

# Formation et évolution de quelques cétoacides et aldéhydes dans les usines de traitement d'eau potable comportant une étape d'ozonation

Occurrence and behaviour of some ketoacids and aldehydes during drinking water treatment processes including an ozonation step

C. JAMMES, C. HOCHEREAU et A. BRUCHET<sup>1</sup>

Reçu le 15 juin 1994, accepté le 1<sup>er</sup> février 1995\*.

## SUMMARY

New regulations are being considered by the U.S. Environmental Protection Agency concerning a variety of disinfection by-products formed during chlorination and ozonation (halonitriles, halo ketones, haloacids, low molecular weight aldehydes...) and many surveys are underway to assess the presence of such products in drinking waters. This renewed interest for disinfection by-products (DBPs) arises from their suspected carcinogenic or mutagenic properties. In addition to possible long term health effects, specific disinfection by-products may also induce immediate water quality deterioration due to their objectionable organoleptic properties. Biodegradable DBP's also probably contribute a substantial proportion of the biodegradable dissolved organic carbon (BDOC).

As far as oxidation disinfection practices in France are concerned, the use of ozone is frequent. Also, most major French treatment plants include an activated carbon filtration process which is likely to remove some of the DBPs as well as some of their precursors. This paper summarizes the results obtained along various treatment plants in the Paris area, concerning three major families of DBPs considered for regulation : the DBPs investigated include 30 aldehydes and ketones, chloroacetic acids and 3 ketoacids. The aldehydes and ketones were measured by GC-ECD or GC-MS after derivatization with PFBHA ; the chloroacetic acids were measured using a microextraction method with methyltertiobutylether followed by diazomethane methylation and GC-ECD or GC-MS ; the six plants investigated in the Paris area treat surface water from the river Seine upstream of Paris (Morsang, Vigneux, Orly, Ivry) or ground water which is artificially recharged with Seine river water downstream of Paris (Le

1. CIRSEE, Lyonnaise des Eaux, 38 rue Président Wilson, F 78230 LE PECQ.

\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 2 mai 1996.

\*\* Communication présentée au Colloque International du GRUTTEE « Les sous-produits de traitement et d'épuration des eaux » les 29 et 30 septembre 1994 à Poitiers.

Pecq, Aubergenville). The Alençon plant which is located outside the Paris area treats raw water from the Sarthe river plus ground water from various wells. All the treatment lines studied include an ozonation step which is followed at some plants (Morsang, Ivry, Vigneux, Le Pecq-Minor) by a granular activated carbon (GAC) filtration. The treatment line investigated at Vigneux used an ozone/hydrogen peroxide combination as an oxidation step. Three of these treatment lines (Morsang, Le Pecq-Minor, Alençon) comprise a prechlorination step ; the other plants only use chlorination as a final disinfection step.

The study compares the total concentration of aldehydes detected before and after ozonation as well as after GAC filtration. Approximately half of this total is usually due to formaldehyde while acetaldehyde, glyoxal and methylglyoxal represent most of the remainder. These concentrations which initially range from 1 to 25 µg/l show a drastic increase after ozonation. Depending on the water DOC and ozonation conditions, the total level of aldehydes is multiplied by a factor of 2 to 4. The final chlorine disinfection step used at all these plants does not significantly influence the total concentration of the aldehydes, therefore the level of these DBPs at the outlet of the plants is mainly determined by the ozonation or ozone/GAC filtration steps.

The three aldo and ketoacids analysed were glyoxylic acid, pyruvic acid and ketomalonic acid. They were detected in ozonated water with total concentrations which range from 65 to 80 µg/l. Glyoxylic acid alone, represents half of these quantities.

Chloroacetic acids were not detected at the outlet of the plants which are supplied by ground water (Le Pecq-Minor, Aubergenville) and which apply a low chlorine dose (0.1 - 0.2 ppm) as a final disinfection step. Although the Morsang treatment line investigated applies a low prechlorination dose ( $\leq 1$  ppm) in addition to the low postchlorination dose, no haloacids were detected at the outlet, which is in agreement with the low levels of trihalomethanes usually detected at this plant. The absence of haloacids at the outlet of this plant can be attributed to the efficiency of the ozone/GAC combination as well as to the low prechlorination dose applied. Haloacids were only detected at the outlet of the Orly, Ivry and Alençon plants which apply a rather high chlorine dose during the final disinfection step (between 0.8 and 2.2 ppm) in order to maintain a residual in the distribution system. Typical levels of haloacids are found between 10 and 35 µg/l, mainly under the form of dichloro and trichloroacetic acid.

To summarize, the levels of the specific DBPs investigated remain well below their individual WHO recommendations (respectively 50, 100 and 900 µg/l for dichloroacetic acid, trichloroacetic acid and formaldehyde). Unless more drastic national regulations are implemented, the interest in the fate of these DBP's mainly lies in their possible secondary effects such as enhancement of bacterial regrowth in distribution systems or degradation of drinking water organoleptic properties.

*Key-words* : disinfection by-products, ozonation, aldehydes, biodegradability, haloacetic acids, ketoacids.

## RÉSUMÉ

Les étapes de désinfection de l'eau, telles que l'ozonation et la chloration, génèrent des sous-produits d'oxydation de nature variée. Ces composés sont soupçonnés d'être toxiques à plus ou moins long terme. Certains d'entre eux sont, de plus, facilement biodégradables et favorisent donc une reviviscence bactérienne dans le réseau de distribution. Enfin, à cause de leurs caractéristiques organoleptiques, ils peuvent conduire à la détérioration de la qualité sensorielle de

l'eau distribuée. La recherche de plusieurs sous-produits d'oxydation dans l'eau potable a pu être effectuée grâce à de nouvelles techniques d'analyse quantitative par chromatographie en phase gazeuse : il s'agit des aldéhydes et des cétones de faible poids moléculaire, des acides haloacétiques et de certains céto-acides. Ces composés ont été recherchés dans des usines comportant une étape d'ozonation. L'influence de ce traitement sur la formation des aldéhydes et des céto-acides est démontrée dans cette étude. L'ozonation multiplie la concentration totale d'aldéhydes par un facteur variant de 2 à 4 suivant les usines et les trois céto-acides recherchés ont été trouvés en quantités importantes dans des eaux ozonées. La filtration sur charbon, lorsqu'elle existe, s'avère efficace pour l'élimination de ces composés. Les trois acides chloroacétiques sont présents dans des eaux chlorées, en sortie d'usines appliquant des taux de chloration assez importants. Enfin, l'évolution de ces sous-produits d'oxydation tout au long d'un réseau de distribution a pu être expliquée par leur biodégradabilité.

*Mots clés : sous-produits d'oxydation, ozonation, aldéhydes, biodégradabilité, acides haloacétiques, céto-acides.*

## INTRODUCTION

Les différents traitements de potabilisation de l'eau conduisent inévitablement à la formation de composés indésirables pouvant paradoxalement dégrader la qualité de l'eau distribuée. Les étapes d'oxydation de la matrice organique de l'eau, telles que l'ozonation ou la chloration génèrent des sous-produits d'oxydation, composés organiques de faible poids moléculaire, par fragmentation de molécules de plus haut poids moléculaire tels que les acides humiques et fulviques ; les mécanismes sont complexes : l'ozone agit par réaction directe sur les liaisons insaturées et les cycles aromatiques. De plus, la décomposition de l'ozone produit des radicaux  $\text{OH}^\circ$  peu sélectifs qui agissent en un plus grand nombre de liaisons (DORE, 1989). Les composés générés sont des composés carbonylés ; plusieurs d'entre eux, tels que les aldéhydes et les cétones de faible poids moléculaires, certains cétoacides et des acides haloacétiques ont été recherchés dans l'eau potable. Ces composés polaires présentent en effet des risques pour la santé du consommateur : des composés carbonylés comme le glyoxal ou l'acide glyoxylique sont connus pour leurs propriétés mutagènes et le formaldéhyde est, à la fois, mutagène et cancérigène (SCHEUPEIN, 1985). Pour ces raisons, l'Agence de Protection de l'Environnement aux Etats-Unis (USEPA) prévoit la possibilité de mettre en place des normes sur certains sous-produits de désinfection et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), publie par ailleurs des recommandations pour les composés ayant fait l'objet d'études toxicologiques adéquates.

Il semble, d'autre part, que ces composés constituent une part non négligeable du carbone organique biodégradable dissous : il a déjà, en effet, été constaté qu'un traitement biologique favorisait l'élimination des aldéhydes (MILTNER *et al.* 1990, HUCK *et al.* 1990) et LEVI *et al.* (1993) ont montré que

l'acétaldéhyde et le méthylglyoxal, testés suivant la méthode de WERNER *et al.* (1986), représentaient un potentiel nutritionnel non négligeable pour les bactéries. Ces composés carbonylés biodégradables peuvent donc favoriser une reviviscence bactérienne dans le réseau de distribution.

Enfin, ces sous-produits d'oxydation peuvent conduire à la détérioration de la qualité sensorielle de l'eau, à cause de leurs caractéristiques organoleptiques : les aldéhydes aliphatiques de faible poids moléculaire ont, dans l'eau, de faibles seuils d'odeur de l'ordre du  $\mu\text{g/l}$  et ils sont responsables de l'odeur fruitée caractéristique qui apparaît souvent après l'ozonation ou de goûts proches de celui du chlore ainsi que le décrivent HRUDREY *et al.* (1988).

Tous ces facteurs expliquent le regain d'intérêt pour ces composés et la raison pour laquelle l'étude suivante a été effectuée.

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

**1. Analyse des aldéhydes :** les composés carbonylés, aldéhydes et cétones, ont été analysés suivant la méthode initialement décrite par YAMADA *et al.* (1989) puis optimisée par SCLIMENTI *et al.* (1990). Il s'agit d'une dérivation en phase aqueuse par l'O - (2, 3, 4, 5, 6 - pentafluorobenzyl) hydroxylamine (PFBHA) qui réagit avec la liaison carbonyle pour former l'oxime correspondant, suivie d'une extraction à l'hexane et d'une séparation en chromatographie gazeuse avec détection en capture d'électrons (CG/ECD).

La procédure analytique est décrite sur la figure 1 : 20 ml d'échantillon réagissent avec 10 mg de PFBHA pendant 1 h 45 min à 45 °C puis 15 min à température ambiante. L'échantillon est ensuite acidifié avec 0,5 ml d'acide sulfurique concentré puis extrait par 4 ml d'hexane contenant 0,4  $\mu\text{g}$  d'un étalon (dibromopropane) pour contrôler les injections du passeur d'échantillon. La quantité relativement importante d'acide sulfurique ajoutée permet de supprimer la deuxième extraction préconisée par SCLIMENTI *et al.* (1990) et fournit des chromatogrammes sans interférences. L'extrait est ensuite séché par du sulfate de sodium anhydre et analysé en CG/ECD suivant les conditions de la figure 1. La confirmation de la nature de l'aldéhyde, lorsqu'elle est nécessaire, est effectuée en spectrométrie de masse (CG/SM). La quantification est effectuée à l'aide d'une droite d'étalonnage propre à chaque série d'analyse. Les flacons de prélèvement des échantillons doivent contenir du chlorure d'ammonium pour transformer le chlore libre des eaux chlorées en chloramines et stopper ainsi une éventuelle réaction du chlore avec les aldéhydes et du chlorure mercurique pour empêcher une possible dégradation bactérienne des produits carbonylés à analyser. L'eau utilisée pour la solution PFBHA et pour les « blancs » est l'eau Baker Instra Analysed (réf. catalogue 4219) dont la teneur en formaldéhyde ne dépasse habituellement pas 0,5  $\mu\text{g/l}$ .

Grâce à cette méthode d'analyse, une trentaine d'aldéhydes et de cétones ont été recherchés : les dix aldéhydes monoaliphatiques de  $C_1$  à  $C_{10}$  et deux

dialdéhydes, le glyoxal et le méthylglyoxal, des aldéhydes tels que l'isobutyraldéhyde, l'isovaléraldéhyde, le 2-méthylbutanal ou le phénylacétaldéhyde en tant que sous-produits de la chloration d'acides aminés (BRUCHET *et al.* 1992) et des cétones et des aldéhydes oléfiniques, tels que les trans, trans, 2-4-heptadiénal ou décadiénal ou le trans 2 cis 6 nonadiénal qui sont des produits de décomposition des algues et peuvent être générateurs de problèmes de goût.

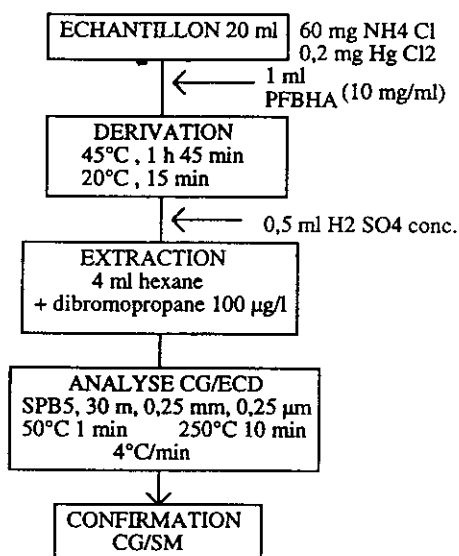
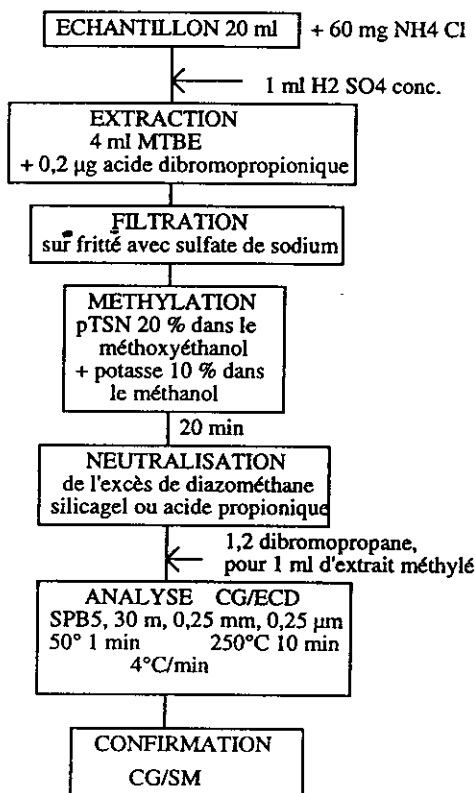


Figure 1 Procédure analytique pour le dosage des aldéhydes.

*Analytical scheme for the analysis of aldehydes.*

**2. Analyse des acides haloacétiques :** les acides haloacétiques ont été d'abord extraits avec le méthyltertiobutylether (MTBE) suivant la méthode développée par KRASNER *et al.* (1988) puis méthylés au diazométhane généré par la réaction du N-méthyl N-nitroso-p-toluènesulfonamide (p-TSN) avec la potasse, découverte par DE BOER *et al.* (1970). Cette technique de méthylation présente des avantages par sa sécurité d'utilisation : le pTSN réactif est toxique mais ne présente pas de risques d'explosion au contact d'une solution étherée.

La procédure est résumée sur la figure 2 : 20 ml d'échantillon sont acidifiés à pH = 0,5 avec 1 ml d'acide sulfurique concentré ; on ajoute ensuite pour l'extraction 4 ml de MTBE et 0,2 µg d'acide dibromopropionique qui sert de témoin pour la méthylation. Après agitation, la phase organique, lorsqu'elle se présente sous forme d'émulsion, est filtrée sur une colonne avec fritté et sulfate de sodium. L'appareil de méthylation est décrit sur la figure 3 : le diazométhane est fabriqué par la décomposition catalysée par une base du pTSN. 20 ml environ de pTSN dans le méthoxyéthanol (solution à 20 %) sont ajoutés lentement par l'ampoule A dans le réacteur B qui contient 50 ml d'une solution de potasse dans le méthanol (10 %) à 40 °C. Le mélange est agité



**Figure 2** Procédure d'analyse des acides haloacétiques.  
*Analytical scheme for the analysis of haloacetic acids.*

et le débit d'azote est réglé à 2 bulles par seconde dans le vial contenant l'extrait à méthyler. Quand le mélange réactif prend une forte coloration jaune, le diazométhane est généré et transféré par le courant d'azote dans le tube C jusqu'au vial de méthylation. La méthylation de l'extrait est complète quand la couleur jaune persiste dans le vial. On laisse ensuite le diazométhane agir pendant 20 minutes avant de le neutraliser avec quelques mg de silicagel ou quelques  $\mu\text{l}$  d'acide propionique ce qui correspond alors à la décoloration de l'extrait. On prélève ensuite dans le vial 1 ml de la solution méthylée et on ajoute  $0,1 \mu\text{g}$  de dibromopropane comme étalon interne. L'analyse de l'ester ainsi obtenu est effectuée en CG/ECD suivant les mêmes conditions opératoires que celles de l'analyse des aldéhydes. Les confirmations, quand elles sont nécessaires, se font en CG/SM.

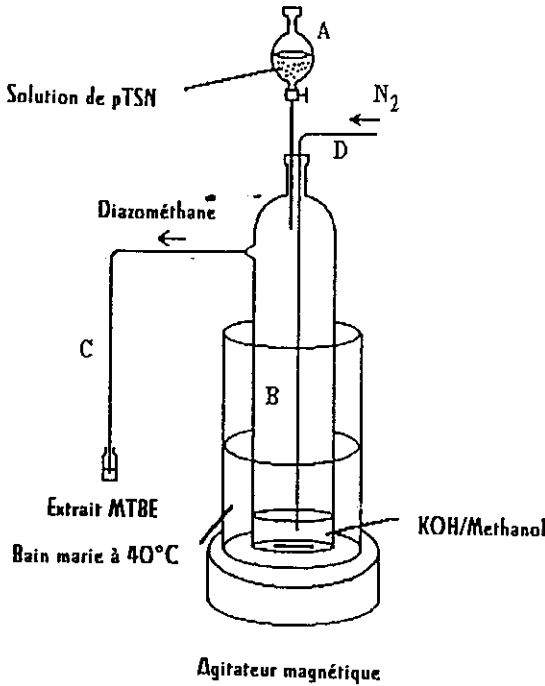
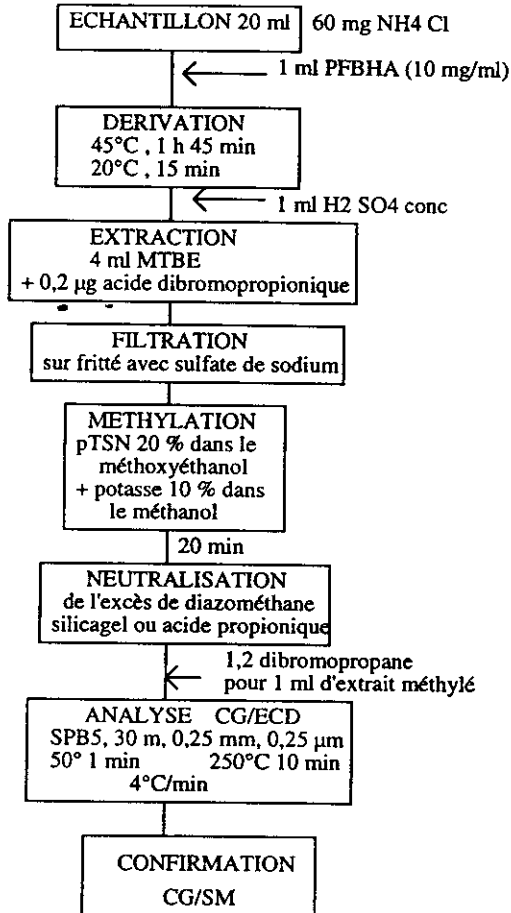


Figure 3 Appareil de méthylation.  
Methylation apparatus.

**3. Analyse des aldo et des céto-acides :** l'aldo-acide glyoxylique, et les céto-acides pyruvique et cétomalonique ont été analysés suivant la méthode décrite par XIE *et al.* (1992) ; elle combine les deux techniques précédemment utilisées pour les aldéhydes et les acides haloacétiques : elle comporte donc une double dérivation, au PFBHA puis au diazométhane, suivie d'une analyse en CG/ECD. La procédure utilisée est détaillée sur la figure 4 : deux différences sont à noter par rapport aux deux techniques précédentes : au lieu de faire l'extraction à l'hexane après la dérivation au PFBHA, on utilise le MTBE pour pouvoir méthyle et on n'ajoute pas de chlorure mercurique au moment du prélèvement car ce produit induit en chromatographie un pic parasite empêchant la quantification des acides glyoxylique et pyruvique ; il faut donc faire l'analyse le plus rapidement possible après prélèvement pour éviter une biodégradation des produits recherchés.



**Figure 4** Procédure d'analyse des aldo- et des céto-acides.  
*Analytical scheme for the analysis of aldo- and keto-acids.*

## RÉSULTATS

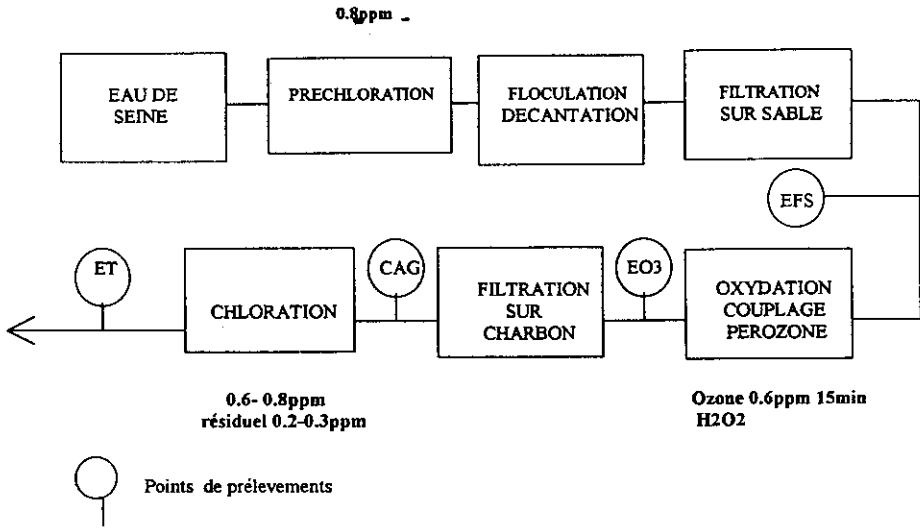
Le suivi des sous-produits d'oxydation a été effectué sur des usines situées en région parisienne :

Les usines de Morsang-sur-Seine, de Vigneux, d'Orly et d'Ivry traitent des eaux de surface : la Seine en amont de Paris, les usines du Pecq Minor et d'Aubergenville, en aval de Paris, traitent des eaux souterraines provenant de nappes phréatiques réalimentées artificiellement par de l'eau de Seine. Un suivi de quelques mois a aussi été effectué à l'usine d'Alençon et sur son réseau de distribution ; cette usine traite un mélange d'eau de la Sarthe et de plusieurs forages.

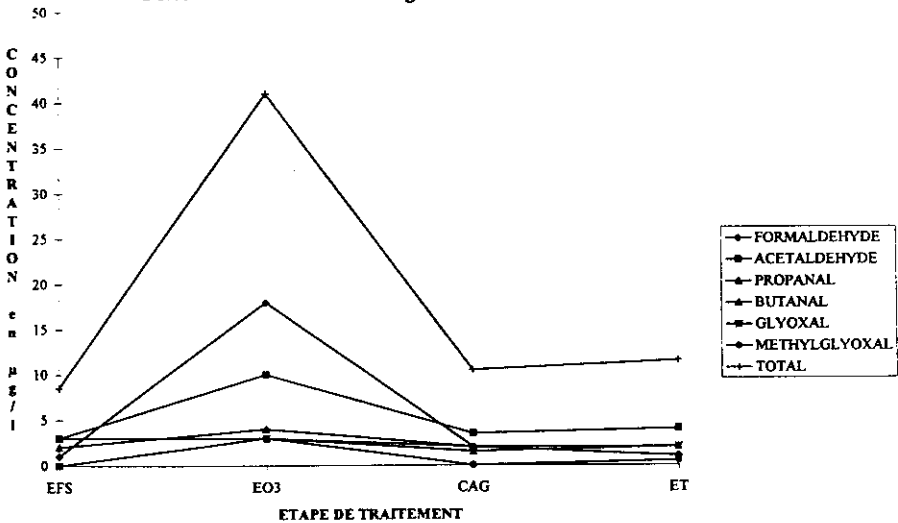


### 1. Usine de Morsang-sur-Seine

Le schéma de la filière de traitement n° 2 de Morsang est reporté sur la figure 5. Les aldéhydes ont été mesurés avant et après l'étape d'ozonation (EFS, EO3), après la filtration sur charbon actif en grains (CAG) et après la chloration finale (ET). Le COT mesuré de l'eau avant ozonation est de 2,3 mg/l. La dose d'ozone appliquée est de 0,6 mg/l pendant 15 minutes ; le traitement au peroxyde d'hydrogène n'était pas en service lors des prélèvements. La figure 6 montre l'évolution des aldéhydes identifiés : les principaux aldéhy-



**Figure 5** Schéma de la filière de traitement n° 2 de l'usine de Morsang sur Seine. *Schematic of the Morsang sur Seine Plant : Treatment line II.*



**Figure 6** Evolution des aldéhydes à l'usine de Morsang sur Seine. *Variation of aldehydes along the Morsang sur Seine treatment plant.*

des générés par l'étape d'ozonation sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le glyoxal et le méthylglyoxal. La concentration totale après ozonation dépasse les 40  $\mu\text{g/l}$  ; la filtration sur charbon permet de réduire de 75 % cette valeur (10,5  $\mu\text{g/l}$ ) ; l'étape de chloration n'apporte pas de changement significatif.

Les faibles taux de préchloration (0,8 mg/l) et de chloration finale (0,6 mg/l), ne conduisent pas à la formation d'acides chloroacétiques.

## 2. Usine d'Orly

Le schéma de l'usine d'Orly est indiqué sur la figure 7. L'analyse des aldéhydes et des cétones a été effectuée sur l'eau brute de Seine (EBS), après stockage (STOCK), après clarification (CLARIF), avant et après l'étape d'ozonation (EFS, EO<sub>3</sub>) et après la chloration finale (ET). Le COT de l'eau avant ozonation est de 2 mg/l et la dose d'ozone appliquée est de 2,8 mg/l pendant 17 minutes. La figure 8 montre l'évolution des aldéhydes identifiés : formaldéhyde, glyoxal et méthylglyoxal sont principalement formés par l'ozonation. La concentration totale obtenue après ozonation est de 25  $\mu\text{g/l}$  et la chloration finale n'apporte pas de changements significatifs quant à ces produits.

Le taux de chloration en désinfection finale est de 2,2 mg/l ; le chlore résiduel libre après 2 h est égal à 1 mg/l. Cette chloration génère 16,5  $\mu\text{g/l}$  d'acides chloroacétiques, avec respectivement 6,2 et 8  $\mu\text{g/l}$  pour les acides mono, di et trichloroacétiques.

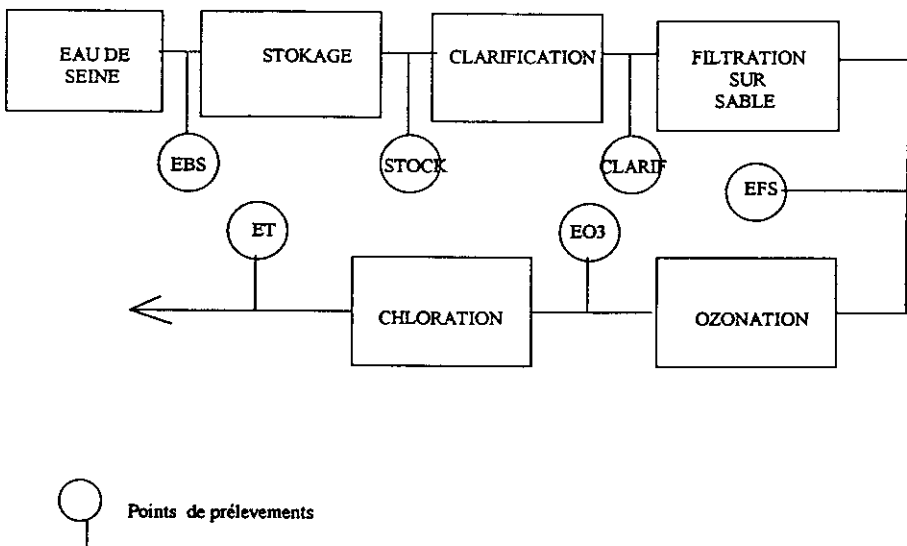


Figure 7 Schéma de l'usine d'Orly.  
Schematic of the Orly plant.

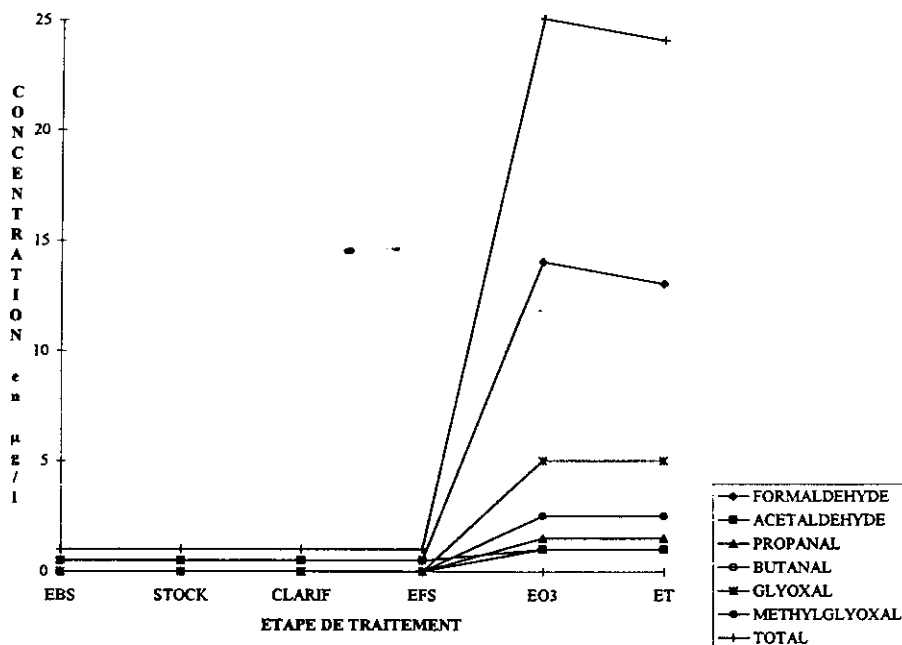


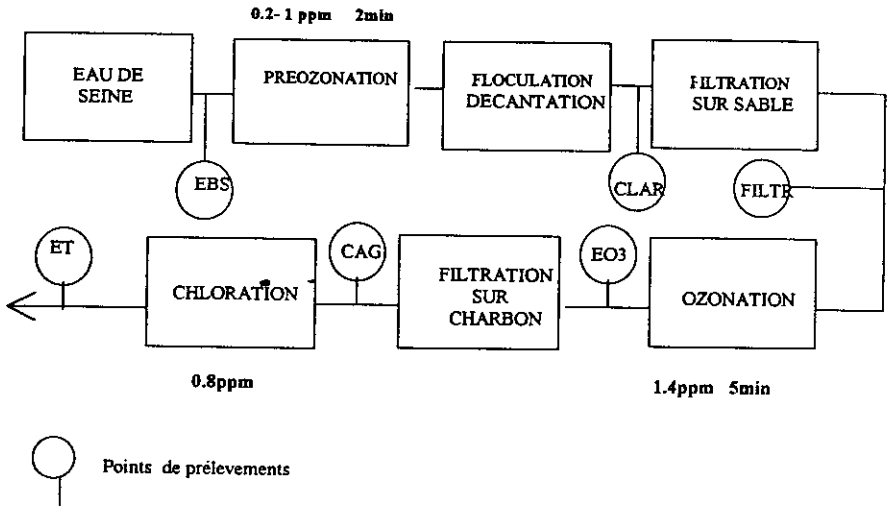
Figure 8 Evolution des aldéhydes à l'usine d'Orly.

*Variation of aldehydes along the treatment line at the Orly plant.*

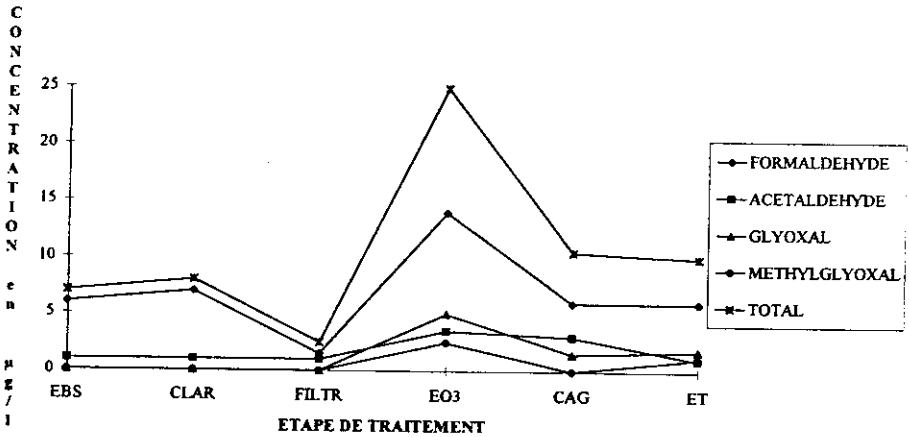
### 3. Usine d'Ivry

La filière de traitement d'Ivry est détaillée figure 9. L'analyse des aldéhydes a été effectuée sur l'eau brute de Seine (EBS), après clarification (CLARIF), avant et après ozonation, (FILTR,  $EO_3$ ) après la filtration sur charbon actif en grains (CAG) et enfin sur l'eau traitée (ET) par le chlore. Le COT de l'eau avant ozonation est de 2,8 mg/l et la dose d'ozone appliquée est égale à 1,44 mg/l pendant 5 minutes. On peut voir sur la figure 10 que les principaux aldéhydes générés par l'ozonation sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le glyoxal et le méthylglyoxal. La concentration totale après ozonation est de 25 µg/l et la filtration sur charbon la réduit à 10 µg/l ; la même quantité se retrouve dans l'eau chlorée. Les analyses aux différents points de prélèvements avant l'ozonation permettent de constater l'efficacité de la filtration biologique.

L'analyse des acides chloroacétiques a été effectuée sur l'eau chlorée à 0,8 mg/l deux heures après la chloration. On observe une concentration totale de 20 µg/l pour les acides chloroacétiques, respectivement 3,5, 6,5 et 10 µg/l pour le mono, le di et le trichloroacétique.



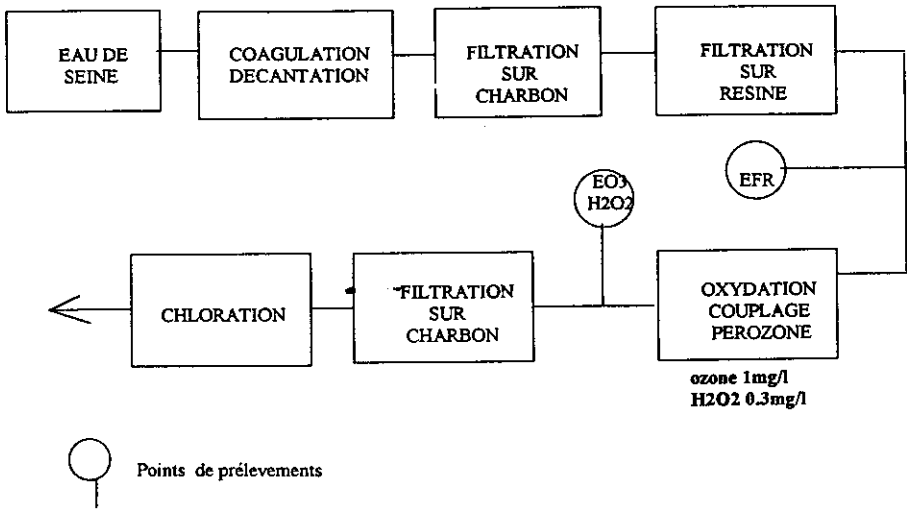
**Figure 9** Schéma de l'usine d'Ivry.  
*Schematic of the Ivry plant.*



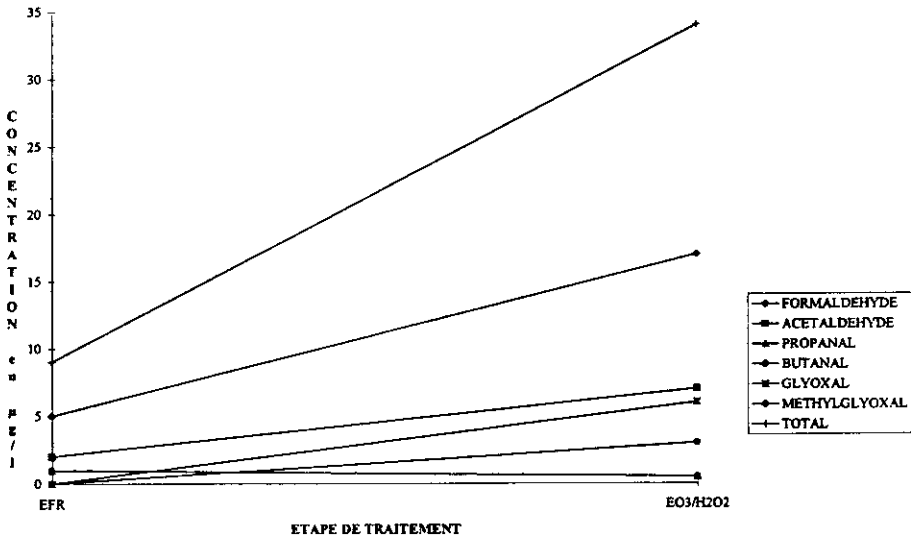
**Figure 10** Evolution des aldéhydes à l'usine d'Ivry.  
*Variation of aldehydes along the treatment line at the Ivry plant.*

#### 4. Pilote sur l'usine de Vigneux

Une analyse d'aldéhydes a été effectuée sur la chaîne III du pilote mis en place pour la réhabilitation de l'usine (schéma figure 11). Le COT de l'eau avant le traitement couplé ozone - peroxyde d'hydrogène est 1,4 mg/l. La figure 12 montre l'augmentation des aldéhydes due à ce type de traitement : 34 µg/l au total dont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le glyoxal et le méthylglyoxal.



**Figure 11** Schéma de la filière III du pilote à Vigneux.  
*Schematic of the Vigneux sur Seine pilot plant : line III.*



**Figure 12** Evolution des aldéhydes à l'usine de Vigneux.  
*Variation of aldehydes along the treatment line III at the Vigneux sur Seine plant.*

**5. Usine Le Pecq - Minor**

La figure 13 montre le schéma de l'usine Le Pecq Minor. Les prélèvements ont été effectués avant et après ozonation (EN, EO<sub>3</sub>) (le procédé au perozone n'étant pas en service), après filtration sur charbon (CAG) et après la désinfection

tion finale au chlore (ET). La dose d'ozone appliquée est égale à 0,7 mg/l pendant 2,5 minutes. On peut voir sur la figure 14 que l'étape d'ozonation génère du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du glyoxal et du méthylglyoxal en quantité totale égale à 20 µg/l. La filtration sur charbon diminue la quantité de formaldéhyde et fait disparaître le glyoxal et le méthylglyoxal ; on retrouve ainsi, après filtration, une concentration totale de 8,5 µg/l, voisine de celle de l'eau avant ozonation (9 µg/l) ; l'étape de chloration ne modifie pas cette valeur.

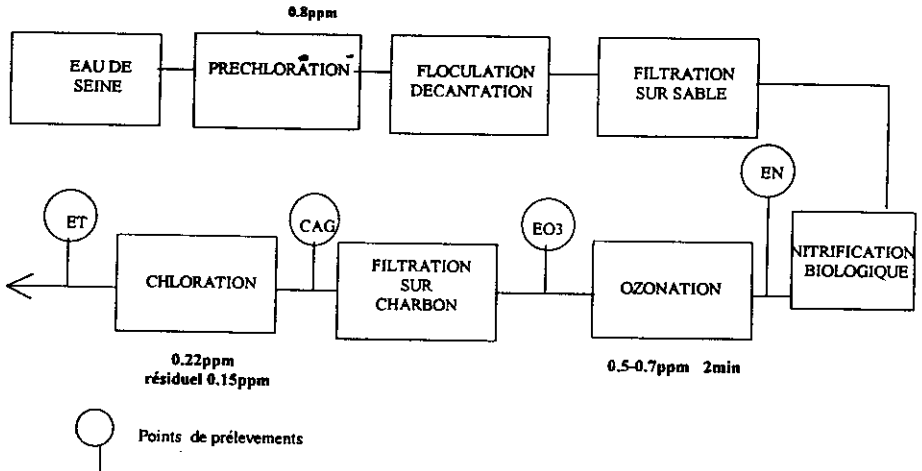


Figure 13 Schéma de l'usine Le Pecq - Minor.  
Schematic of the Pecq-Minor plant.

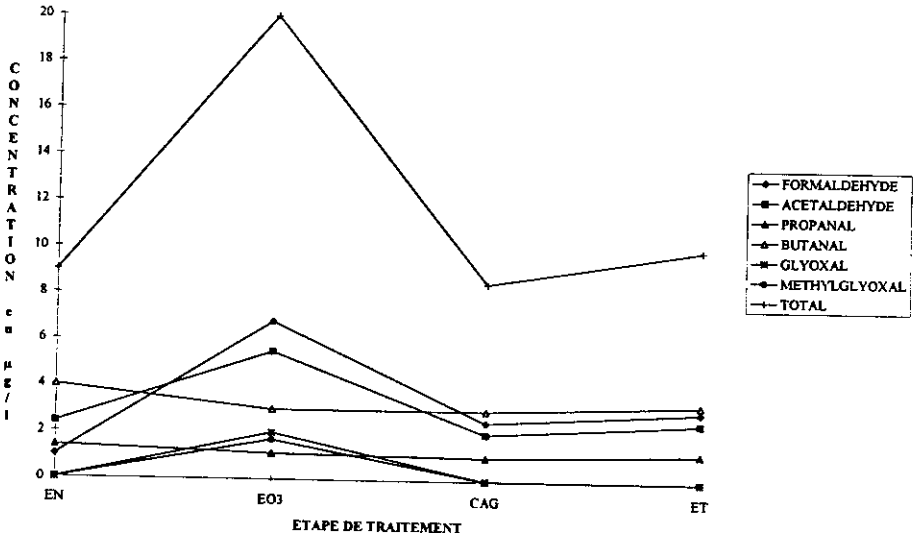


Figure 14 Evolution des aldéhydes à l'usine Le Pecq - Minor.  
Variation of aldehydes along the treatment line at the Le Pecq - Minor plant.

### 6. Usine d'Aubergenville

La figure 15 représente le schéma de l'usine de traitement d'Aubergenville et les points de prélèvements choisis : avant et après ozonation, (EFS, EO<sub>3</sub>) après la chloration finale (ET). Le COT de l'eau avant ozonation est de 2,1 mg/l. La dose d'ozone appliquée est de 0,8 mg/l pendant 25 minutes. Les résultats des analyses sont détaillés figure 16. L'étape d'ozonation augmente la quantité de formaldéhyde, d'acétaldéhyde, d'heptanal (déjà présent dans l'eau filtrée sur sable et généralement témoin d'un développement d'algues dans la ressource) et génère du glyoxal et du méthylglyoxal. La quantité totale d'aldéhydes obtenue est 21,5 µg/l. L'étape de chloration ne modifie pas ce résultat.

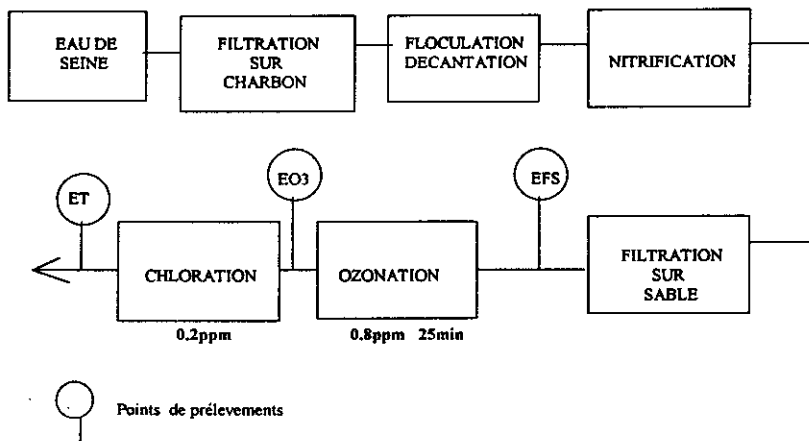


Figure 15 Schéma de l'usine d'Aubergenville.  
Schematic of the Aubergenville plant.

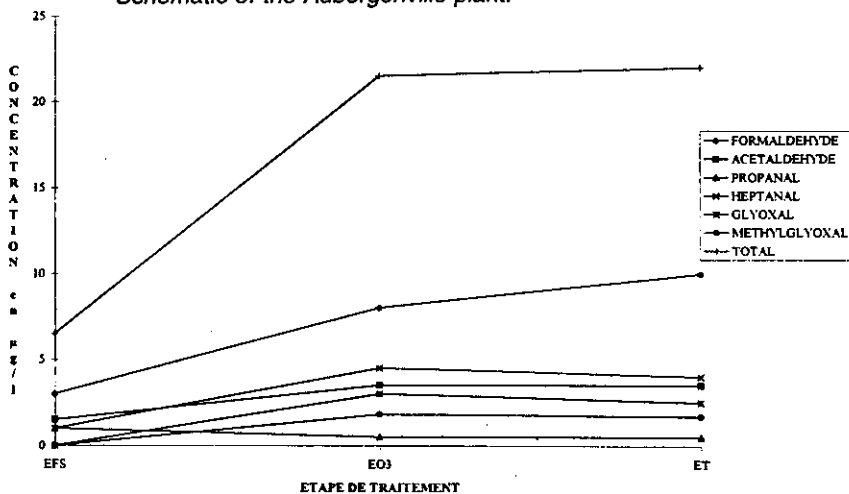


Figure 16 Evolution des aldéhydes à l'usine d'Aubergenville.  
Variation of aldehydes along the treatment line at the Aubergenville plant.

## 7. Usine d'Alençon

La filière de traitement étudiée à Alençon est la filière n° 3 (schéma sur la figure 17). Une campagne de 3 séries de prélèvements a été effectuée en différents points de l'usine, avant et après ozonation (pts 1 et 2), après chloration (pt 3), ainsi que sur le réseau de distribution, en quatre endroits représentant globalement une augmentation du temps de résidence (pts 4, 5, 6 et 7).

Le COT de l'eau avant ozonation varie de 3,2 à 4 mg/l. La dose d'ozone est voisine de 1,5 ppm pendant 1 heure. L'évolution générale des aldéhydes au cours des 3 mois de prélèvements est visible sur les figures 18, 19 et 20 ; on constate une distribution différente selon les aldéhydes probablement due aux changements de la matrice organique ozonée pendant la période d'échantillonnage, l'augmentation de la concentration totale d'aldéhydes après ozonation (48 à 107  $\mu\text{g/l}$ ) et la diminution de ces aldéhydes tout au long du réseau (4 à 22  $\mu\text{g/l}$  sur le point le plus éloigné).

Les taux de chlore appliqués en désinfection finale vont de 1,4 à 1,6 mg/l. Ce traitement induit la formation d'acides chloroacétiques ; on constate que les maximum de concentration sont observés sur le premier point du réseau (36 et 17  $\mu\text{g/l}$ ) et non immédiatement après la chloration (3 et 11,5  $\mu\text{g/l}$ ). Ce résultat a aussi été observé au laboratoire en suivant l'évolution des acides chloroacétiques au cours du temps, sur une eau ozonée (non filtrée sur charbon) de l'usine d'Ivry et chlorée au laboratoire : la cinétique de formation paraît lente et le maximum obtenu dans ce cas se situe à 96 h après la chloration. Les analyses sur les deux points les plus éloignés du réseau montrent une diminution de plus de 50 % du total des acides chloroacétiques par rapport à la tête de réseau.

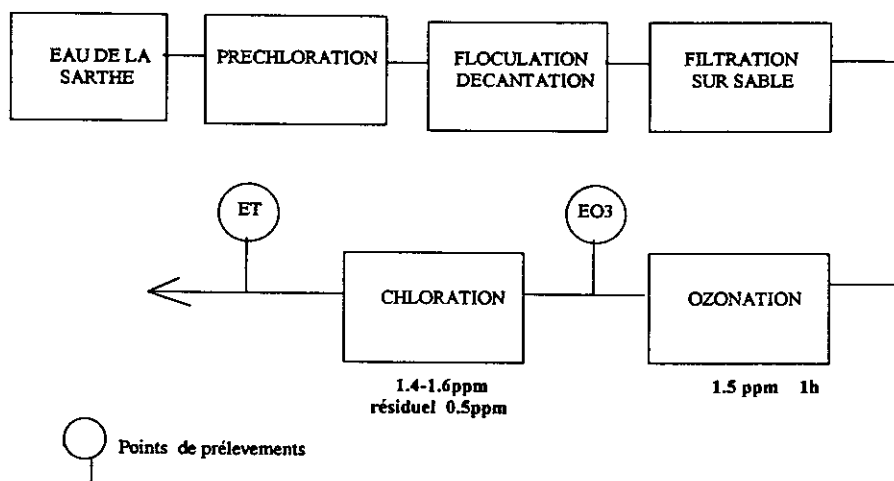


Figure 17 Schéma de la filière n° 3 de l'usine d'Alençon.  
Schematic of the Alençon pilot plant : line III.



L'analyse des aldo et des cétoacides a été effectuée après ozonation et au deuxième point de distribution ; le tableau 1 montre leur répartition après ozonation ; l'acide glyoxylique est généré préférentiellement (39 et 40 µg/l pour deux campagnes), vient ensuite l'acide pyruvique (24 et 22 µg/l) puis l'acide cétomalonique (16 et 5 µg/l). Les concentrations globales et individuelles sont fortement réduites sur le réseau (70 % et 71 % de diminution sur le total des cétoacides) ; il reste à prouver la nature de la disparition, biodégradation, instabilité ou adsorption par exemple.

Tableau 1 Évolution des aldo et cétoacides à Alençon.

Table 1 Variation of aldo and ketoacids concentrations along the Alençon treatment plant.

	Acide glyoxylique µg/l		Acide pyruvique µg/l		Acide cétomalonique µg/l		Total µg/l	
	juin	juillet	juin	juillet	juin	juillet	juin	juillet
<b>Après ozonation</b>	40	39	22	24	5	16	37	79
<b>Réseau de distribution</b>	9	9	10	6	LD	9	19	24

LD = limite de détection.

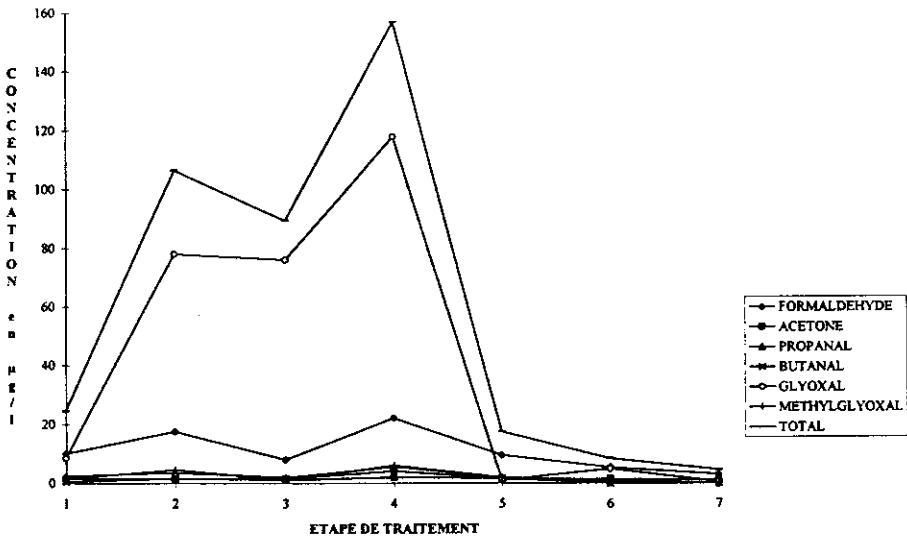


Figure 18 Evolution des aldéhydes à Alençon (mai).

Variation of aldehyde concentrations along the treatment line at the Alençon plant (may).

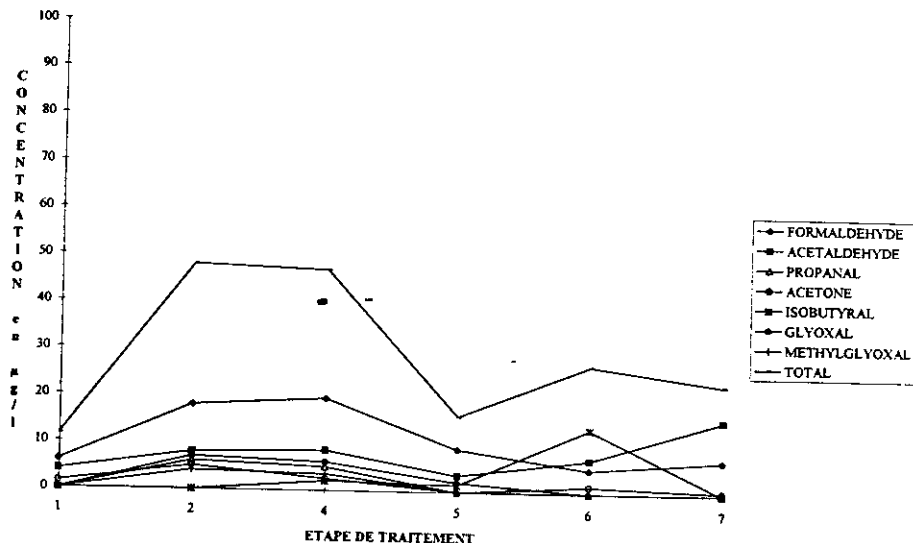


Figure 19 Evolution des aldéhydes à Alençon (juin).

Variation of aldehyde concentrations along the treatment line at the Alençon plant (june).

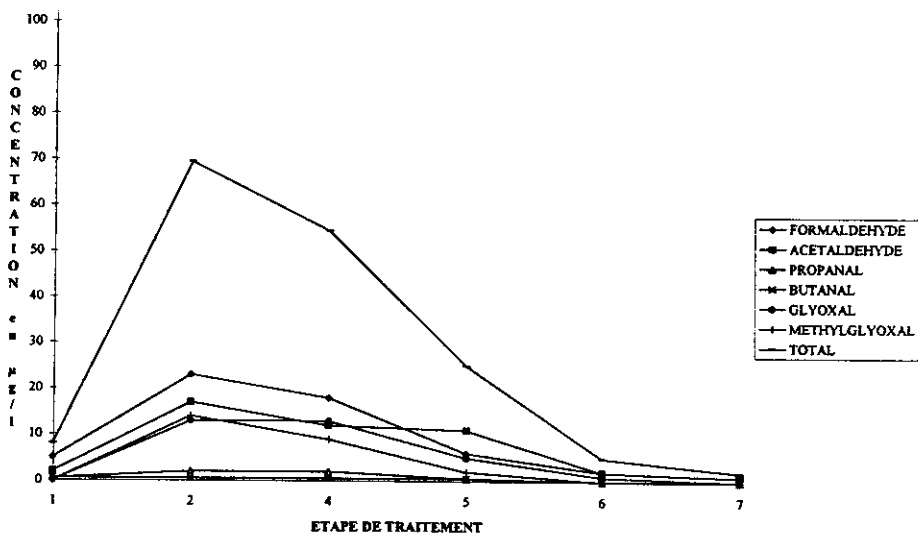


Figure 20 Evolution des aldéhydes à Alençon (juillet).

Variation of aldehyde concentrations along the treatment line at the Alençon plant (july).

## DISCUSSION - CONCLUSION

Les sept filières de traitement étudiées comportaient toutes une étape d'ozonation ; les résultats obtenus résumés au tableau 2 confirment l'importance de ce traitement quant à la formation de sous-produits d'ozonation tels que les aldéhydes.

Tableau 2 Evolution des aldéhydes - Principaux résultats.

Table 2 Variation of aldehyde concentrations - principal results.

	Ozone		Aldéhydes ( $\mu\text{g/l}$ )		
	Taux mg/l	Temps contact min.	Après ozonation	Après filtration sur charbon	Après chloration finale
Morsang	0,6	15	41	10,5	11,5
Orly	2,8	17	25	-	24
Ivry	1,4	5	25	10,5	10
Vigneux	1	-	34	-	-
	$\text{H}_2\text{O}_2$ 0,3				
Le Pecq Minor	0,7	2	20	8,5	10
Aubergenville	0,8	25	22	-	22
Alençon mai	1,5	60	107	-	90
Alençon juin	1,5	60	48	-	-
Alençon	1,5	60	70	-	-

Les quantités varient suivant les usines et pour une même usine suivant la saison, mais le principal aldéhyde formé reste le formaldéhyde ; l'acétaldéhyde, le propanal, le butanal et parfois l'isobutyraldéhyde, l'heptanal ou l'acétone sont ensuite détectés. Deux dialdéhydes, le glyoxal et le méthylglyoxal sont toujours présents dans les eaux ozonées. La concentration totale d'aldéhydes est multipliée par un facteur variant de 2 à 4 après l'étape d'ozonation : elle passe de quelques microgrammes par litre à plusieurs dizaines de microgrammes par litre : 20 à 110  $\mu\text{g/l}$  dans les eaux ozonées. La concentration maximale de formaldéhyde (23  $\mu\text{g/l}$ ) est cependant bien inférieure aux 900  $\mu\text{g/l}$ , valeur limite recommandée par l'OMS.

Les trois aldo et cétoacides analysés, l'acide glyoxylique, l'acide pyruvique et l'acide cétomalonique ont été trouvés dans des eaux ozonées en quantités totales importantes : 65 à 80  $\mu\text{g/l}$ . L'acide glyoxylique représente à lui seul plus de la moitié de ces quantités. Ces cétoacides ne font pas l'objet de recommandations chiffrées mais l'acide glyoxylique est mutagène (XIE *et al.* 1992) et l'acide pyruvique serait un précurseur important de chloroforme sous certaines conditions de chloration (MACKNIGHT *et al.* 1992).

Il apparaît donc important d'avoir une élimination poussée des sous-produits d'ozonation avant la fin du traitement de potabilisation pour éviter que

la chloration finale ne génère des sous-produits de chloration toxiques à partir des sous-produits d'ozonation. On a pu constater l'influence bénéfique de la filtration sur charbon pour les usines étudiées qui disposent de ce traitement : les aldéhydes voient leurs concentrations chuter d'un facteur 2 à 4 suivant les usines. On peut penser que le mécanisme de cette consommation lors de la filtration est de nature biologique ; ceci a été confirmé par RECKHOW *et al.* (1992). La désinfection finale au chlore ne forme pas à nouveau des aldéhydes, contrairement à ce qu'ont constaté WEINBERG *et al.* (1992) sur une étude menée aux USA ; il est vrai que les pratiques de désinfection en France sont différentes, en ce sens que les doses de chlore appliquées sont beaucoup plus faibles qu'aux USA.

Toutes les usines étudiées pratiquent une désinfection finale au chlore ; trois d'entre elles utilisent une préchloration. Les différents comportements de ces usines quant à la formation d'acides chloroacétiques, sont résumés au tableau III. Les acides chloroacétiques n'ont pas été détectés dans les usines traitant des eaux souterraines ; ils ont été trouvés dans des eaux chlorées, en sortie d'usines qui traitent des eaux de surface et qui appliquent des taux de chloration assez importants (0,8 à 1,6 ppm). Les concentrations totales mesurées varient de 15 à 35 µg/l. Le principal acide généré est l'acide trichloroacétique ; la quantité maximale mesurée (16 µg/l) est néanmoins inférieure à la valeur limite préconisée par l'OMS (100 µg/l) ; par contre certaines mesures de l'acide dichloroacétique (20 µg/l) donnent des valeurs proches de la recommandation à 50 µg/l.

**Tableau 3** Formation des acides chloroacétiques en sortie des différentes usines.

**Table 3** Formation of chloroacetic acids at the outlet of the different plants.

Usine de traitement	Nature de l'eau	Taux de chloration (désinfection finale) mg/l	Total maximal des acides chloroacétiques µg/l
Morsang II	eau de Seine	0,6	ND
Orly	eau de Seine	2,2	16,5
Ivry	eau de Seine	0,8	20
Le Pecq - Minor	eau souterraine	0,2	ND
Aubergenville	eau souterraine	0,2	ND
Aiençon juin	eau de la Sarthe	1,6	36
Aiençon juillet	eau de la Sarthe	1,4	17

ND = non détectés.

L'évolution de tous ces sous-produits d'oxydation tout au long du réseau de distribution semble être ensuite expliquée par leur biodégradabilité. On observe toujours une décroissance très importante le long du réseau ; pour les aldéhydes, elle va de 50 à 95 % depuis l'ozonation jusqu'au point de distribution le plus éloigné ; la même disparition progressive est constatée pour les acides chloroacétiques et les cétoacides. Une étude complémentaire a été effectuée au laboratoire sur les aldéhydes pour confirmer la nature de cette dégradation (LEVI *et al.* 1993) ; il fut clairement démontré qu'elle était de nature

biologique. La biodégradation supposée des autres sous-produits testés reste par contre une hypothèse à vérifier.

Cette étude a donc confirmé la présence de composés indésirables générés par les traitements d'ozonation et de chloration ; la filtration sur charbon s'avère très efficace pour l'élimination partielle de ces composés, mais leur présence encore importante à la sortie de l'usine et leur consommation progressive dans le réseau représentent des risques pour la qualité de l'eau distribuée.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé avec le concours financier du Ministère de l'Environnement (Convention n° 93249). Nous remercions également Monsieur MONTIEL et Madame WELTE de la Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris (SAGEP) pour leur contribution à l'étude des filières d'Orly et d'Ivry.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BRUCHET A., COSTENTIN E., LEGRAND M.F., MALLEVIALLE J., 1992. Influence of the chlorination of natural nitrogenous organic compounds on tastes and odors in finished drinking waters. *Water Sci. and Techn.* 25, 323 - 333.
- DE BOER, BACKER, 1970. Préparation and reactions of diazomethane *Aldrichimica Acta*, 3 ; 9-12.
- DORE M., 1989. *Chimie des oxydants - Traitement des Eaux*, Technique et documentation-Lavoisier Paris.
- HRUDREY S.E., GAC A., DAIGNAULT S.A., 1988. Potant odour causing chemicals arising from drinking water disinfection. *Wat. Sci. Technol.*, 20, 55 - 61.
- HUCK P.M., ANDERSON W.B., ROWLEY S.M., DAIGNAULT S.A., 1990. Formation and removal of selected aldehydes in a biological drinking water treatment process. *J. Water SRT - Aqua*, 39, 5, 321 - 333.
- KRASNER S.W., SCLIMENTI M.J., HWANG C.J., 1988. Experiences with implementing a laboratory program to sample and analyse for disinfection by-products in a national study ; A.W.W.A. W.Q.T.C. S INT LOUIS.
- LEVI Y., JAMMES C., KIENE L., HOCHEREAU C., DUMOUTIER N., 1993. Stability of disinfection by-products in drinking water distribution system. *Proc. A.W.W.A. Ann. Conf., MIAMI*, 77 - 92.
- MC KNIGHT A., RECKHOW D.A., 1992. Research note : formation of ketoacids in ozonated drinking water. *Ozone Sci. and Eng.* 14,3, 269 - 275.
- MILTNER R.J., RICE E.W., STEVENS A.A., 1990. Pilot-scale investigation of the formation and control of disinfection by-products. *Proc. A.W.W.A. Ann. Conf., CINCINNATI*, 1787 - 1802.
- RECKHOW D.A., TOBIASON J.E., SWITZENBAUM M.S., MC ENROE R., XIE Y., ZHU Q., SHOU X., MC LAUGHLIN P., 1992. Control of disinfection by-products and AOC by pre-ozonation and biologically active in line direct filtration ; A.W.W.A. *Ann. Conf. VANCOUVER* 487 - 503.

- SCHEUPEIN R.J., 1985. Formaldehyde : Analytical chemistry and toxicology. *Advance in chemistry 210*, Turovski Ed., 237 - 245.
- SCLIMENTI M.J., KRASNER S.W., GLAZE W.H., WEINBERG, 1990. Ozone disinfection by-products : Optimization of the PF-BHA Derivatization Method for the Analysis of Aldehydes. *Proc. A.W.W.A., W.Q.T.C. SAN DIEGO*.
- WEINBERG H.S., GLAZE W.H., KRASNER S.W., 1992. Control of polar by-product formation in ozonation plants, *A.W.W.A., TORONTO*.
- XIE Y., RECKHOW D.A., 1992. Research note : formation of ketoacids in ozonated drinking water. *Ozone Sci. and Eng.* 14,3 : 269 - 275.
- YAMADA H, SOMIYA I., 1989. The determination of carbonyl products in ozonated water by the PFBOA Method. *Ozone ; Sci. and Eng.*, 11 : 127 - 141.