

Paramètres prédictifs de l'apparition des coliformes dans les réseaux de distribution d'eau d'alimentation

Predictive parameters of coliform occurrence in drinking water distribution systems

C. VOLK¹ et J.-C. JORET¹

Reçu le 14 septembre 1993, accepté le 25 janvier 1994*.

SUMMARY

Coliform occurrences in drinking water in the absence of known breaches of treatment barriers are still a problem in the drinking water industry. The purpose of this study was to define threshold values for different bacteriological, chemical and physical parameters, beyond which coliforms occurred more frequently along a full scale distribution system in a northern suburb of Paris. A predictive model of coliform occurrence at different sites of a distribution network was produced (AL COL model).

This study consisted of two stages. The first one involved following coliform occurrences, epifluorescent counts, temperature, biodegradable dissolved organic carbon (BDOC), and residual chlorine level in the treatment plant effluent and at five distribution sampling sites. Each site was sampled once a week for one year (n=47 ; February 1991 - February 1992). This first stage of study showed that the occurrence of coliforms in the network could be associated with temperatures greater than a threshold value of 15°C, a BDOC consumption greater than 0.15 mg/l, a logarithm of the epifluorescent counts higher than 5.2 and a residual chlorine lower than 0.10 mg/l. Graduation of coliform occurrences was possible by the combination of overstepped thresholds for these four parameters. Three levels of risk associated with an increasing frequency of coliform occurrence were defined : site with no risk when no or only one threshold value was exceeded, slightly exposed site when 2 or 3 threshold values were exceeded and exposed site when 4 threshold values were exceeded.

1. ANJOU RECHERCHE, Centre de Recherche de la Compagnie Générale des Eaux, Chemin de la digue, BP 76, 78600 Maisons-Laffitte, France, tél. : (33) (1) 39.62.34.56, fax : (33) (1) 39.62.70.75.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 janvier 1995.

The second stage of the study concerned the application of this predictive model. It consisted of following weekly the same parameters as in the first stage at 7 and 10 distribution sites situated on two different distribution systems (Northern and Eastern suburbs of Paris) for 21 weeks (April - September 1992). The threshold values determined were similar for the two distribution systems. They were 15°C for temperature ; 0.10 - 0.15 mg/l for BDOC consumption, 5 - 5.2 for the logarithm of epifluorescent counts and 0.10 mg/l for residual chlorine. The frequency of coliform occurrences was about 60 % at sampling points assessed as exposed sites, 5 % at sampling points assessed as slightly exposed sites and 1 % at sites considered with no risk.

Moreover, it was possible to define a model of mean risk of coliform occurrences over all sites (corresponding to the mean of overstepped thresholds at the different studied sites for a given week). Four levels of mean risk (minimum, non negligible, critical, and maximum) were associated with increasing frequencies of coliform observations in the distribution network.

The AL COL model could be an efficient and simple tool to control and limit occurrences of coliforms in drinking water. When a site is assessed as exposed, disinfection treatments have to be performed in order to reduce this risk and to prevent coliform occurrences during the weeks following this risk. Moreover, it was also possible to define a chlorine level in the water to reduce the bacterial contamination and subsequently decrease the risk of coliform occurrences at the sites of the network.

Key-words : bacterial regrowth, distribution system, coliform, epifluorescent count, biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) consumption, residual chlorine, temperature, predictive model.

RÉSUMÉ

L'isolement sporadique de coliformes sur certains réseaux de distribution en période chaude et en absence de tout épisode décelable de contamination (défaut de traitement, post-contamination) laisse supposer que la présence de ces germes dans l'eau pourrait être associée à la présence d'un biofilm important à la surface des canalisations.

Cette hypothèse a pu être vérifiée lors de cette étude, réalisée sur différents réseaux de la banlieue parisienne.

Ce travail a mis en évidence une relation entre la fréquence d'observation des coliformes sur les sites du réseau et le dépassement de seuils critiques pour quatre paramètres :

- le niveau de salissure bactériologique de l'eau évalué par le dénombrement de la flore bactérienne planctonique totale par microscopie en épifluorescence,
- la température,
- la consommation de matière organique biodégradable (CODB),
- la concentration en chlore libre résiduel.

Le degré d'exposition des sites d'un réseau de distribution a pu être estimé par comptabilisation des dépassements des seuils critiques pour ces quatre paramètres. Trois niveaux de risques croissants (sans risque, faiblement exposé et exposé) ont été établis correspondant à des fréquences de plus en plus importantes d'apparition des coliformes sur les sites du réseau de distribution.

Pour une semaine donnée, le calcul de la moyenne des dépassements simultanés des seuils critiques enregistrés sur l'ensemble des sites a permis de définir quatre niveaux de risques moyens d'apparition des coliformes sur l'ensemble des sites

(minimum, non négligeable, critique et maximum) en relation avec des observations de coliformes de plus en plus fréquentes sur le réseau.

Il a aussi été possible de définir un taux de chlore à appliquer sur un site afin de diminuer le niveau de contamination bactérienne de l'eau et par conséquent réduire le risque d'apparition des coliformes sur ce site.

Mots clés : *reviviscence bactérienne, réseau de distribution, coliformes, dénombrements en épifluorescence, carbone organique dissous biodégradable (CODB), chlore résiduel, température, modèle d'alerte.*

INTRODUCTION

La multiplication des micro-organismes le long d'un réseau de distribution (ou reviviscence bactérienne) entraîne la détérioration de la qualité bactériologique de l'eau, l'apparition de mauvais goûts, d'odeurs ou de couleur, et l'accélération du phénomène de corrosion des canalisations (ALLEN *et al.*, 1980 ; BOWER et CROWE, 1988 ; COALLIER *et al.*, 1989). La dégradation de la qualité bactériologique des eaux se manifeste le plus souvent par des augmentations de la flore aérobie mésophile (*Flavobacterium*, *Acinetobacter*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Moraxella*, *Staphylococcus...*) (BOURBIGOT *et al.*, 1984 ; LECHEVALLIER *et al.*, 1987 ; PAYMENT *et al.* ; 1988) et parfois par l'apparition de coliformes (*Klebsiella*, *Escherichia coli*, *Enterobacter...*) (GOSHKO *et al.*, 1983 ; GELDREICH et RICE, 1987 ; EDBERG et SMITH, 1989 ; LECHEVALLIER, 1990 ; CAMPER *et al.*, 1991b). Dans le cas de la flore aérobie mésophile banale, il est aujourd'hui établi que dans la plupart des cas, la dégradation de la qualité bactériologique de l'eau résulte du décrochement de bactéries du biofilm établi à la surface des canalisations ou sur des matières en suspension (VAN DER WENDE *et al.*, 1989). L'accumulation de micro-organismes dans ce biofilm est gouvernée par des processus de dépôt de bactéries en suspension dans l'eau, de métabolisme et de détachement des bactéries fixées sous l'action des forces de friction de l'eau (BRYERS, 1987 ; DONLAN et PIPES, 1988 ; HAUDIDIER *et al.*, 1988 ; MATHIEU *et al.*, 1992 ; BLOCK *et al.*, 1993). L'isolement sporadique de coliformes en période chaude et en l'absence de tout épisode décelable de contamination (défaut de traitement, post-contamination) laisse supposer que ces germes sont capables de survivre dans les réseaux de distribution et de se multiplier au sein du biofilm (LECHEVALLIER *et al.*, 1987 ; LECHEVALLIER, 1990). Les observations de coliformes sont en effet généralement associées à des fortes valeurs de germes appartenant à la flore aérobie mésophile (germes revivifiables sur gélose) et à l'absence ou à de faibles valeurs de désinfectants résiduels tels

que le chlore. L'apparition des coliformes serait aussi liée à la température de l'eau distribuée (supérieure à 15 °C), sa teneur en matière organique biodégradable et les précipitations affectant la qualité de l'eau brute avant traitement (LECHEVALLIER *et al.*, 1990, 1991 ; CAMPER *et al.*, 1991a). Cependant il est très difficile de prédire de manière simple et avec précision, à partir de modèles de régression linéaire simple ou multiple, ces épisodes d'apparition des coliformes avec un ou plusieurs paramètres physico-chimiques ou bactériologiques (EDBERG et SMITH, 1989 ; LECHEVALLIER *et al.*, 1990). Ce travail a donc été réalisé afin de mieux comprendre et prévoir les épisodes d'apparition de coliformes le long des réseaux de distribution.

Notre étude avait deux buts :

- sélectionner, pour un ensemble de paramètres d'appréciation de la qualité de l'eau (un paramètre bactériologique : dénombrements microscopiques en épifluorescence) et trois paramètres physico-chimiques : la température (traduisant l'effet des saisons), le chlore résiduel (effet de la présence d'un toxique), et la teneur en carbone organique dissous biodégradable (influence de la matière organique), un seuil critique dont le dépassement était le plus fréquemment associé à l'observation des coliformes sur le réseau de distribution,

- élaborer, à partir des valeurs seuils ainsi déterminées et selon une démarche originale, un modèle prédictif du risque d'apparition des coliformes (nommé modèle AL.COL) sur différents sites du réseau de distribution afin d'adopter des mesures préventives adaptées.

Ce travail a comporté 2 phases distinctes (*tableau 1*). La phase préliminaire de l'étude a consisté à suivre en parallèle pendant 47 semaines (février 1991 – février 1992) l'apparition des coliformes, un autre paramètre de l'évolution de la qualité microbiologique de l'eau (dénombrements microscopiques en épifluorescence) et certains paramètres physico-chimiques (température, chlore résiduel et carbone organique dissous biodégradable) sur un réseau de distribution. Ce suivi a été réalisé sur l'eau en sortie d'usine de Méry sur Oise et sur 5 sites du réseau de distribution alimenté par cet ouvrage. Cette première phase a conduit à l'élaboration d'un premier modèle prédictif.

La seconde phase d'étude a porté sur la mise en application de ce modèle prédictif par le suivi de 2 réseaux de distribution pendant 21 semaines lors de la période chaude (avril – septembre 1992).

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Réseaux de distribution étudiés

La phase préliminaire de l'étude (février 1991 – février 1992) (*tableau 1*) a porté sur le contrôle de l'eau en sortie de l'usine de potabilisation de Méry sur Oise dont les caractéristiques ont été précédemment décrites (VENTRESQUE et

BABLON, 1989) et sur 5 points du réseau de distribution (Réseau 1) alimenté par cet ouvrage (fig. 1) :

– le site P1 est situé à 4 km de l'usine de traitement. Le point de prélèvement est localisé sur une canalisation principale (diamètre de 1 m). Le temps de séjour de l'eau dans le réseau à ce point a pu être estimé à quelques heures,

– le point de prélèvement P2 est situé à 17 km de l'usine, à l'extrémité du réseau, sur une canalisation de faible diamètre (0,2 m). Pour ce site, le temps de séjour de l'eau est de 1-2 jours,

– le site R1 est un réservoir (12 000 m³) situé à 3,5 km de l'usine (temps de séjour de l'eau de quelques heures). L'eau est ensuite répartie dans deux autres réservoirs (R2 : 700 m³, R3 : 5 000 m³) situés respectivement à 7 et à 9 km de l'ouvrage de traitement. Pour ces 2 sites, le temps de séjour de l'eau dans le réseau est d'environ 1 jour.

Tableau 1 Récapitulatif des expérimentations réalisées lors des deux phases d'études.

Table 1 Summary of experiments during the two stages of the study.

| Réseau étudié | Première phase d'étude (février 1991 – février 1992) | | Seconde phase d'étude (avril – septembre 1992) | |
|---------------------------------|---|----------|---|----------|
| | Réseau 1 | Réseau 2 | Réseau 1 | Réseau 2 |
| Nombre de semaines d'études | 47 | 21 | 21 | 21 |
| Nombre de points de prélèvement | 5 | 7 | 7 | 10 |

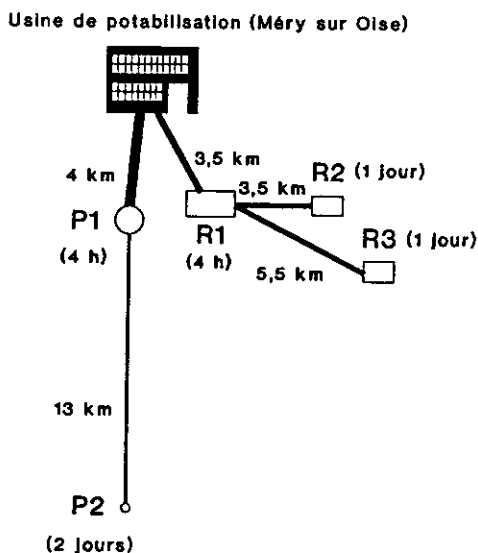


Figure 1 Représentation schématique des 5 sites du réseau de distribution 1. (Phase d'étude : février 1991 – février 1992).

Schematic map of studied sites for distribution system 1. (Stage of study : February 1991 – February 1992).

Les paramètres bactériologiques (dénombrement microscopique en épifluorescence, dénombrement des coliformes) et physico-chimiques (température, résiduel de chlore, Carbone Organique Dissous Biodégradable) ont été contrôlés dans l'eau en sortie d'usine et sur les 5 sites chaque semaine ($n = 47$) du mois de février 1991 à février 1992. Afin de respecter le temps de résidence de l'eau, l'échantillonnage a été réalisé avec un décalage de 4 heures par rapport à l'usine de traitement pour les sites P1 et R1, 1 jour pour les réservoirs R2 et R3, et 2 jours pour le site P2.

Les échantillons d'eaux destinés aux analyses bactériologiques ont été collectés dans des flacons stériles de 500 ml contenant 10 mg de thiosulfate de sodium. Les dénombrements bactériens par microscopie en épifluorescence ont été réalisés à partir d'une prise d'échantillon de 50 ml fixée par du formaldéhyde (concentration finale 2 %) et stockée à 4 °C jusqu'à l'analyse. Le prélèvement des échantillons destinés à la mesure du carbone organique dissous biodégradable a été effectué dans des flacons en verre brun de 500 ml traités à 550 °C pendant quatre heures pour éviter toute contamination carbonée des échantillons.

Les mêmes paramètres bactériologiques et physico-chimiques ont été contrôlés lors de la deuxième phase d'étude (*tableau 1*). Deux réseaux de distribution de la région parisienne desservis par les usines de Méry sur Oise (réseau 1), et de Neuilly sur Marne (réseau 2) ont été contrôlés chaque semaine pendant 21 semaines (avril – septembre 1992). Le suivi a porté sur 7 sites sur le réseau 1, et 10 sites sur le réseau 2. Ces sites étaient répartis sur l'ensemble de chaque réseau de distribution et alimentés exclusivement par chacune des usines de potabilisation.

Paramètres bactériologiques

Dénombrement microscopique en épifluorescence (EPI)

Chaque échantillon d'eau (3-10 ml) a été filtré au travers d'une membrane en polycarbonate noire (Millipore, porosité = 0,2 μm , diamètre = 25 mm). Les bactéries retenues sur la membrane ont été colorées pendant 10 min. avec 2 ml d'une solution d'orangé d'acridine à 30 $\mu\text{g/ml}$ (Merk ref. 1333). Les dénombrements ont été réalisés par observation de 20 champs microscopiques (microscope Leitz, dialux 20, grossissement 630x) sous excitation UV (Orsam, HBO 50W). Les résultats sont exprimés en bactéries par ml (Bact. /ml)

Dénombrement des coliformes

Les coliformes ont été dénombrés selon la méthode AFNOR NFT 90 414 par filtration sur membrane de porosité 0,45 μm (Sartorius, nitrate de cellulose, diamètre = 50 mm). Les membranes ont été incubées sur milieu TTC et au tergitol 7 (Inst. Pasteur, ref. 64457), à 37 °C pendant 48 h (coliformes totaux) et à 44 °C pendant 24 h (coliformes thermotolérants). Tous les coliformes présumés apparaissant à 37 °C ont été confirmés par le test oxydase. Les résultats sont exprimés en Unités Formant Colonie (UFC)/100 ml.

Mesure du carbone organique dissous biodégradable (CODB) et calcul de la consommation de CODB entre l'usine de traitement et un site de prélèvement

Le CODB a été mesuré au laboratoire par incubation des échantillons d'eau avec un inoculum de bactéries fixées sur du sable selon la méthode décrite par JORET et LEVI (1986). La consommation de CODB enregistrée entre l'usine de traitement et chaque site de prélèvement (CODB_{cons.}) a été obtenue par différence entre la valeur de CODB enregistrée dans l'eau refoulée par l'usine de traitement et celle mesurée sur chacun de ces sites.

Paramètres physico-chimiques

– La température de l'eau (°C) a été mesurée en continu à la sortie de l'usine de traitement et manuellement sur chaque site de prélèvement.

– Le résiduel de chlore a été analysé au moment du prélèvement par la méthode à la diéthyl - paraphénylène - diamine (DPD) (RODIER, 1984). Lors de la première phase d'étude, seul le résiduel de chlore total (RCT) a été mesuré. Au cours de la deuxième phase d'étude, les résiduels de chlore libre (RCL) et total ont été contrôlés.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats ont été présentés en trois parties. La première a été consacrée au détail de l'élaboration du modèle de risque d'apparition des coliformes sur le réseau 1 réalisée lors de la première phase d'étude (février 1991 – février 1992). La représentation du nombre de coliformes apparus sur l'ensemble des sites contrôlés en fonction des différents paramètres étudiés a permis de définir une valeur seuil pour laquelle la fréquence d'apparition des coliformes était élevée lorsque ce seuil critique était dépassé. Le modèle de risque d'apparition des coliformes sur un site a ensuite été élaboré. Son principe repose sur le fait que la combinaison de valeurs seuils dépassées simultanément (pour les 4 paramètres) est associée à des fréquences plus fortes d'observation des coliformes ; trois niveaux de risque d'apparition des coliformes ont alors été définis. Dans la seconde partie du travail, le modèle a été mis en application sur deux réseaux de distribution (avril – septembre 1992) : le réseau 1 (qui a fait l'objet de l'élaboration du modèle précédemment décrit) et le réseau 2 après calage des différentes valeurs seuils pour ce dernier. Dans la troisième partie, nous avons défini un modèle de risque moyen d'apparition des coliformes sur l'ensemble des sites du réseau. Il a été basé sur le calcul de la moyenne des dépassements de valeurs seuils enregistrés sur les différents sites pour une semaine donnée.

**Élaboration du modèle « alerte coliformes » (AL COL) :
détermination du risque d'apparition des coliformes sur un site
donné (première phase d'étude : février 1991 – février 1992)**

Les différents paramètres de qualité de l'eau ont été contrôlés chaque semaine pendant un an dans l'eau en sortie d'usine de traitement. A titre d'information, les caractéristiques moyennes de l'eau produite sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 Caractéristiques moyennes de l'eau produite en sortie d'usine de traitement de Méry sur Oise (n=50).
(Phase d'étude : février 1991 – février 1992).

Table 2 Mean characteristics of Méry sur Oise treatment plant effluent (n=50).
(Stage of study : February 1991 – February 1992).

| | Moyenne (σ) | Minimum | Maximum |
|---|----------------------|---------|---------|
| COD (mg/l) | 2,55 (0,35) | 1,99 | 3,66 |
| CODB (mg/l) | 0,86 (0,25) | 0,37 | 1,34 |
| Résiduel de chlore total (mg/l) | 0,42 (0,04) | 0,32 | 0,55 |
| Turbidité (NTU) | 0,16 (0,04) | 0,10 | 0,25 |
| Dénombrement des bactéries par microscopie en épifluorescence ($\times 10^4$ Bact./ml) | 5,3 (2,4) | 1,5 | 13 |
| Dénombrement des germes cultivables sur milieu R2A (incubé 11 j. à 20 °C) (UFC/ml) | 5 (13) | 0 | 70 |
| Dénombrement des coliformes totaux (UFC/100 ml) | 0 | 0 | 0 |

Sur les figures 2, 3, 4 et 5 ont été reportés les nombres de coliformes (coliformes totaux) isolés sur les différents points de prélèvement en fonction de la température, de la valeur des dénombrements bactériens par microscopie en épifluorescence, de la consommation de CODB, et de la concentration en résiduel de chlore total enregistrée sur les sites. L'analyse des résultats démontre qu'il n'y a pas de relation directe (de type linéaire) entre le nombre de coliformes apparus et les valeurs enregistrées pour chaque paramètre étudié. Cependant il existe pour chacun de ces paramètres une valeur dite seuil dont le dépassement correspond à l'observation très fréquente de coliformes, et qui peut être déterminée graphiquement. Les exemples présentés sur les figures 2, 3, 4 et 5 démontrent que :

– 76 % des cas d'apparition de coliformes sont associés à une température de l'eau supérieure ou égale à 15 °C (fig. 2), seuil de température relevé antérieurement par d'autres auteurs (CAMPER *et al.*, 1991a ; LECHEVALLIER *et al.*, 1991),

– tous ces épisodes de présence de coliformes sont enregistrés lorsque le logarithme des dénombrements de la flore bactérienne en suspension par microscopie en épifluorescence (logEPI) atteint ou dépasse une valeur seuil de 5,2 (fig. 3),

– 82 % des cas d'apparition des coliformes sont associés à une consommation de CODB sur le réseau supérieure à 0,15 mg/l (fig. 4).

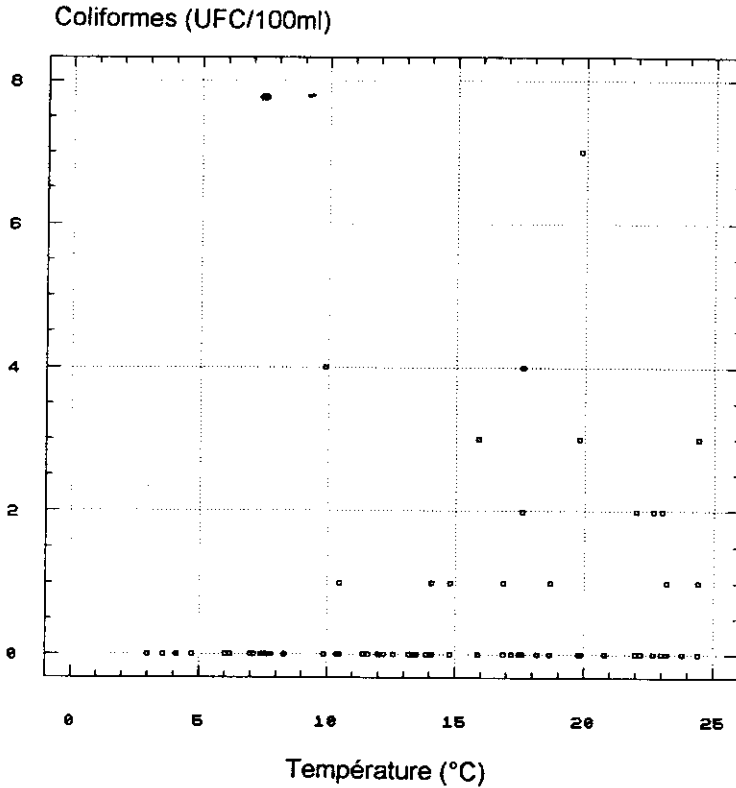


Figure 2 Nombre de coliformes observés en fonction de la température de l'eau sur l'ensemble des sites du réseau 1. (Phase d'étude : février 1991 – février 1992).

Relationship between water temperature and coliform occurrences in distribution system 1.

(Stage of study : February 1991 – February 1992).

Divers auteurs ont remarqué que la teneur en matière organique biodégradable était un facteur déterminant dans le phénomène de recroissance bactérienne (LECHEVALLIER *et al.*, 1991 ; MATHIEU *et al.*, 1992 ; SERVAIS *et al.*, 1992 ; VAN DER KOOIJ, 1992). A titre d'exemple, VAN DER KOOIJ (1992) relie les concentrations de carbone organique facilement assimilable (COA) en sortie d'usine et les dénombrements bactériens dans différents réseaux de distribution. Il a été montré que la consommation de CODB le long d'un réseau de distribution est en relation avec des dénombrements bactériens importants

et une absence de désinfectant (PREVOST *et al.*, 1991 ; CAPELLIER *et al.*, 1992 ; MATHIEU *et al.*, 1992 ; SERVAIS *et al.*, 1992). Selon MATHIEU *et al.* (1992), en l'absence de désinfectant résiduel, une consommation de CODB de 0,10 mg/l conduit à une accumulation de $7,5 \times 10^5$ Bact. /ml dans le biofilm et de 4×10^4 Bact. /ml dans l'eau.

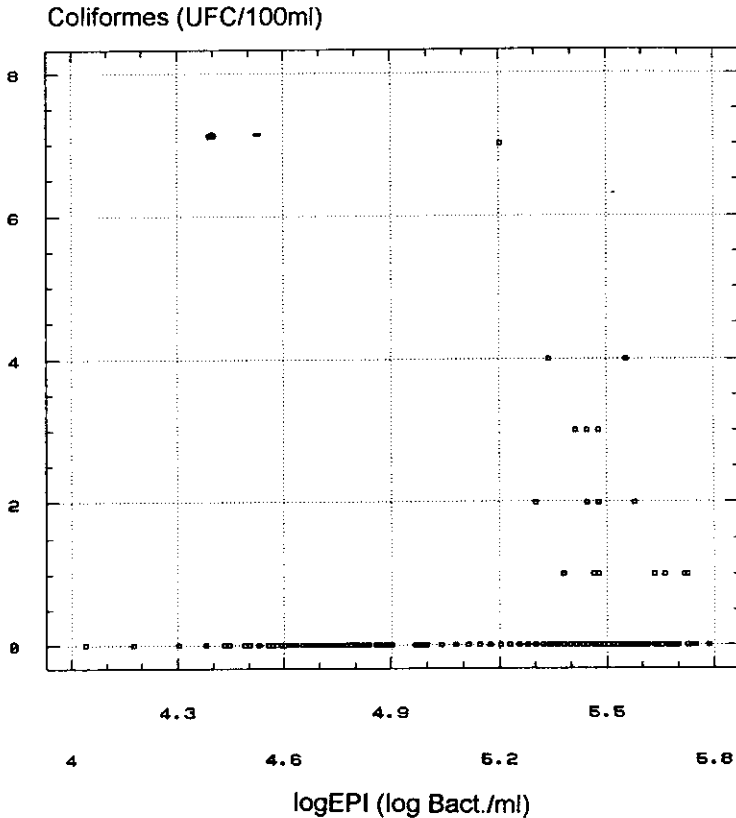


Figure 3 Nombre de coliformes observés en fonction des dénombrements bactériens en épifluorescence (logEPI) sur l'ensemble des sites du réseau 1.
(Phase d'étude : février 1991 – février 1992).

Relationship between epifluorescent counts and coliform occurrences in distribution system 1.

(Stage of study : February 1991 - February 1992).

– Tous les cas de coliformes sont observés sur les sites où la concentration de chlore résiduel total est inférieure à 0,10 mg/l (*fig. 5*).

Nous avons cherché à élaborer un modèle prédictif d'apparition des coliformes simple basé sur le dépassement simultané de valeurs seuils (déterminées graphiquement) pour ces quatre paramètres. En conséquence, l'élaboration du modèle a été obtenue par combinaison des quatre critères de risques suivants : la température avec une valeur seuil de 15 °C, le résiduel de chlore total avec une concentration seuil de 0,10 mg/l, la consommation de

CODB avec une concentration seuil de 0,15 mg/l et l'état de salissure bactériologique de l'eau (logEPI) avec une valeur seuil de 5,2. Nous avons reporté dans le tableau 3, pour chacun des sites, le nombre de semaines où 0, 1, 2, 3 ou 4 valeurs seuils ont été dépassées simultanément ainsi que le nombre de cas d'apparition de coliformes correspondant. Pour l'ensemble des sites étudiés, le nombre total d'observations de coliformes était de 17. Soixante seize pour cent de ces cas (13/17) correspondaient à des sites dont les 4 valeurs seuils étaient dépassées simultanément. Aucun coliforme n'a été isolé sur les sites proches de l'usine (P1 et R1) qui ne présentaient, dans la plupart des cas, que 0, 1 ou 2 critères positifs. Sur les points de prélèvements R2 et R3 situés respectivement à 7 et 9 km de l'ouvrage de traitement, 2, 3 ou 4 valeurs seuils ont été souvent dépassées simultanément. Sur chacun de ces deux sites, des coliformes ont été isolés dans 5 cas pendant l'année d'étude. Le site P2, qui est le plus éloigné de l'usine de traitement (17 km), présentait la plupart du temps, 3 ou 4 critères positifs, et des coliformes ont été observés 7 fois durant l'année.

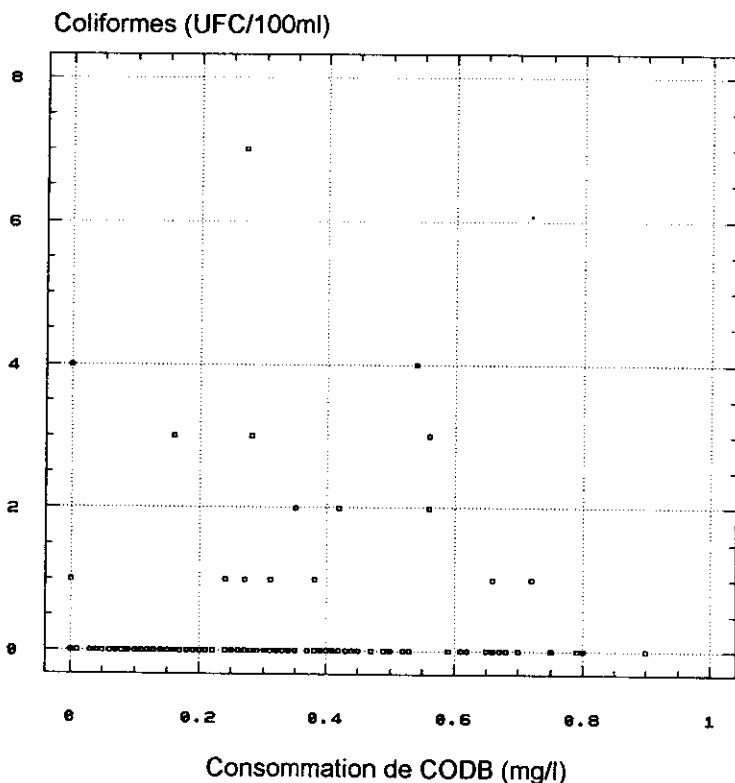


Figure 4 Nombre de coliformes observés en fonction de la consommation de CODB enregistrée sur l'ensemble des sites du réseau 1. (Phase d'étude : février 1991 – février 1992).

Relationship between BDOC consumption and coliform occurrences in distribution system 1.

(Stage of study : February 1991 – February 1992).

Tableau 3 Risque évalué (nombre de critères positifs) et apparition des coliformes sur les sites du réseau de distribution 1.
n : nombre de semaines où il y a isolement de coliformes sur le site.
N : nombre de semaines avec *x* critères positifs sur le site.
 (Phase d'étude : février 1991 – février 1992).

Table 3 *Evaluated risk (positive criteria) and coliform occurrences at different sites of distribution system 1.*
n : number of weeks with coliform observations.
N : number of weeks with *x* positive criterions.
 (Stage of study : February 1991 – February 1992).

| Nombre de critères positifs | Ratio n/N Sites | | | | |
|-----------------------------|-----------------|------|------|------|------|
| | P1 | R1 | R2 | R3 | P2 |
| 4 | 0/0 | 0/7 | 4/10 | 4/13 | 5/20 |
| 3 | 0/0 | 0/10 | 1/15 | 0/17 | 1/17 |
| 2 | 0/9 | 0/9 | 0/11 | 1/11 | 1/9 |
| 1 | 0/18 | 0/10 | 0/8 | 0/5 | 0/1 |
| 0 | 0/20 | 0/11 | 0/3 | 0/1 | 0/0 |

La figure 6 montre l'apparition des coliformes et l'évaluation du risque (nombre de critères positifs observés simultanément) au cours du temps sur les sites R2, R3 et P2. Il est intéressant de noter que pour chaque site, un risque élevé (trois ou quatre critères positifs) a été presque systématiquement observé au moins une semaine avant l'apparition des coliformes, ce qui confère un caractère prédictif au modèle établi. Cette observation est valable dans 100 % des cas pour le point de prélèvement R2, 80 % des cas pour le point R3 et 86 % des cas pour le point P2. De même, sur ces sites, un risque de 4 critères positifs a précédé les apparitions de coliformes dans 60 à 70 % des cas.

Le modèle a été simplifié et 3 niveaux de risque ont été définis. Le tableau 4 montre que l'augmentation de dépassements simultanés des valeurs seuils permet de définir les trois niveaux de risque d'exposition du site suivants :

- le dépassement de 4 valeurs seuils conduit à une fréquence d'observer des coliformes de 26 %. Le site est considéré « exposé » à l'apparition des coliformes,

- quand 2 ou 3 valeurs seuil sont dépassées, la fréquence d'isoler des coliformes est faible ($f = 4\%$) et le site est considéré comme « faiblement exposé »,

- lorsqu'aucune ou une seule valeur seuil est dépassée, aucun coliforme n'étant isolé, le site est considéré « sans risque ». Ce cas de figure correspond à des points de prélèvement où la présence de chlore ou (et) une température faible limitent l'activité biologique en amont (faible consommation du CODB, décrochement limité de bactéries du biofilm vers la phase eau).

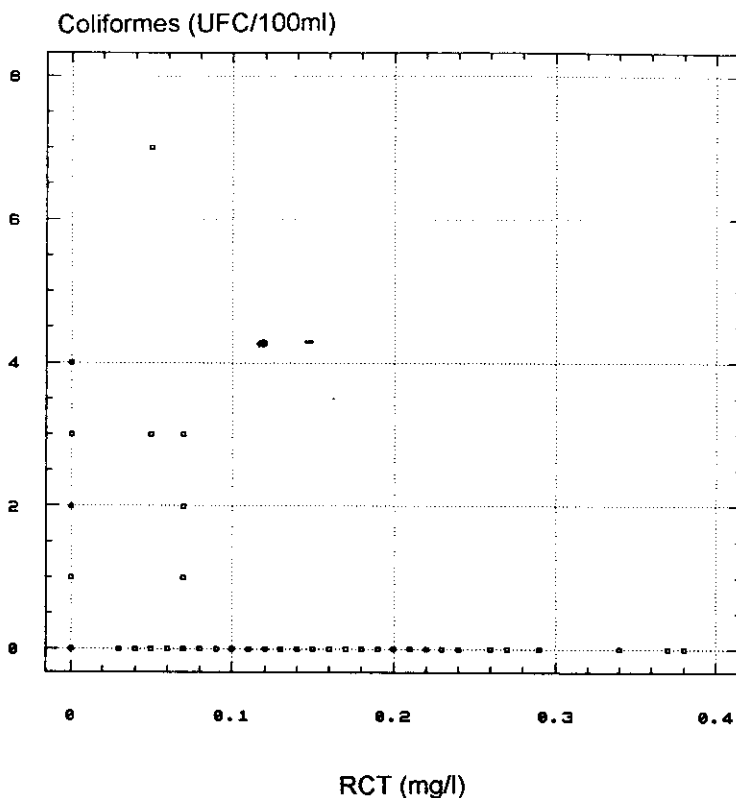


Figure 5 Nombre de coliformes observés en fonction de la concentration en résiduel de chlore total (RCT) sur l'ensemble des sites du réseau 1. (Phase d'étude : février 1991 – février 1992).

*Relationship between total residual chlorine and coliform occurrences in distribution system 1.
(Stage of study : February 1991 – February 1992).*

Tableau 4 Risque d'apparition des coliformes sur un site (réseau de distribution 1). (Phase d'étude : février 1991 – février 1992).

Table 4 Risk of coliform occurrences at a site (distribution system 1). (Stage of study : February 1991 – February 1992).

| Nombre de critères positifs | Nombre de semaines avec x critères positifs | Nombre d'observations des coliformes | Fréquence | Risque |
|-----------------------------|---|--------------------------------------|-----------|------------------------|
| 4 | 50 | 13 | 0,26 | Site exposé |
| 3-2 | 108 | 4 | 0,04 | Site faiblement exposé |
| 1-0 | 77 | 0 | 0 | Site sans risque |

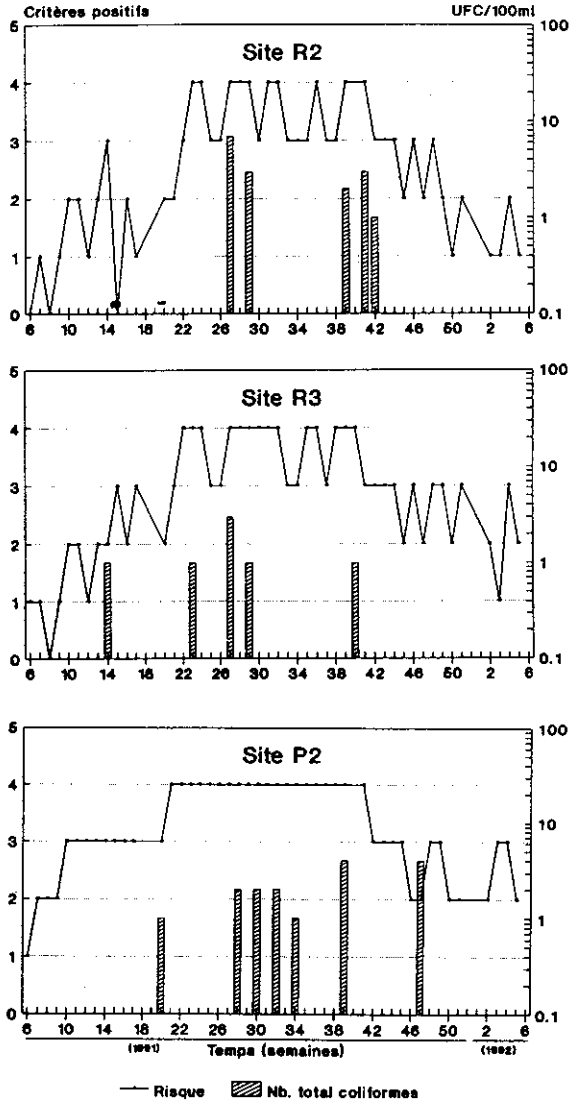


Figure 6 Risque d'apparition des coliformes (évalué par le nombre de critères positifs) et nombre de coliformes observés sur les sites R2, R3 et P2. (Phase d'étude : février 1991 – février 1992).

Risk of coliform occurrences (number of positive criteria) and observed coliforms at sites R2, R3 and P2. (Stage of study : February 1991 – February 1992).

Application du modèle AL COL lors du suivi de deux réseaux de distribution (seconde phase d'étude : avril – septembre 1992)

Risque d'apparition des coliformes sur un site donné

Le modèle AL COL a été appliqué lors d'une étude complémentaire réalisée sur 2 réseaux alimentés par les ouvrages traitant les eaux de rivière de l'Oise (réseau 1) et de la Marne (réseau 2). Le nombre de sites étudiés était de 7 pour le réseau 1, et 10 pour le réseau 2. Cette étude a été réalisée sur une période de 21 semaines. Nous avons vérifié la validité des valeurs seuils associées à l'apparition des coliformes sur les différents sites pour les paramètres température, résiduel de chlore libre, consommation de CODB et logarithme des dénombrements en épifluorescence (tableau 5). Pour le réseau 1, tous les cas de coliformes ont été associés à une température de l'eau supérieure à 15 °C, une valeur de dénombrements bactériens (logEPI) supérieure à 5,2 ou à un résiduel de chlore libre inférieur à 0,10 mg/l. Quarante trois pour cent des cas de coliformes ont été associés à une consommation de CODB supérieure à 0,15 mg/l. De même sur le réseau 2, 84 à 89 % des cas de coliformes ont été observés pour des valeurs seuils de 15 °C (température), de 5 (logEPI), de 0,10 mg/l (consommation de CODB) et de 0,10 mg/l (résiduel de chlore libre). Il est intéressant de souligner que ces valeurs seuils sont identiques ou du même ordre de grandeur que celles déterminées lors de la première phase d'étude (température : 15 °C, logEPI : 5,2 (réseau 1) et 5 (réseau 2), consommation de CODB : 0,15 mg/l (réseau 1) et 0,10 mg/l (réseau 2), résiduel de chlore : 0,10 mg/l).

Tableau 5 Seuils de risque et fréquences (f) d'apparition des coliformes sur les sites des réseaux de distribution 1 et 2.

$f = (\text{Nb de cas de coliformes lorsque le critère est positif}) / (\text{Nb total de cas de coliformes})$.

(Phase d'étude : avril – septembre 1992).

Table 5 Risk thresholds and frequencies (f) of coliform occurrences for distribution systems 1 and 2.

$f = (\text{Nb of cases of coliform occurrences and positive criterion}) / (\text{total cases of coliform occurrences})$.

(Stage of study : April – September 1992).

| | Réseau 1 | | Réseau 2 | |
|-------------------------------------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | Seuil de risque | f | Seuil de risque | f |
| Température (°C) | > 15 | 12/12 | 15 | 16/19 |
| LogEPI (log Bact./ml) | > 5,2 | 12/12 | 5 | 17/19 |
| CODB _{cons.} (mg/l) | > 0,15 | 10/12 | 0,10 | 17/19 |
| Chlore _{res.} libre (mg/l) | < 0,10 | 12/12 | 0,10 | 16/19 |

Selon la même démarche que lors de la première phase d'étude, le caractère prédictif du modèle élaboré a été vérifié. Un risque combinant trois ou quatre critères positifs a été observé au moins une semaine avant l'apparition des coliformes dans 92 % des cas sur les points de prélèvement

du réseau 1, et dans 67 % des cas pour les points de prélèvement du réseau 2 (résultats non présentés).

Le tableau 6 montre les différentes fréquences d'apparition des coliformes correspondant aux trois niveaux de risque d'exposition des sites. Pour les 7 sites étudiés sur le réseau 1 pendant 21 semaines, 12 cas de coliformes ont été enregistrés. Neuf cas sont apparus sur des sites évalués « exposés » et 3 sur des sites « faiblement exposés ». De même, pour les 10 sites contrôlés sur le réseau 2, 19 cas de coliformes ont été observés, dont 12 sur des sites « exposés », 6 sur des sites « faiblement exposés » et 1 sur un site « sans risque ». La fréquence d'apparition des coliformes sur un site considéré comme « exposé » a été de 64 % sur le réseau 1 et 57 % sur le réseau 2. Cette fréquence n'a été que de 3 % (réseau 1) et 6 % (réseau 2) quand le site était jugé « faiblement exposé » et de 0 % (réseau 1) et 1 % (réseau 2) pour les sites qualifiés « sans risque ». Sur ces deux réseaux confondus, la fréquence d'apparition des coliformes a donc été de 60 % pour des sites évalués exposés, de 5 % pour des sites évalués faiblement exposés et de 1 % pour des sites considérés sans risque.

Tableau 6 Risque d'apparition des coliformes sur un site donné sur les réseaux 1 et 2.
(Phase d'étude : avril – septembre 1992).

Table 6 Risk of coliform occurrences at sites in distribution systems 1 and 2.
(Stage of study : April – September 1992).

| Nombre de critères positifs | Sites réseau 1 | | | Sites réseau 2 | | | Risque |
|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|------------------------|
| | Semaines avec x critères positifs | Nb d'observations de coliformes | Fréquence | Semaines avec x critères positifs | Nb d'observations de coliformes | Fréquence | |
| 4 | 14 | 9 | 0,64 | 21 | 12 | 0,57 | Site exposé |
| 3-2 | 87 | 3 | 0,03 | 95 | 6 | 0,06 | Site faiblement exposé |
| 1-0 | 22 | 0 | 0 | 76 | 1 | 0,01 | Site sans risque |

Maîtrise de la qualité bactériologique de l'eau (cas du réseau 2)

Ces résultats démontrent donc que le modèle AL COL permet d'évaluer le niveau d'exposition de différents sites d'un réseau à l'apparition des coliformes et de prédire les sites particulièrement exposés à l'apparition de ces germes. Il peut donc s'avérer un outil précieux pour adopter des mesures préventives ou correctives afin d'éviter ces épisodes. Tout réseau dont certains sites sont considérés comme « exposés » (4 critères positifs) devrait faire l'objet de mesures particulières (pour réduire ces risques) afin d'éviter l'apparition des coliformes les semaines suivant ces évaluations de risque

élevé. Dans la mesure où la température et les valeurs de CODB en sortie d'ouvrage de traitement sont généralement difficilement maîtrisables, l'augmentation du résiduel de chlore reste la solution de choix pour limiter l'apparition des coliformes.

Durant cette étude et pour le réseau 2, nous avons établi que les dénombrements bactériens en épifluorescence observés une semaine donnée ($\log EPI_{(t)}$) étaient fonction des dénombrements en épifluorescence enregistrés la semaine précédente ($\log EPI_{(t-1)}$) et de la valeur de chlore résiduel libre maintenue sur le site (semaine t) ($RCL_{\text{réseau}}$).

Pour le réseau 2, la formule est donnée par une régression linéaire multiple :

$$\log EPI_{(t)} = 0,73 \log EPI_{(t-1)} - 0,34 RCL_{\text{réseau}} + 1,41 \quad r^2 = 0,77 \quad n = 210$$

La figure 7 représente la relation entre les valeurs prédites par cette relation et les valeurs réellement observées. Il est donc possible de maîtriser le niveau de qualité bactérienne de l'eau en modulant les quantités de chlore introduites dans le réseau. Cette approche permet ainsi de calculer les valeurs de chlore résiduel libre à maintenir sur un site pour réduire le degré de salissure bactérienne d'un niveau observé à un niveau souhaité, dans un délai d'une semaine. Ainsi la diminution du logarithme des dénombrements bactériens ($\log EPI$) de 5 à 4,9 sur un site peut être obtenue par le maintien d'un résiduel de chlore libre de 0,47 mg/l.

Élaboration du modèle de risque moyen d'apparition des coliformes sur l'ensemble des sites

Pour une semaine donnée, nous avons associé le risque moyen d'apparition des coliformes sur l'ensemble des points de prélèvement à la moyenne des critères positifs enregistrés sur l'ensemble de ces points

Pour les deux réseaux de distribution étudiés (réseau 1 : février 1991 – février 1992, avril – septembre 1992 ; réseau 2 : avril – septembre 1992), le nombre de semaines (n) où des coliformes ont été isolés sur chacun des deux réseaux et le nombre de semaines (N) où le risque moyen d'apparition des coliformes sur l'ensemble des sites avait été évalué à un certain niveau, ont été reportés dans le tableau 7. La fréquence d'observation des coliformes a augmenté d'autant plus que la moyenne des critères positifs pour l'ensemble des sites était élevée. En conséquence, quatre niveaux de risques moyens d'apparition des coliformes sur l'ensemble des sites ont été établis (tableau 7) :

- le risque a été considéré « maximum » lorsque la moyenne des critères positifs sur l'ensemble des sites était supérieure ou égale à 3,
- le risque a été « critique » pour une moyenne des critères positifs comprise entre 2 et 3,
- le risque a été évalué « non négligeable » quand le nombre moyen de critères positifs était compris entre 1 et 2,
- le risque a été considéré "minimum" pour un nombre de critères positifs moyen sur l'ensemble des sites inférieur à 1.

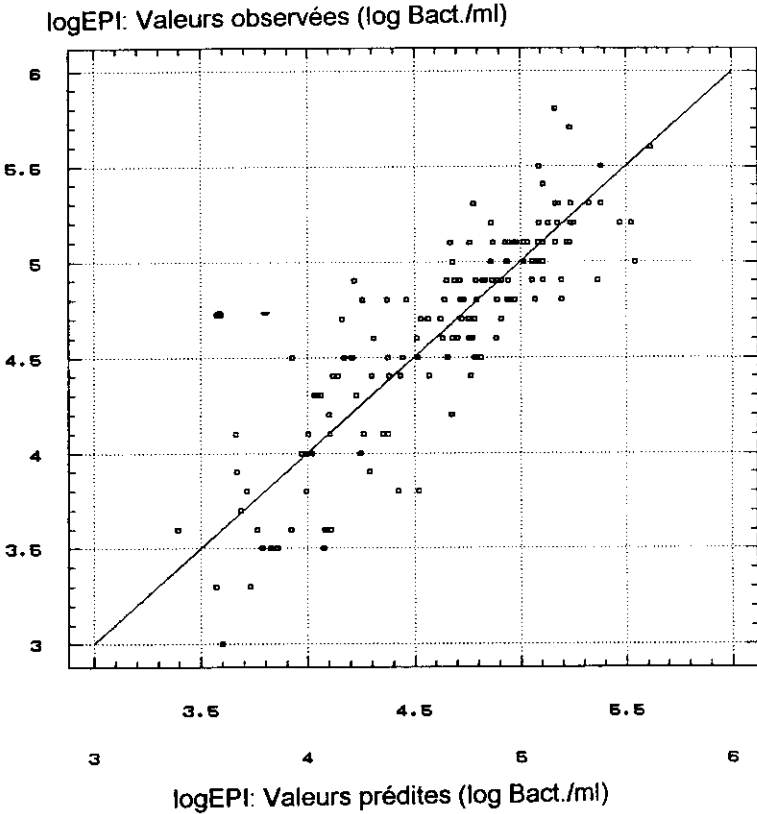


Figure 7 Relation entre le logarithme des dénombrements bactériens en épifluorescence observés ($\log EPI_{(t)}$) et prédits par un modèle de régression linéaire multiple incluant le logarithme des dénombrements en épifluorescence de la semaine précédente ($\log EPI_{(t-1)}$) et le résiduel de chlore libre ($RCL_{réseau}$). (Phase d'étude : avril – septembre 1992).

Relationship between epifluorescent counts ($\log EPI_{(t)}$) observed and predicted with a multiple linear regression model including epifluorescent counts one week earlier ($\log EPI_{(t-1)}$) and residual chlorine ($RCL_{réseau}$). (Stage of study : April – September 1992).

Au total, 82 % des cas de coliformes (23 cas sur 28) ont été observés pour des risques moyens évalués « maximum » et « critique ». L'évolution simultanée au cours du temps des apparitions de coliformes sur le réseau et du risque moyen (fig. 8) met bien en évidence que la majorité des observations de ces germes a été enregistrée lorsque la moyenne des critères positifs sur les différents sites était supérieure à 2 (risques « maximum » ou « critique »). De plus, des niveaux de risque « maximum » ou « critique » ont été enregistrés au moins une semaine avant l'apparition des coliformes sur le réseau dans 84 % des cas.

L'ensemble des résultats (Tableau 7 et figure 8) montre que des risques moyens d'apparition des coliformes sur l'ensemble des sites évalués « maximum » ou « critique » doivent faire l'objet de mesures de désinfection afin de limiter l'apparition de ces germes dans le réseau.

Tableau 7 Risque moyen d'apparition des coliformes sur l'ensemble des sites pour des réseaux de distribution 1 (février 1991 – février 1992 ; avril – septembre 1992) et 2 (avril – septembre 1992).

n : nombre de semaines où il y a isolement de coliformes sur le réseau.

N : nombre de semaines avec une moyenne de *x* critères positifs sur les différents sites.

Table 7 Mean risk of coliform occurrences over all sites for distribution systems 1 (February 1991– February 1992 ; April – September 1992) and 2 (April – September 1992).

n : number of weeks with coliform observations on the distribution network.

N : number of weeks with a mean of *x* positive criteria at the different sites.

| Moyenne des critères positifs | Ratio n/N | | | Risque moyen |
|-------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------|
| | Réseau 1 | Réseau 1 | Réseau 2 | |
| | (fév. 1991-fév. 1992) | (avril-septembre 1992) | (avril-septembre 1992) | |
| [3-4] | 8/14 | 1/3 | 2/2 | Maximum |
| [2-3[| 3/13 | 4/4 | 5/8 | Critique |
| [1-2[| 2/17 | 0/5 | 3/11 | Non négligeable |
| [0-1[| 0/3 | 0/0 | 0/0 | Minimum |

CONCLUSIONS

Cette étude a permis de mieux comprendre et de prévoir les apparitions de coliformes dans les réseaux de distribution.

La première phase de travail, basée sur le contrôle hebdomadaire pendant 47 semaines de paramètres bactériologiques (dénombrement des bactéries en épifluorescence, dénombrement des coliformes) et physico-chimiques (température, résiduel de chlore, CODB) sur l'eau en sortie d'une usine de potabilisation et sur 5 sites d'un réseau de distribution a permis d'établir une relation entre la fréquence d'apparition des coliformes sur un site de prélèvement et le dépassement de seuils critiques pour ces 4 paramètres :

- la température avec une valeur seuil de 15 °C,
- la consommation de CODB avec une valeur seuil de 0,15 mg/l,

- le niveau de salissure bactériologique évalué par dénombrement microscopique en épifluorescence (logEPI) avec un seuil de 5,2,
- le résiduel de chlore avec une valeur seuil de 0,10 mg/l.

Le nombre de dépassements simultanés de ces seuils critiques a permis de déterminer 3 niveaux de risques (site « sans risque », « faiblement exposé », « exposé ») selon le nombre de dépassements des valeurs seuils pour ces 4 paramètres et en relation avec une fréquence croissante d'apparition des coliformes sur les sites du réseau.

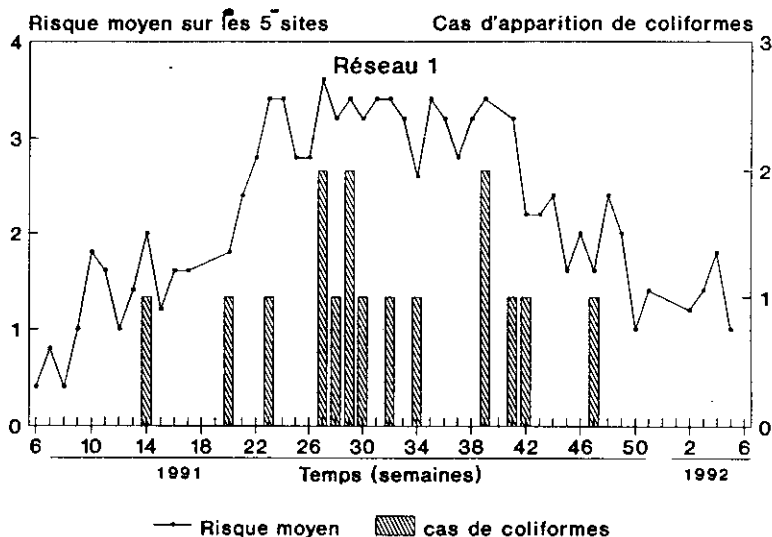


Figure 8 Risque moyen d'apparition des coliformes sur l'ensemble des sites (moyenne des critères positifs) et nombre de cas d'apparition des coliformes sur le réseau 1. (Phase d'étude : février 1991 - février 1992).

Mean risk of coliform occurrences over all sites (mean number of positive criteria) and coliform occurrences for distribution system 1. (Stage of study : February 1991 - February 1992).

Durant la seconde phase d'étude, ce modèle a été mis en application sur deux réseaux. Les valeurs seuils d'apparition des coliformes obtenues sur ces 2 réseaux ont été identiques ou du même ordre de grandeur que celles observées lors de la première phase d'étude. La majorité des cas de coliformes a été observée sur des sites évalués « exposés » (76 % des cas sur le réseau 1 lors de la première phase d'étude, 75 % des cas sur le réseau 1 et 63 % des cas sur le réseau 2 lors de la seconde phase d'étude). Les risques évalués sur un site ont été généralement élevés les semaines qui précédaient l'apparition des coliformes sur ce site. Cette observation a montré le caractère prédictif du modèle AL COL.

Il a été aussi possible de définir quatre niveaux de risque moyen d'apparition des coliformes sur l'ensemble des sites (correspondant à la moyenne des

dépassements de seuils critiques enregistrés sur les différents sites). Ces quatre risques (minimum, non négligeable, critique et maximum) ont été en relation avec des fréquences croissantes d'apparition des coliformes sur le réseau.

Le modèle AL COL peut donc s'avérer un outil efficace dans la maîtrise de la qualité bactériologique des réseaux de distribution. En effet, tout réseau présentant des sites considérés « exposés » ou un risque moyen d'apparition des coliformes sur l'ensemble des sites évalué « maximum » ou « critique » devrait faire l'objet de mesures immédiates (chloration) afin de réduire ces risques et éviter l'apparition des coliformes.

Par ailleurs, il a été possible, à partir d'une régression linéaire multiple, de définir un niveau de chlore à maintenir pendant une semaine afin de maîtriser le niveau de salissure bactériologique et l'apparition des coliformes sur un site du réseau.

Le modèle AL COL, reposant sur des paramètres dont la détermination s'avère facile à mettre en œuvre, sera d'une grande aide au contrôle et à l'amélioration de la qualité des eaux de distribution.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur Jean-Claude BLOCK (Faculté de Pharmacie de Nancy) pour ses précieux commentaires.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR NF 90-414. Essais des eaux – Recherche et dénombrement des coliformes et des coliformes thermotolérants. Méthode générale par filtration sur membrane. Oct. 1985. AFNOR, Paris.
- ALLEN M.J., TAYLOR R.H., GELDREICH E. E., 1980. The occurrence of microorganisms in water main encrustations. *J. Am. Wat. Wks. Ass.*, 72, 614-625.
- BLOCK J.C., HAUDIDIER K., PAQUIN J.L., MIAZGA J., LEVI Y., 1993. Biofilm accumulation in drinking water distribution systems. *Biofouling*, 6, 333-343.
- BOURBIGOT M.M., DODIN A., LERITIER R., 1984. La flore bactérienne dans un réseau de distribution. *Wat. Res.*, 18, 585-591.
- BOUWER E.J., CROWE P. B., 1988. Biological processes in drinking water treatment. *J. Am. Wat. Works. Ass.*, 80, 82-92.
- BRYERS J.D., 1987. Biologically active surfaces : processes governing the formation and persistence of biofilm. *Biotechnol. Progress*, 3, 57-68.
- CAMPER A.K., GOLDSTEIN B., SZEGO S., PEYTON B., DRURY W., MUELLER R., ZELVER N., CHARACKLIS W. G., 1991a.

- Ecophysiologie des biofilms microbiens dans les réseaux de distribution d'eau. *T.S.M. l'Eau*, 9, 428.
- CAMPER A.K., MC FETERS G.A., CHARACKLIS W.G., JONES W.L., 1991b. Growth kinetics of coliform bacteria under conditions relevant to drinking water distribution systems. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 2233-2239.
- CAPELLIER M., PICOCHÉ C., NOVAC S., DEGUIN A., 1992. Devenir du CODB dans le réseau de distribution : étude de deux cas. *Sci. Eau*, 5, 51-67.
- COALLIER J., LAFRANCE P., DUCHESNE D., LAVOIE J., 1989. La recroissance bactérienne dans les réseaux de distribution d'eau potable. *Sci. Tech. Eau*, 22, 63-72.
- DONLAN R.M., PIPES W.O., 1988. Selected drinking water characteristics and microbial population density. *J. Am. Wat. Works. Ass.*, 80, 70-76.
- EDBERG S.C., SMITH D.B., 1989. Absence of association between total heterotrophic and total coliform bacteria from a public water supply. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 380-384.
- GELDREICH E.E., RICE E. W., 1987. Occurrence, significance and detection of *Klebsiella* in water systems. *J. Am. Wat. Works. Ass.*, 79, 74-80.
- GOSHKO M.A., PIPES W.O., CHRISTIAN R.R., 1983. Coliforms occurrence and chlorine residual in small water distribution systems. *J. Am. Wat. Works Ass.*, 75, 371-374.
- HAUDIDIER K., PAQUIN J.L., FRANCAIS T., HARTEMANN P., GRAPIN G., COLIN F., JOURDAIN M.J., BLOCK J.C., CHERON J., PASCAL O., LEVI Y., MIAZGA J., 1988. Biofilm growth in drinking water network : a preliminary industrial pilot plant experiment. *Water Sci. Technol.*, 20, 109-115.
- JORET J.C., LEVI Y., 1986. Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique. *Trib. Cebedeau*, 39, 3-9.
- LECHEVALLIER M.W., 1990. Coliform regrowth in drinking water : a review. *J. Am. Wat. Works Ass.*, 82, 74-86.
- LECHEVALLIER M.W., BABCOCK T.M., LEE R.G., 1987. Examination and characterization of distribution system biofilms. *Appl. Environ. Microbiol.*, 53, 2714-2724.
- LECHEVALLIER M.W., OLSON B.H., MC FETERS G.A. editors, 1990. Assessing and controlling bacterial regrowth in distribution systems. AWWARF, Denver, COL.
- LECHEVALLIER M.W., SHULZ W., LEE R. G., 1991. Bacterial nutrients in drinking water. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 857-862.
- MATHIEU L., PAQUIN J.L., BLOCK J.C., RANDON G., MAILLARD J., REASONER D., 1992. Paramètres contrôlant la prolifération des bactéries dans les réseaux de distribution. *Sci. Eau*, 5, 91-112.
- PAYMENT P., GAMACHE F., PAQUETTE G., 1988. Microbiological and virological analysis of water from two water filtration plants and their distribution systems. *Can. J. Microbiol.*, 34, 1304-1309.
- PREVOST M., DESJARDINS R., DUCHESNE D., COALLIER J., 1991. L'effet de la demande en chlore et de l'enlèvement du carbone organique dissous biodégradable (CODB) sur la recroissance bactérienne. *T.S.M. l'Eau*, 9, 446.
- RODIER J., 1984. L'analyse de l'eau. (Eaux naturelles - Eaux résiduaires - Eaux de mer). 7th ed. ; DUNOD ed., Paris.
- SERVAIS P., BILLEN G., LAURENT P., LEVI Y., RANDON G., 1992. Etude de la dynamique du CODB et des bactéries dans un réseau de distribution de la banlieue Nord de Paris. *Sci. Eau*, 5, 69-89.
- VAN DER KOOIJ D., 1992. Assimilable organic carbon as an indicator of bacterial regrowth. *J. Am. Wat. Works. Ass.*, 84, 57-65.
- VAN DER WENDE E., CHARACKLIS W.G., SMITH D. B., 1989. Biofilm and bacterial drinking water quality. *Water Res.*, 23, 1313-1322.
- VENTRESQUE C., BABLON G., 1989. Ozone, a mean of stimulating activated carbon reactors. Proc. 9th Ozone World Congress IOA, New York.