations en chlore en fonction du temps a montré que l'effet de la minéralisation

du milieu pourrait s'exercer essentiellement durant la phase rapide de la réaction chlore/matière organique (GUERGAZI et ACHOUR, 1999). Les écarts (E) sont ainsi beaucoup plus significatifs durant les cinq premières minutes de la réaction (tableau 6).

**Tableau 5** Influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore des composés organiques.

**Table 5** Influence of pH on chlorine consumption potentials of organic compounds.

	D (moles Cl <sub>2</sub> /mole composé)						PCCl <sub>2</sub> (mgCl <sub>2</sub> /mgSH)		
	Phénol			Résorcinol			Substances humiques		
pH	4	7	9	4	7	9	4	7	9
Eau Ifri	12,0	14,0	11,9	11,8	12,1	12,0	0,80	1,04	1,06
Eau Drauh	9,5	8,5	8,6	9,5	9,9	9,5	0,72	0,83	0,93
Eau Oued Biskra	19,6	19,9	15,2	16,7	19,4	12,7	1,86	1,88	1,06

r : 20 ; m : 2 ; t : 24 heures.

**Tableau 6** Évolution des écarts (E) en fonction du temps pour le phénol et les substances humiques.

**Table 6** Evolution of gaps (E) as function of time.

		Temps (minutes)			
		5	30	60	180
Phénol	Eau Ifri	42,2	34,4	32,9	29,6
	Eau Drauh	12,4	10,8	6,8	2,2
Substances humiques	Eau Ifri	70,5	59,6	45,6	32,9
	Eau Drauh	43,8	39,8	27,8	10,9

pH : 7 ; r : 20 ; m : 2.

### 3.1.3 Potentiels de formation de THM en milieux minéralisés

Afin d'étudier les potentiels de formation de THM en milieux minéralisés, nous avons considéré plus particulièrement le résorcinol et les substances humiques qui sont des précurseurs importants de composés organohalogénés en eau distillée. Le tableau 7 résume les résultats obtenus lors de la détermination de différents THM en présence de milieux de dilution variables.

Concernant le résorcinol dissous dans des eaux exemptes d'ions bromures (eau distillée et Ifri), seul le chloroforme est susceptible de se former en quantités appréciables. De faibles teneurs en THM bromés sont décelées lors de la chloration des SH. Lorsque ces composés sont dissous dans des eaux plus minéralisées (Drauh, Oued Biskra), on aboutit à la formation de dérivés aussi bien chlorés que bromés, avec une répartition variable des différents THM en

**Tableau 7** THM formés ( $\mu\text{g/L}$ ) dans différents milieux de dilution du résorcinol.  
**Table 7** Formation of THMs in different mediums for dilution.

	Résorcinol				SH			
	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$
Eau distillée	96,7	0	0	0	193	8,7	1,2	< 1
Eau Ifri	98,1	< 1	< 1	< 1	204	7,4	2,8	< 1
Eau Drauh	52,7	38	24	19,2	83	62	38	19
Eau Biskra	75,3	45,5	8	6,4	165	26	22	13

(Co :  $9,09 \cdot 10^{-6}$  mole/L) et des substances humiques (10 mg/L) ; t : 24 heures ; r : 20 ; m : 2.

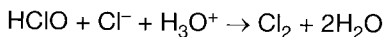
fonction des caractéristiques minérales de ces eaux. Bien que le chloroforme soit majoritairement formé, les teneurs en THM bromés et notamment le bromoforme ont sensiblement augmenté en eaux très minéralisées. Ces résultats confirment ceux obtenus par d'autres auteurs (BEAN *et al.*, 1980 ; MERLET, 1986) qui montrent que, bien que le chloroforme soit généralement le THM prédominant dans les eaux douces, les THM bromés peuvent constituer l'entité majoritaire pour des eaux dont la salinité est seulement de 3 % de l'eau de mer et dont les concentrations en bromures sont de l'ordre de 2 mg/L.

Cependant, il apparaît encore très délicat de prévoir la réactivité d'une eau riche en matières organiques et contenant également de l'azote ammoniacal et des bromures. De plus, l'intervention d'éléments minéraux comme les chlorures et les sulfates qui, jusque-là n'étaient pas pris en compte, peuvent compliquer encore le schéma des réactions de chloration des différentes entités.

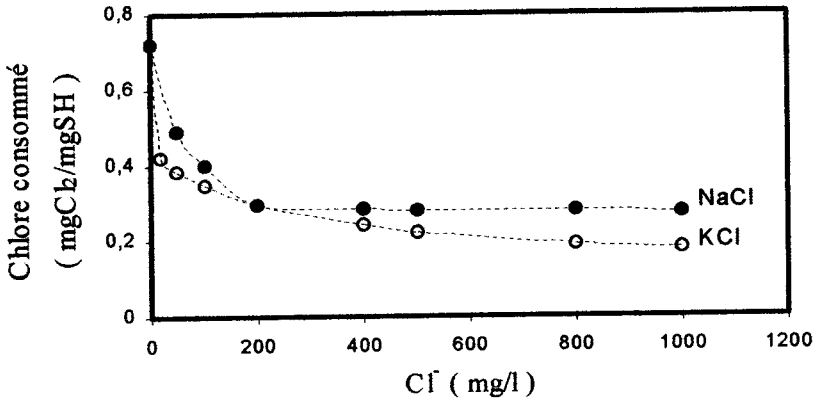
### 3.2 Influence de teneurs croissantes en chlorures et sulfates

Nous avons précédemment supposé que les faibles potentiels de consommation en chlore dans l'eau de Drauh pouvaient être également attribués à la présence de teneurs élevées en chlorures et sulfates. Nous présentons, sur la *figure 3*, à titre d'exemple, l'incidence de teneurs croissantes en chlorures et sulfates sur le chlore consommé par les SH. Les résultats montrent ainsi une diminution de la consommation en chlore ( $\text{mgCl}_2/\text{mgSH}$ ) quelle que soit la nature du sel introduit (KCl ou NaCl) dans des solutions de SH en eau distillée. On observe donc une augmentation du chlore résiduel en solution au fur et à mesure de l'accroissement des concentrations en chlorures introduits.

Ce phénomène peut être expliqué en émettant diverses hypothèses. Il est ainsi possible que l'introduction d'ions  $\text{Cl}^-$  puisse provoquer un déplacement de l'équilibre de la réaction d'hydrolyse du chlore dans le sens inverse de la formation des chlorures, entraînant une augmentation du chlore moléculaire selon la réaction :



Mais cette augmentation est faible et n'explique qu'en partie le phénomène observé. En effet, la chloration d'une solution de chlorures (200 à 800 mg/L), exempte de toute matière organique, a mis en évidence un accroissement de la



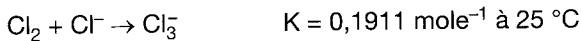
**Figure 3** Influence de concentrations croissantes en chlorures sur les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques en eau distillée.

m : 2 ; t : 24 heures.

*Influence of chloride on chlorine consumption potentials of humic substances.*

teneur en chlore résiduel d'à peine 2 à 3 % (ACHOUR, 2001). L'introduction de teneurs croissantes en NaCl pourrait également induire la formation de paires d'ions  $\text{Na}^+\text{ClO}^-$ , de même qu'une augmentation notable de la conductivité et donc de la force ionique du milieu. Ceci entraîne une baisse de l'activité de l'élément chlorant et conduit à une baisse de la réactivité vis-à-vis des SH. Cela apparaît plus clairement lors de l'introduction de sels de KCl qui entraînent une force ionique plus élevée que celle en présence de NaCl et donc une diminution plus importante de la consommation en chlore.

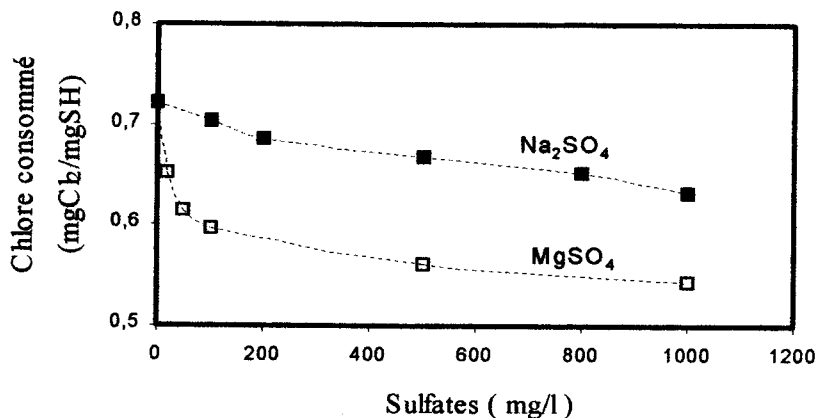
Il semble également que la formation d'espèces chlorées tel l'ion  $\text{Cl}_3^-$  soit possible du point de vue thermodynamique en présence de fortes teneurs en chlorures (DORÉ, 1989) :



Ces entités chlorées ont généralement des pouvoirs d'oxydation de la matière organique plus faibles que l'entité  $\text{Cl}^{\delta+}$  qui résulte de la rupture hétérolytique de l'acide hypochloreux HOCl.

La figure 4 montre, tout comme pour les chlorures, une diminution progressive des potentiels de consommation en chlore lorsqu'on augmente les teneurs en sulfates introduits. L'augmentation des forces ioniques expliquerait également la diminution des potentiels de consommation en chlore par baisse de l'activité de l'élément chlorant.

Cependant, nous pouvons remarquer que l'effet inhibiteur de la consommation en chlore est moins important en présence de sulfates que des chlorures. De plus, le cation associé aux sulfates semble avoir un effet sur la réactivité des SH vis-à-vis du chlore. Ainsi, la présence de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) implique une diminution de la consommation en chlore plus marquée qu'en présence de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Ceci pourrait s'expliquer par une complexation des ions  $\text{Mg}^{2+}$  avec une fraction des SH qui deviendrait ainsi incapable de réagir avec le chlore.



**Figure 4** Influence de concentrations croissantes en sulfates sur les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques en eau distillée.

m : 2 ; t : 24 heures.

*Influence of sulphate on chlorine consumption potentials of humic substances.*

Signalons que des teneurs croissantes en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  induisent un effet similaire lors de la chloration de SH dissoutes dans des eaux à composante minérale plus complexe telles que les eaux d'Ifri ou de Drauh (GUERGAZI et ACHOUR, 1998).

La présence de teneurs élevées en chlorures et sulfates peut donc avoir une incidence sur la demande en chlore d'une eau naturelle.

Nous allons vérifier si cette affirmation est fondée lors d'une application sur des eaux de surface algériennes.

### 3.3 Application à la chloration d'eaux de surface algériennes

#### 3.3.1 Principales caractéristiques physicochimiques des eaux testées

L'examen des résultats du *tableau 8* appelle plusieurs remarques concernant la qualité physicochimique des eaux considérées.

Comparées aux normes recommandées par l'OMS et appliquées en Algérie, les valeurs des paramètres globaux indiquent une qualité moyenne des eaux, voire parfois médiocre (Foum El Gherza, Fontaine des Gazelles). Deux catégories d'eaux sont à distinguer, celles caractérisées par des minéralisations importantes (conductivités supérieures à 1 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) et celles avec des conductivités de l'ordre de 300 à 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Les premières présentent des duretés dépassant 50 °F avec des duretés permanentes élevées correspondant à des teneurs en chlorures et sulfates considérables (eaux du Sud algérien). Les eaux du Nord du pays (Souk El Djemâa, Aïn Zada) sont plutôt mi-dures. La charge organique globale apparaît comme non négligeable, notamment pour l'eau du barrage Fontaine des Gazelles. Notons qu'une étude précédente (ACHOUR et MOUSSAOUI, 1993) avait montré, par le calcul des rapports



**Tableau 8** Principales caractéristiques physicochimiques d'eaux de surface algériennes.**Table 8** Main characteristics of algerian surface waters.

Paramètres	Eaux de surface			
	Souk El Djemâa	Aïn Zada	Foum El Gherza	Fontaine des Gazelles
Température (°C)	15	18	20	21
Turbidité (NTU)	4,6	1,5	6,5	5,5
pH	7,7	7,9	8,2	7,7
Conductivité (µS/cm)	322	871	1 873	2 038
TAC (°F)	19	17	10	18
TH (°F)	26	30,5	124	76,5
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	45,4	157	682	622
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	51,8	174	535	2 300
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	0,25	0,05	0,15	0,20
Br <sup>-</sup> (mg/L)	0,05	0,08	0,65	0,36
F <sup>-</sup> (mg/L)	< 0,02	< 0,02	0,20	0,21
Oxyd. KMnO <sub>4</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	5,80	8,10	4,85	9,40
Tannins lignines (mgSH/L)	6,40	7,70	3,80	7,20
COT (mgC/L)	5,32	6,08	3,17	6,05
DO (λ = 254 nm)	0,186	0,215	0,138	0,271

DCO/DBO<sub>5</sub>, que la matière organique présente dans plusieurs autres eaux de surface algériennes était en grande partie non biodégradable. Les valeurs de densité optique et celles du paramètre tannins-lignine permettent de supposer qu'une quantité appréciable de cette matière organique est liée à la présence de substances humiques.

### 3.3.2 Potentiels de réactivité des eaux vis-à-vis du chlore

Au vu des résultats du *tableau 9*, les demandes en chlore sont considérables après 72 heures de temps de contact. Les différences observées entre les diverses eaux testées pourraient être corrélées à leurs caractéristiques physicochimiques et surtout aux teneurs et à la nature des constituants tant organiques que minéraux (cf. *tableau 8*).

Nous pouvons ainsi constater que les potentiels de consommation en chlore les plus élevés correspondent aux eaux de Souk El Djemâa et Aïn Zada qui présentent par ailleurs des teneurs non négligeables en substances humiques. Ces substances humiques représentent la fraction prépondérante du COT (environ 60 % du COT). Ces résultats rejoignent la plupart des données disponibles dans la littérature (NORWOOD et CHRISTMAN, 1987 ; LEGUBE *et al.*, 1990) concernant la chloration d'eaux de surface riches en substances humiques.

**Tableau 9** Potentiels de réactivité des eaux de surface algériennes vis-à-vis du chlore.

**Table 9** Chlorine demand and trihalomethane formation potentials for algerian surface waters.

	Eaux de surface			
	Souk El Djemâa	Aïn Zada	Foum El Gherza	Fontaine des Gazelles
PCCl <sub>2</sub> (mgCl <sub>2</sub> /L)	9,3	10,5	5,9	7,4
CHCl <sub>3</sub> (µg/L)	134	152	39	86
CHCl <sub>2</sub> Br (µg/L)	12	16	16	29
CHClBr <sub>2</sub> (µg/L)	< 1	2	12	11
CHBr <sub>3</sub> (µg/L)	< 1	< 1	10	6

[Cl<sub>2</sub> introduit] : 20 mg/L ; t : 72 heures.

Compte tenu de la charge organique importante de l'eau du barrage Fontaine des Gazelles, on aurait pu s'attendre à un potentiel de consommation en chlore plus conséquent. Toutefois, les concentrations élevées en chlorures et en sulfates peuvent laisser présager un éventuel rôle inhibiteur de ces ions. Le même phénomène a pu survenir dans le cas de l'eau de Foum El Gherza. Notons que les eaux de la région de Biskra comportent par ailleurs une quantité de bromures beaucoup plus importante que les autres eaux, ce qui expliquerait la formation des THM bromés et notamment de bromoforme après chloration de ces eaux.

Il est ainsi intéressant de constater que la proportion des THM bromés par rapport aux THM totaux semble augmenter non seulement avec la teneur initiale en bromures mais aussi avec la minéralisation totale des eaux, voire même avec les teneurs croissantes en chlorures et sulfates.

#### 4 - CONCLUSION

La chloration de solutions synthétiques de composés organiques a montré que les substances testées restaient très réactives vis-à-vis du chlore quelle que soit la minéralisation de leur milieu de dilution. Cependant, le calcul des écarts, entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées, a mis en exergue l'incidence de cette minéralisation sur la réaction chlore/matière organique essentiellement durant la phase rapide de cette réaction.

En milieu minéralisé, le pouvoir d'oxydation s'est exercé plus énergiquement à pH voisin de la neutralité. Ainsi, il y a lieu de tenir compte de l'intervention d'entités minérales telles l'ammoniaque, les bromures mais aussi d'autres

éléments beaucoup moins étudiés tels les chlorures et les sulfates. Tous ces constituants semblent conditionner les consommations en chlore et la formation des composés organohalogénés tant sur le plan quantitatif que qualitatif.

L'application du procédé de chloration à des eaux de surface algériennes a permis de vérifier que leur réactivité était directement liée à leurs caractéristiques physicochimiques. Les différences de réactivité ont pu être attribuées d'une part à la proportion en matériel humique et d'autre part aux teneurs relatives en divers éléments minéraux.

Les eaux fortement minéralisées du Sud algérien semblent donc être le siège de nombreuses réactions selon un schéma complexe qu'il n'est pas encore évident de prévoir sur la base des seules données relatives à la qualité de l'eau brute.

Cependant, à teneurs voisines en matières organiques et azote ammoniacal, les eaux à fortes teneurs en chlorures et en sulfates pourraient présenter des demandes en chlore différentes de celles des eaux faiblement minéralisées.

Le comportement du chlore dans les eaux minéralisées risque de ne pas être le même qu'en eau douce. Il sera donc prudent de tenir compte des interférences apparaissant en présence de teneurs variables et souvent non négligeables en certains éléments minéraux.

Les travaux futurs devront ainsi préciser les phénomènes observés au cours de cette étude. Ils devront également vérifier les hypothèses émises concernant en particulier l'influence de la force ionique du milieu ainsi que le rôle inhibiteur d'éléments minéraux tels que les chlorures et les sulfates au cours de la chloration. L'établissement de lois quantitatives et la détermination de modèles mathématiques décrivant la variation des potentiels de réactivité vis-à-vis du chlore en fonction des caractéristiques organiques et surtout minérales d'une eau pourront être envisagés. Cela nécessitera néanmoins une étude sur une gamme plus étendue et plus variée de duretés et de minéralisations des eaux naturelles.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR S., 2001. Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'État en Sciences Hydrauliques, Université de Tizi-Ouzou.
- ACHOUR S., MOUSSAOUI K., 1993. La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation de composés organohalogénés, *Environ. Technol.*, 14, 885-890.
- APHA, AWWA, WPCF, 1989. Standar methods for the examination of water and wastewater, 17<sup>th</sup> Ed., Washington DC, American Public Health Association, 1454 pp.
- BEAN R.M., MANN D.C., WILSON B.W., 1980. Organohalogen production from chlorination of natural waters under simulated biofouling control conditions, *In: Jolley RL (ed.), Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Ann Arbor Science Publishers, 3, 99-108.
- 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 d'Université, n° 89, Université de Poitiers.
- DE LAAT J., MERLET N., DORE M., 1982. Chloration de composés organiques : Demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation en trihalométhanes, *Wat. Res.*, 16, 1437-1450.
- DORE M., 1989. Chimie des oxydants. Traitement des eaux, Tec & Doc Lavoisier, Paris.
- ELLIS K.V., 1991. Water disinfection: A review with some consideration of the requirement of the third World, *Crit. Rev. Environ. Control*, 20, 5-6, 341-407.
- GUERGAZI S, ACHOUR S., 1998. Effet des chlorures et des sulfates sur la chloration de la matière organique, 3<sup>e</sup> Séminaire national sur l'hydraulique, Biskra.
- GUERGAZI S, ACHOUR S., 1999. Effet de la pollution organique et minérale sur la chloration de quelques types d'eaux de surface algériennes, Colloque international d'hydrogéologie, Annaba.
- LE CURIEUX F., MARZIN D., BRICE A., ERB F., 1996. Utilisation de trois tests de génotoxicité pour l'étude de l'activité génotoxique de composés organohalogénés, d'acides fulviques chlorés et d'échantillons d'eau en cours de traitement de potabilisation, *Rev. Sci. Eau*, 9 (1), 75-95.
- LEGUBE B., XONG F., CROUE J.P., 1990. Étude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises (extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore), *Rev. Sci. Eau*, 3, 399-424.
- MAC CARTHY P., DE LUCAS J., VOORHEES K.J., 1985. Pyrolysis – mass spectrometry/pattern recognition on a well – characterized of humic samples, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2091-2096.
- MEIER J.R., 1988. Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water, *Mutat. Res.*, 118, 25-41.
- MERLET N., 1986. Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Thèse de Doctorat Es Sciences Physiques, n° 436, Université de Poitiers.
- NORWOOD D.L., CHRISTMAN R.F., 1987. Structural characterization of aquatic humic material phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in a isolated aquatic fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 791-798.
- OLIVER B.G., 1980. Effect of temperature, pH and bromide concentration on the trihalomethane reaction with humic material. In: Jolley RL (ed.), *Water chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Ann Arbor Sciences Publishers, 3, 141-149.
- RODIER J., 1984. L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Ed. Dunod, 7<sup>e</sup> Édition, Paris.
- SCHOELLER H., 1956. Géochimie des eaux souterraines, Société des éditions, Paris.
- THURMAN E.M., 1985. Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters, Ed. NIJHOFF, Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht.
- URANO K., WADA H., TAKEMASA T., 1983. Empirical rate equation for trihalomethane formation with chlorination of humic substances in water, *Wat. Res.*, 17, 1797-1802.