

Analyse par HPLC et CG/SM des constituants du carbone organique dissous (COD), du COD biodégradable (CODB) et des composés organo-halogénés (TOX) d'un perméat de nanofiltration

Nanofiltration permeate: Analysis of DOC, BDOC and TOX Components using HPLC and GC/MS

K.M. AGBEKODO^{1,2}, J.P. CROUÉ¹, S. DARD² et B. LEGUBE^{1*}

Reçu le 2 septembre 1994, accepté le 12 septembre 1996*.

SUMMARY

Removal of dissolved organic carbon (DOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) is one of the most important means to prevent disinfection by-products (DBPs) formation during water treatment and bacterial regrowth in distribution systems. In previous investigations, the authors have shown that nanofiltration, over nine months of operation at industrial scale in Paris suburbs, was an effective technology to meet the new guidelines concerning chlorine DBPs.

This paper reports laboratory investigations aimed to identify and quantify the main organic components included in the low DOC, BDOC and TOXFP (Total Organohalides Formation Potential) residuals of a nanofiltration permeate sampled on April 21, 1993.

Details on DOC, BDOC, organohalides, amino acids and aldehydes analysis procedures were described elsewhere (AGBEKODO *et al.*, 1994). Chlorination was undertaken in potential conditions ie: 2.5 mg Cl₂/mg DOC, pH = 7.5 (phosphate buffer), 72 hours contact time, in dark at 20°C. Haloacetic acids determination consisted (after chlorination in potential conditions) in liquid-liquid extraction, methylation with diazomethane and gas chromatography analysis. Extraction procedure based on XAD2/XAD4 adsorption prior to gas chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) analysis (Fig. 3), allowed a 19000 fold concentration of the permeate. To prevent possible contamination of the permeate, the extraction system consisted of four glass columns and teflon materials. The flow through the columns was performed under high purity nitrogen gas pressure.

1. Laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances (URA CNRS 1468), Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France.
2. Anjou Recherche, Centre de Recherche de la Compagnie Générale des Eaux, Chemin de la Digue, BP 76, 78603 Maisons Laffitte Cedex, France.

* 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.

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 29 août 1997.

Analysis involving high performance liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography (GC) in combination with Mass Spectrometry (MS), showed that the studied permeate DOC ($\approx 0.15 \text{ mg l}^{-1} \text{ C}$) consisted of amino acids at an average of 60% of DOC, aldehydes (7%) and 10 to 20% of several other compounds (analysed in GC/MS) including primarily fatty and aromatic acids of low molecular weight (Table 4a and Table 4b). The maximum concentration of each compound (identified by GC/MS) has been roughly assessed to $0.3 \mu\text{g l}^{-1} \text{ C}$. According to literature, sugars represent probably an important portion of the remaining DOC of the permeate. Moreover, the authors have shown that amino acids represented a large portion of permeate BDOC.

Only 34% of the total organohalide potentials were identified as trihalomethanes and haloacetic acids. However, since amino acids represent almost the entire chlorine demand of the permeate, the non-identified chlorination DBPs are likely chlorinated nitriles, chloramines and chloraldehydes which are known as the main reactional intermediates of aminoacid chlorination.

Key-words : *nanofiltration, DOC, BDOC, organohalides, aminoacids, bacterial regrowth, liquid and gas chromatography.*

RÉSUMÉ

Pour limiter la formation de composés organohalogénés des eaux traitées et la reviviscence bactérienne des réseaux, il est important d'éliminer la majeure partie du carbone organique dissous (COD) et du carbone organique dissous biodégradable (CODB) contenus dans les eaux naturelles. Des travaux récents nous ont permis de montrer que la nanofiltration est une technologie de choix pour répondre à ces contraintes.

L'objectif de cet article est de présenter à partir de travaux de laboratoire un inventaire détaillé du carbone organique résiduel d'un perméat prélevé le 21/04/93 sur le prototype industriel de nanofiltration de Méry/Oise en banlieue parisienne. Pour atteindre cet objectif il a été nécessaire de mettre en œuvre des techniques analytiques impliquant l'utilisation de la chromatographie liquide haute performance (CLHP) et de la chromatographie en phase gazeuse (CG) soit équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou d'un détecteur à capture d'électrons (ECD), soit couplée à la spectrométrie de masse (SM).

Les résultats obtenus ont montré que le COD du perméat étudié est constitué d'environ 60 % d'acides aminés libres et combinés, de 7 % d'aldéhydes et de 10 à 20 % de composés divers identifiables en CG/SM. Ces derniers composés comprennent majoritairement des acides gras aliphatiques et des acides aromatiques de faibles masses. La concentration de chacun de ces composés a été estimée à $0,3 \mu\text{g l}^{-1} \text{ C}$. On peut raisonnablement penser, d'après la bibliographie que les hydrates de carbone (non analysés dans cette étude) représenteraient une part importante de COD du perméat. En outre, cette étude a montré que la part prise par les acides aminés totaux dans le CODB du perméat est importante.

Seul le tiers des potentiels de formation d'organohalogénés totaux (PFTOX) a été identifié comme étant des trihaloméhanes (THM) et des acides haloacétiques. Toutefois, étant donné que les acides aminés totaux représentent à eux seuls la quasi totalité de la demande en chlore du perméat, les autres sous-produits de chloration non identifiés seraient probablement des nitriles chlorés, des chloramines et des chloroaldéhydes qui sont parmi les principaux intermédiaires réactionnels de la chloration des acides aminés.

Mots clés : *nanofiltration, COD, CODB, organohalogénés, acides aminés, reviviscence bactérienne, chromatographie en phases liquide et gazeuse.*

INTRODUCTION

Pour faire face aux réglementations de plus en plus restrictives en matière de qualité d'eau potable et à l'évolution des habitudes de vie des consommateurs, les traiteurs d'eaux font appel à de nouvelles technologies de traitement. Parmi celles-ci, la nanofiltration qui se situe à la charnière de l'osmose inverse et de l'ultrafiltration, apparaît comme une alternative intéressante aux traitements conventionnels de finition des eaux à potabiliser. Des travaux récents (TAYLOR *et al.*, 1987 ; AGBEKODO *et al.*, 1994) ont montré que la nanofiltration permettait d'obtenir un perméat à très faible charge organique (COD, CODB), peu consommateur de chlore et faiblement précurseur de composés organohalogénés. On peut dès lors s'interroger sur la nature des différents constituants organiques du fond réfractaire de ce perméat.

L'objectif de cet article est de présenter, à partir de travaux de laboratoire, l'inventaire partiel des principaux composés ou familles de composés constituant le carbone organique résiduel d'un perméat en sortie du prototype industriel de nanofiltration (NF) installé sur le site de l'usine de Méry/Oise. Cette unité de NF de $2 \times 1\,400 \text{ m}^3/\text{j}$ mise en eau en juin 1992, alimente, depuis février 1993, un réseau test de la commune d'Auvers/Oise (6 000 habitants, consommation moyenne de $400 \text{ m}^3/\text{j}$ et en pointe de $1\,000 \text{ m}^3/\text{j}$) en banlieue nord de Paris.

La conduite de l'étude sur une période d'un an et demi (juin 1992 à octobre 1993) et le prélèvement de plusieurs échantillons de perméat à différentes périodes a permis la publication antérieure d'une partie des résultats relatifs à l'efficacité du procédé de NF pour l'élimination des matières organiques naturelles (AGBEKODO *et al.*, 1994, 1996a) ou des micropolluants organiques de type triazines (AGBEKODO *et al.*, 1996b) ou de types phénols, organochlorés, polyhydroxyaromatiques (COTE *et al.*, 1993 ; AGBEKODO, 1994 ; LEGUBE *et al.*, 1994). Ces travaux antérieurement publiés ont donc fait état de la NF comme étant un procédé novateur de choix pour l'abattement des polluants organiques et minéraux jusqu'à des valeurs très inférieures à celles fixées par la législation en vigueur en France (Décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine). Ces remarques étant faites, il semble plus opportun, dans un souci de clarté, de limiter cet article à l'examen du fond réfractaire organique – autre que les micropolluants – d'un perméat prélevé le 21 avril 1993. De plus, ce prélèvement présente l'avantage d'être à la fois représentatif du perméat de NF (prélèvement réalisé en fonctionnement stable et dans les mêmes conditions que les autres prélèvements, contrôle par analyse COD, CODB, réactivité avec le chlore...) et d'impliquer un nombre plus important d'outils analytiques.

L'inventaire du COD réalisé sur le perméat prélevé le 21 avril 1993, a été fait à l'aide de techniques analytiques précises et spécifiques disponibles au Laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances de Poitiers : méthode d'analyse des acides aminés libres et totaux par chromatographie liquide haute performance (CLHP), méthode d'analyse d'aldéhydes et de cétones par chromatographie en phase gazeuse et enfin analyse de composés divers identifiables en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) après extraction sur résines adsorbantes. L'analyse des sucres par CLHP nécessite encore quelques mises au point au laboratoire, il n'en sera donc pas fait cas dans cet article.

De plus, dans le but de comprendre et d'interpréter l'aptitude à la biodégradation des principales structures identifiées dans ce perméat (prélevé le 21/04/93), le CODB de quelques molécules sélectionnées a été étudié.

En outre, sur un autre prélèvement, il a été possible de mieux appréhender l'aptitude de la matrice organique du perméat à produire des sous-produits de désinfection par le chlore en identifiant quelques uns des composés organo-halogénés formés.

1 – PROTOTYPE DE NANOFILTRATION

Le prototype industriel installé sur le site de l'usine de Méry/Oise est équipé de 84 membranes NF 70 (Film Tec), réparties sur 3 étages. De longueur 1 m et de diamètre 20,32 cm (8 pouces) chaque membrane dispose d'une surface filtrante de 28 m². Le prototype traite un débit de 70 m³h⁻¹ d'eau filtrée sur sable acidifiée à pH 6,5 avec de l'acide sulfurique. Le taux de conversion du système est de 85 %. Le perméat subit un post-traitement (dégazage de CO₂ et reminéralisation partielle par la soude) avant son refoulement dans un réseau test de la commune d'Auvers/Oise en banlieue parisienne (6 000 habitants, consommation moyenne de 400 m³/j et en pointe de 1 000 m³/j). La pression en entrée des membranes varie entre 6 et 13 bar selon la température de l'eau et l'état de colmatage des membranes. Deux filières identiques de ce type fonctionnent en alternance avec une surface filtrante totale installée de 2 x 2 352 m². La mise en eau de cette unité industrielle de nanofiltration (NF) de 2 x 1 400 m³/j a été réalisée en juin 1992. Des données plus détaillées sur les caractéristiques du prototype de NF de Méry/Oise ont été antérieurement publiées (COTE *et al.*, 1993 ; KOPP *et al.*, 1993).

Les caractéristiques physico-chimiques moyennes de l'eau filtrée sur sable de Méry/Oise alimentant le prototype et celles du perméat de nanofiltration sont présentées dans le tableau 1 au regard la législation en vigueur en France (Décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine).

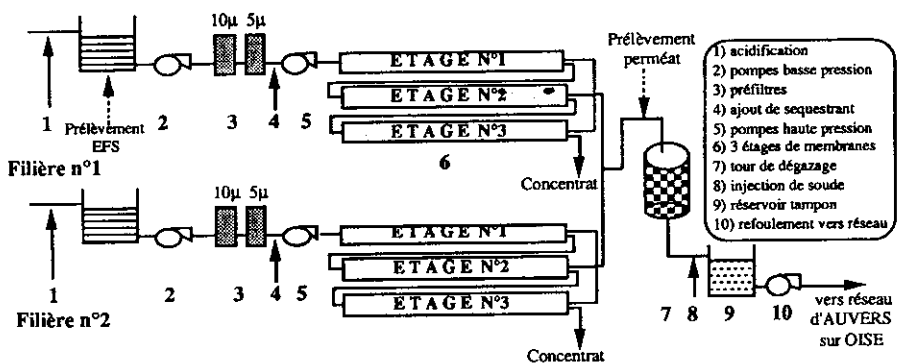


Figure 1 Représentation schématique du prototype de nanofiltration de l'usine de Méry/Oise.

Schematic diagram of nanofiltration prototype for the Méry/Oise plant.

Tableau 1 Quelques caractéristiques physico-chimiques moyennes de l'eau filtrée sur sable et du perméat de nanofiltration.**Table 1** Average characteristics of sand filtered water and the NF permeate

Paramètres	Eau filtrée sur sable ^a (avant acidification)	Perméat	Limites de qualité des eaux potables en France ^b
pH	7,5	6,1	> 6,5 < 9
TH (°f)	27,6	5,2	> 15 °f (ou > 60mg/l Ca ²⁺)
TAC (°f)	20,5	2,5	> 2,5 °f (> 30 mg/l HCO ₃ ⁻)
Silice (mg l ⁻¹ SiO ₂)	11,4	7,9	
Conductivité (µS/cm, 20 °C)	490	140	
KMnO ₄ (mg l ⁻¹ O ₂)	2,4	0,2	< 5
COD (mg l ⁻¹ C)	3,2	0,25	-
CODB (mg l ⁻¹ C)	0,85	< 0,1	-
Absorbance à 254 nm	0,079	0,003	-
Absorbance à 270 nm	0,068	0,002	-
Anions (°f)	31,2	6,5	
HCO ₃ ⁻	20,5	2,5	> 2,5 °f (> 30 mg/l)
Cl ⁻	4,0	3,2	< 28,2 °f (ou < 200 mg/l)
SO ₄ ²⁻	5,1	< 0,2	< 13,0 °f (ou < 250 mg/l)
NO ₃ ⁻	1,6	0,8	< 4,0 °f (50 mg/l)
PO ₄ ³⁻	0,1	< 0,05	< 2,4 °f (ou < 5 mg/l P ₂ O ₅)
F ⁻	< 0,05	< 0,05	< 0,38 °f (1,5 mg/l) entre 8 °C et 12 °C < 0,18 °f (0,7 mg/l) entre 25°C et 30 °C
Cations (°f)	31,9	7,3	
Ca ²⁺	24,3	4,5	> 25 °f (100 mg/l) de préférence
Mg ²⁺	3,3	0,6	< 20,58 °f (50 mg/l)
Na ⁺	3,6	1,9	< 32,61 °f (150 mg/l)
K ⁺	0,7	0,3	< 1,54 °f (12 mg/l)

^a Cette eau une fois acidifiée, alimente les nanofiltres.

^b Décret n°89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine.

Les unités des valeurs entre parenthèses correspondent aux unités utilisées dans les normes (mg/l sauf indication contraire) ; °f = degré français.

2 – MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

L'eau utilisée pour préparer les différentes solutions et pour rincer les résines a été produite par une unité Millipore (milli RO puis milli Q). Elle a une teneur en carbone organique dissous inférieure à 0,1 mg l⁻¹ C et une résistivité de 18 Megohm.cm. Tous les réactifs utilisés sont de pureté analytique. La verrerie a été lavée au détergent (Extran) puis abondamment rincée à l'eau milli Q avant d'être passée (si besoin) au four à 525 °C.

2.1 COD et CODB

Les mesures de carbone organique ont été effectuées sur un appareil Dohrmann DC 80. Le carbone organique dissous (COD) correspond au carbone orga-

nique après filtration préalable de l'eau à analyser sur des membranes de seuil de coupure de 0,45 μm . Le carbone organique dissous biodégradable (CODB) a été dosé par la méthode de JORET et LEVI (1986) basée sur la mesure de la diminution du carbone organique au contact de bactéries fixées sur du sable. L'erreur sur la mesure de carbone organique a été estimée à 0,1 mg l^{-1} C.

Afin de déterminer le CODB des structures les plus couramment rencontrées dans les eaux naturelles, des solutions synthétiques de molécules modèles sélectionnées ont été préparées dans l'eau milli Q tamponnée à $\text{pH} = 7,5$ avec du tampon phosphate (force ionique de $5 \cdot 10^{-3}$ M).

2.2 Potentiels de réactivité avec le chlore

Les potentiels de réactivité avec le chlore (demande en chlore, potentiels de formation de trihalométhanes (PFTHM) et de composés organohalogénés totaux (PFTOX)) ont été déterminés par chloration des eaux dans les conditions suivantes : taux de chloration de 2,5 $\text{mg Cl}_2/\text{mg COD}$; pH de chloration de 7,5 (ajusté avec de la soude de pureté analytique ou un tampon phosphate) ; temps de chloration de 72 heures ; obscurité à 20 °C. Les détails sur la méthode de chloration et sur les techniques de dosage du chlore, des THM et des TOX ont été antérieurement publiés (AGBEKODO *et al.*, 1994).

2.3 Dosage des acides haloacétiques

Les acides haloacétiques ont été analysés après chloration dans des conditions de potentiels identiques à celles décrites ci-dessus. Cette phase de chloration est suivie d'une extraction au méthyl ter butyl éther (MTBE) de la phase aqueuse et une méthylation de l'extrait organique au diazométhane. Les esters d'acides haloacétiques ont été ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse (chromatographe Varian 3300) munie d'un détecteur à capture d'électrons (ECD). L'injection manuelle de 2 μl d'extrait organique a été effectuée en mode « split » et la séparation a eu lieu sur une colonne DB 624 de type apolaire. L'incertitude sur la mesure de chacun des acides haloacétiques est de l'ordre de 0,05 $\mu\text{g l}^{-1}$.

2.4 Dosage des acides aminés et des aldéhydes

La méthode utilisée pour le dosage des acides aminés par chromatographie liquide haute performance (CLHP) est basée sur la réaction de dérivation des acides aminés primaires à l'orthophtaldialdéhyde (OPA), en présence de mercapto-2 éthanol, après hydrolyse acide (acides aminés totaux) ou sans hydrolyse (acides aminés libres). La description des équipements utilisés et de la technique analytique complète a fait l'objet de publication antérieure (DOSSIER *et al.*, 1994).

Les aldéhydes ont été analysés à l'aide de la méthode de dérivation à l'ortho-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle) hydroxylamine (PFBHA). Elle est inspirée de celle établie par YAMADA et SOMIYA (1988) puis développée par GLAZE *et al.* (1989).

2.5 Protocole d'extraction des composés organiques sur les résines XAD8 et XAD4

Après une longue étape de purification des résines XAD8 et XAD4 par lavages successifs en soxhlet avec divers solvants organiques (MALCOLM *et al.*,

1977 ; THURMAN, 1985), les rinçages successifs en colonne à l'eau milli Q et à la soude 0,1 N puis le conditionnement à l'acide chlorhydrique (pH voisin de 1) ont permis d'obtenir un COD résiduel de $0,05 \text{ mg l}^{-1} \text{ C}$ en sortie de chaque lit de résines. Compte tenu de la faible teneur en carbone du perméat, la phase de purification des résines a été une étape déterminante du protocole, afin de minimiser ou d'annuler le relargage de carbone organique par les résines.

Bien que le pH de 2 soit couramment utilisé pour l'adsorption sur résines XAD de substances humiques et d'acides hydrophiles (MALCOLM *et al.*, 1977 ; THURMAN, 1985, CROUÉ *et al.*, 1993), un pH de 1 a été préféré dans le cadre de cette étude afin d'optimiser l'extraction des composés acides en particulier ceux qui ont un pKa faible. La figure 2 présente le montage utilisé. Il est en totalité constitué de verre et de téflon pour éviter la contamination du perméat. Il comprend quatre colonnes en verre de diamètre 1,7 cm, de longueur 50 cm, montées en série. Les deux premières colonnes sont remplies chacune avec 100 ml de résine XAD8, les deux dernières le sont avec un volume identique de résine XAD4. Après acidification à pH 1,0-1,3 par de l'acide chlorhydrique de pureté analytique, 19 litres d'eau sont percolés sur les lits de résines à un débit de 10 ml mn^{-1} . Ce débit est assuré grâce à une poussée d'azote pur (pression $\leq 0,3 \text{ bar}$, Azote C, Air Liquide) afin d'éviter toute contamination des échantillons par le gaz. Malgré l'étape importante de purification des résines, il a été réalisé, avant la filtration du perméat, un blanc de résines avec de l'eau milli Q (19 litres) traitée dans les mêmes conditions que le perméat pour servir de « témoin ».

Après l'étape de filtration, les résines sont enlevées des colonnes, les lits de résines identiques sont mélangés et transférés dans un flacon en verre de 500 ml. La méthode utilisée pour l'extraction des composés organiques retenus sur les résines est détaillée sur la figure 3. Notons que l'analyse des extraits finaux a été faite en chromatographie phase gazeuse (chromatographe Varian 3300) couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CG/FID) ou à un spectromètre de masse (CG/SM) de type « trappe ionique » ITS 40.

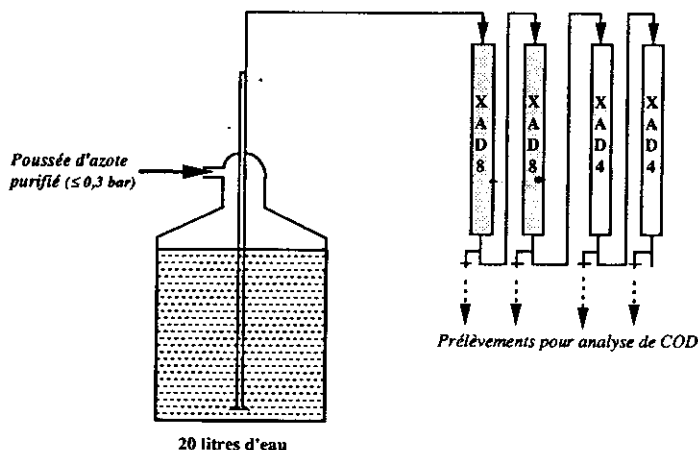


Figure 2 Montage d'extraction sur résines XAD de quelques composés organiques contenus dans le perméat.

XAD8 and XAD4 filtration process for various organics extraction.

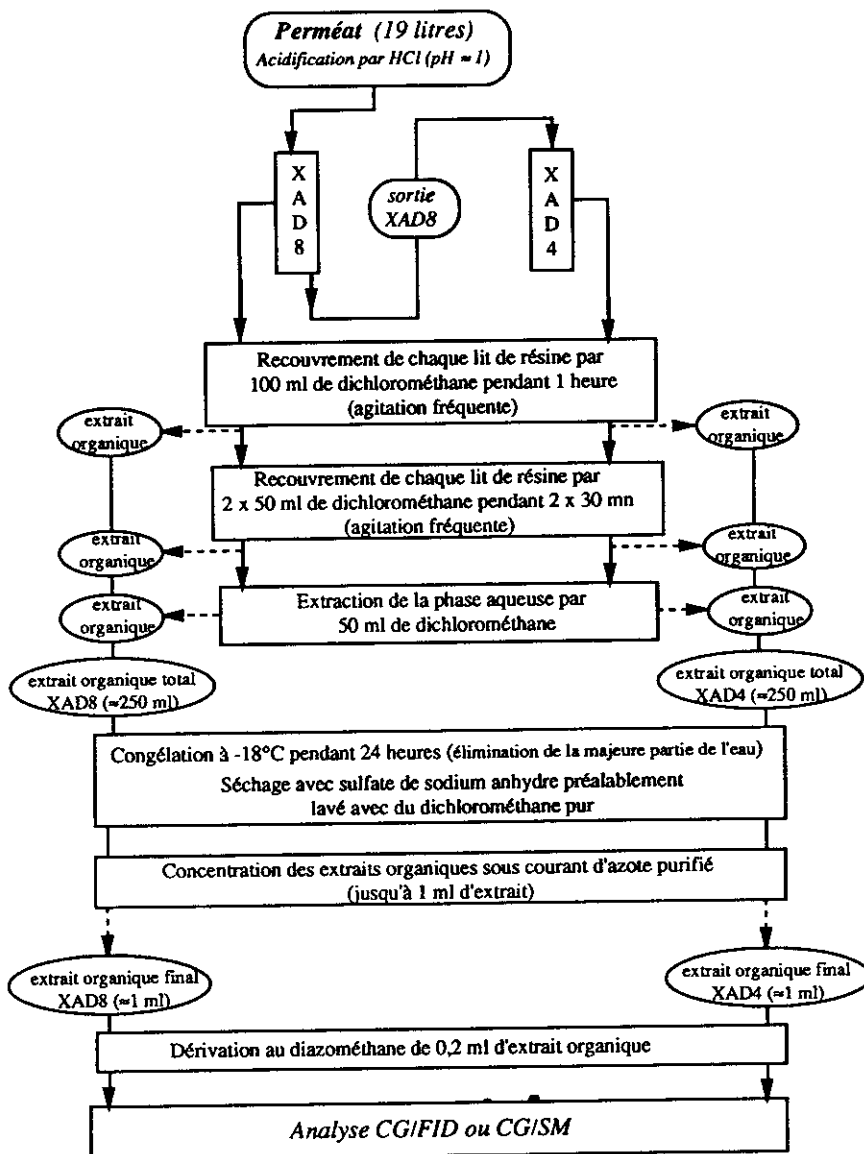


Figure 3 Méthode d'extraction des composés organiques de faible masse molaire retenus sur résines XAD8 et XAD4.

Solvent extraction procedure for Low molecular weight organic removal from the XAD8 and XAD4 resins.

La séparation des pics a été réalisée sur une colonne capillaire apolaire de type DB5 (longueur = 30 m, diamètre intérieur = 0,32 mm). Cette même colonne a servi pour l'analyse en CG/SM en mode impact électronique et en mode ionisation chimique. L'isobutane a été utilisé comme gaz réactant pour l'ionisation chimique.

Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes :

températures : injecteur	250 °C (splitless)	
four	35 °C (10 min)	$\xrightarrow{15\text{ °C/mm}}$ 250 °C (30 min)
source	220 °C impact électronique, ionisation chimique	
gaz vecteur : hélium purifié		

3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Teneurs en acides aminés libres et totaux

Le tableau 2 présente les teneurs en acides aminés libres et totaux (AAT) du perméat (prélevé le 21/04/93). Compte tenu de la forte participation des acides aminés au COD du perméat et du fait qu'ils sont de forts consommateurs de chlore (LE CLOIREC-RENAUD, 1984 ; JADAS HÉCART, 1989 ; HUREIKI, 1993), nous avons ajouté dans ce tableau les valeurs de demande en chlore (72 heures) qui peuvent correspondre au total des acides aminés dosés dans le perméat. Ces valeurs ont été calculées par différence entre les consommations en chlore des acides aminés annoncées par HUREIKI (1993) et la demande en chlore des blancs (eau milli Q et verrerie). En effet, bien que la consommation en chlore des blancs soit faible (de l'ordre de $0,02\text{ mg l}^{-1}\text{ Cl}_2$ dans nos conditions de chloration), elle devient non négligeable lorsqu'elle est prise en compte 15 à 17 fois (nombre d'acides aminés analysés dans ce travail).

L'analyse du tableau 2, montre que les acides aminés totaux (libres et combinés) ont une forte participation au COD du perméat de nanofiltration (environ 60 % du COD) et représentent la quasi totalité de la demande en chlore du perméat (AGBEKODO *et al.*, 1994). L'analyse des acides aminés libres (sans hydrolyse), montre qu'ils sont en faible proportion et constituent environ 17 % des AAT du perméat. Leur teneur en azote est de $6,6\text{ }\mu\text{g l}^{-1}\text{ N}$ et leur consommation en chlore de $0,1\text{ mg l}^{-1}\text{ Cl}_2$ (AGBEKODO *et al.*, 1994). Les acides aminés totaux (AAT) du perméat sont donc composés en majorité d'acides aminés combinés (83 % des AAT) qui, compte tenu du bas seuil de coupure des nanofiltres (200-300 daltons), seraient des peptides de faibles masses. Les acides aminés majoritairement représentés dans le perméat sont : la glycine, l'acide aspartique, l'acide glutamique, la sérine et l'alanine. Il est important de signaler que les rendements d'élimination des acides aminés totaux par nanofiltration publiés antérieurement (AGBEKODO *et al.*, 1994) sont plus modestes (en moyenne 60 %) que l'abattement globale du COD et du CODB (> 90 %).

3.2 Teneur en aldéhydes

Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont les céto-composés majoritaires présents dans le perméat (tabl. 3). Leurs teneurs moyennes sont de $3\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$ pour le formaldéhyde et de $18\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$ pour l'acétaldéhyde, ce qui représente en moyenne 7 % du COD du perméat. Notons que les rendements moyens d'élimination par nanofiltration du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde, ne sont respectivement que de 50 et de 10 % (AGBEKODO *et al.*, 1994) en raison de la faible masse molaire de ces composés.

Tableau 2 Teneurs en acides aminés libres et totaux du perméat (Date de prélèvement : 21/04/93, COD = 0,15 mg l⁻¹ C).

Table 2 Amino acid content in the NF permeate (Sampling date : April 21, 1993, DOC= 0.15 mg l⁻¹ C).

Acides aminés et demande en chlore	Acides aminés totaux	Acides aminés libres
Acide aspartique (nmol l ⁻¹)	187	25
Acide glutamique (nmol l ⁻¹)	200	22
Alanine (nmol l ⁻¹)	100	< ld
Arginine (nmol l ⁻¹)	92	16
Asparagine (nmol l ⁻¹)	11	< ld
Glycine (nmol l ⁻¹)	350	< ld
Histidine (nmol l ⁻¹)	17	10
Isoleucine (nmol l ⁻¹)	57	< ld
Leucine (nmol l ⁻¹)	121	13
Lysine (nmol l ⁻¹)	96	32
Méthionine (nmol l ⁻¹)	< ld	< ld
Ornithine (nmol l ⁻¹)	< ld	72
Phénylalanine (nmol l ⁻¹)	47	13
Sérine (nmol l ⁻¹)	195	63
Thréonine (nmol l ⁻¹)	60	12
Tyrosine (nmol l ⁻¹)	53	< ld
Valine (nmol l ⁻¹)	38	< ld
Teneur en carbone des acides aminés (µg l ⁻¹ C)	89,6	16,3
Participation des acides aminés au COD perméat (%)	59,7	10,1
Teneur en azote des aminés (µg l ⁻¹ N)	34,0	6,6
Demande en chlore (72 h) calculée ^a (mg l ⁻¹ Cl ₂)	0,29	0,10

^a Demande en chlore calculée à partir des travaux de HUREKI (1993) ; ld : limite de détection = 10 nmol l⁻¹.

Tableau 3 Teneur en formaldéhyde et en acétaldéhyde du perméat (Date de prélèvement : 21/04/93, COD = 0,15 mg l⁻¹ C).

Table 3 Formaldehyde and acetaldehyde in the permeate (Sampling date : April 21, 1993, DOC= 0.15 mg l⁻¹ C).

Formaldéhyde (µg l ⁻¹)	Acétaldéhyde (µg l ⁻¹)	Aldéhydes totaux (µg l ⁻¹ COD)	% COD du perméat
3,2 ± 20 %	17,8 ± 10%	11,0	7,3

3.3 Identification par CG/SM des composés organiques extractibles sur résines XAD8 et XAD4

Cette analyse a été réalisée sur un perméat (prélevé le 21 avril 1993) de COD égal à 0,15 mg l⁻¹ C dont environ 60 % représentés par les acides aminés totaux (tabl. 2). Les figures 4 et 5 présentent les chromatogrammes reconstitués des extraits organiques des résines XAD8 et XAD4 analysés en CG/SM. Les pics numérotés sur les chromatogrammes correspondent aux structures majoritaires identifiées dans les extraits organiques des deux lits de résines et qui sont absents (ou présents sous forme de traces) du blanc d'eau milli Q. Il apparaît clai-

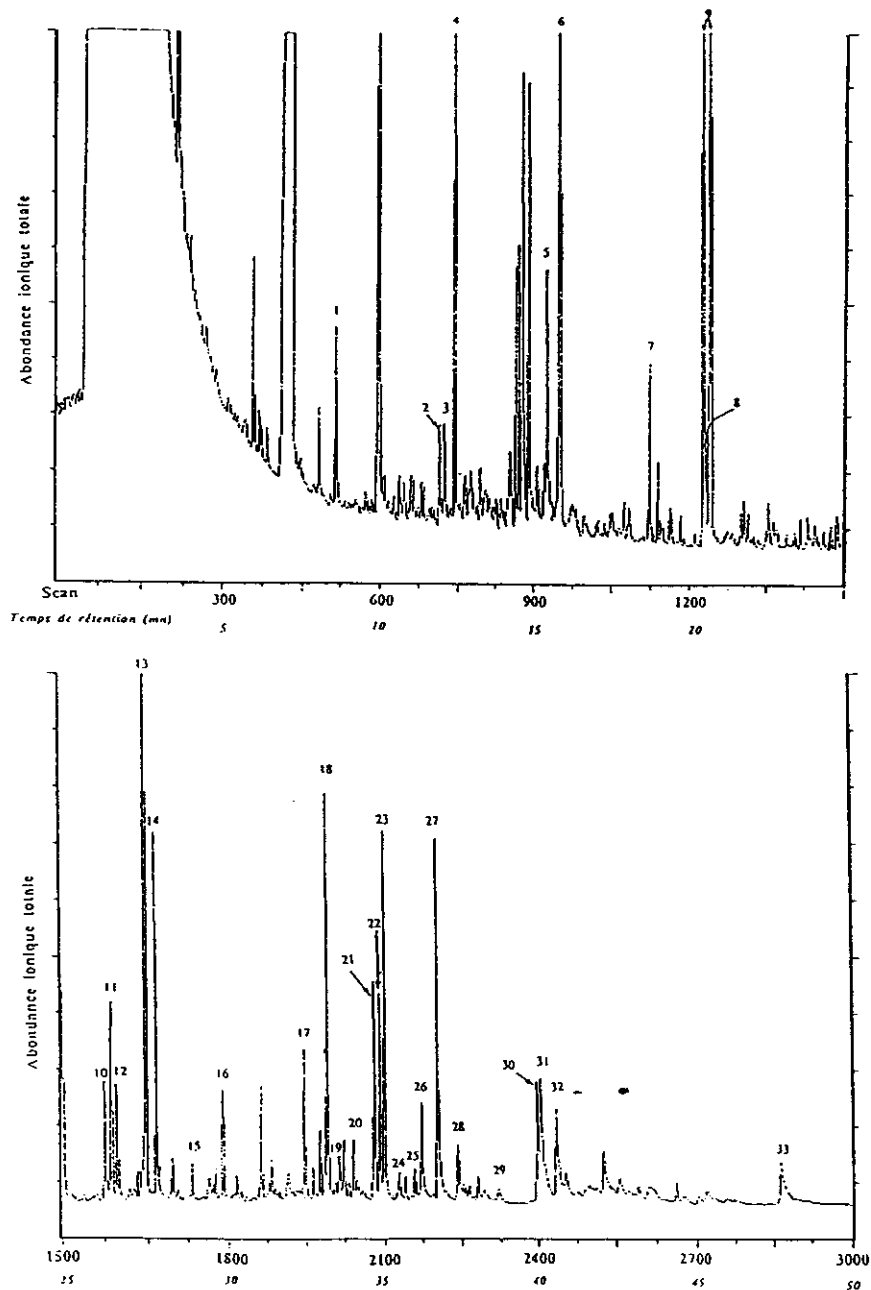


Figure 4 Chromatogramme reconstitué de l'extrait de la résine XAD8 (perméat du 21/04/93 ; COD = 0,15 mg l⁻¹ ; concentration = 19 000 fois).

Chromatogram obtained with the XAD8 resin extract.

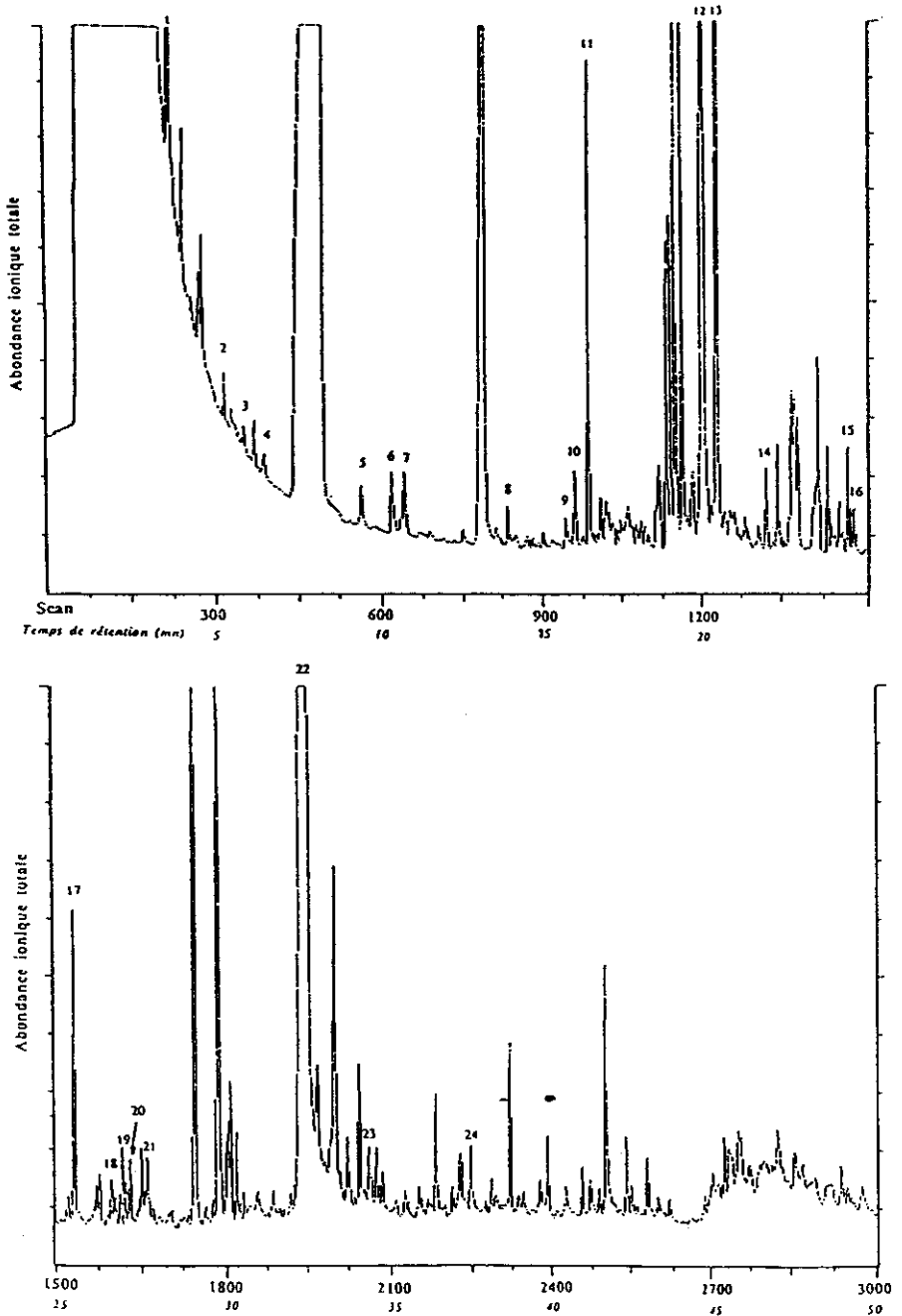


Figure 5 Chromatogramme reconstitué de l'extrait de la résine XAD4 (perméat du 21/04/93 ; COD = 0,15 mg l⁻¹ ; concentration = 19 000 fois).

Chromatogram obtained with the XAD4 resin extract.

rement que ces structures sont plus abondantes dans l'éluat de la résine XAD8 (placée la première) que dans celui de la résine XAD4.

Le tableau 4a donne quelques exemples de spectres de masse des principales structures identifiées dans les extraits des résines XAD8 et XAD4 et le tableau 4b rapporte quelques unes des structures probables. Les spectres de masse sont obtenus en mode impact électronique mais la masse molaire des composés a été déterminée par un second couplage CG/SM en mode ionisation chimique. L'interprétation des spectres a été menée par recherche en banque de données. La grande majorité des structures correspond à des esters méthyliques d'acides gras ou d'acides aromatiques de faibles masses molaires. La méthylation est probablement le fait de l'action du diazométhane sur les acides correspondants. L'étude des extraits organiques non dérivés au diazométhane conforte cette remarque du fait de l'absence de pics correspondants aux produits identifiés et à leurs esters (chromatogrammes non présentés ici).

En ce qui concerne l'adsorption des différentes structures sur les résines XAD, les tableaux 4a et 4b permettent de tirer les conclusions suivantes :

- les benzènes substitués, certains hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés sont communs aux éluats organiques des deux résines ;
- les acides gras à longues chaînes et les phtalates sont plus abondants dans l'extrait de la résine XAD8. Toutefois, ce dernier résultat ne permet pas de conclure sur la rétention ou non de ces composés sur la résine XAD4 étant donné que dans le protocole expérimental utilisé, la résine XAD8 a été placée en tête des lits de résines ;
- en outre, les alcools et les aldéhydes sont mieux retenus sur la résine XAD4.

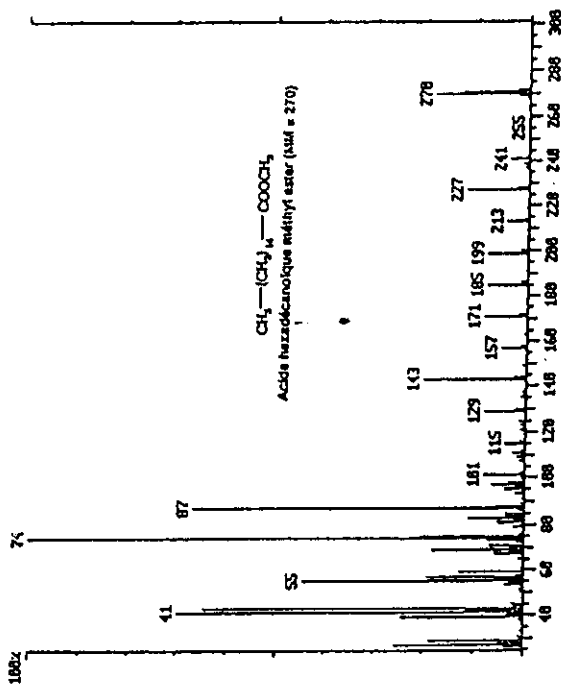
Malgré la faible teneur en COD du perméat, les chromatogrammes des extraits organiques semblent chargés. Il est donc apparu nécessaire d'évaluer la teneur de certains composés identifiés à partir d'empreintes chromatographiques réalisées sur un chromatographe PACKARD munie d'une colonne DB 5 (longueur : 30 m, DI : 0,32 mm) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Comme il était difficilement envisageable de mener une telle étude sur la totalité des composés identifiés, un nombre limité de 10 composés (acides gras, acides aromatiques et alcools) a été examiné. L'analyse en CG/FID, après dérivation au diazométhane, d'un étalon à 1 g l^{-1} en chacun des composés sélectionnés a permis d'évaluer entre 5 et 10 mg l^{-1} la teneur maximale de chacune des structures identifiées dans les extraits concentrés de résines XAD8 et XAD4.

Trois hypothèses doivent être émises pour l'évaluation de la contribution au COD du perméat de la totalité des composés identifiés, à savoir : (i) le nombre de composés les plus représentatifs dans les extraits avoisine la centaine (*cf. chromatogrammes présentés ci-dessus*), (ii) la concentration maximale de chaque produit majoritaire avoisine la valeur de 10 mg l^{-1} , (iii) la teneur élémentaire en carbone des principaux composés est d'environ 50 %.

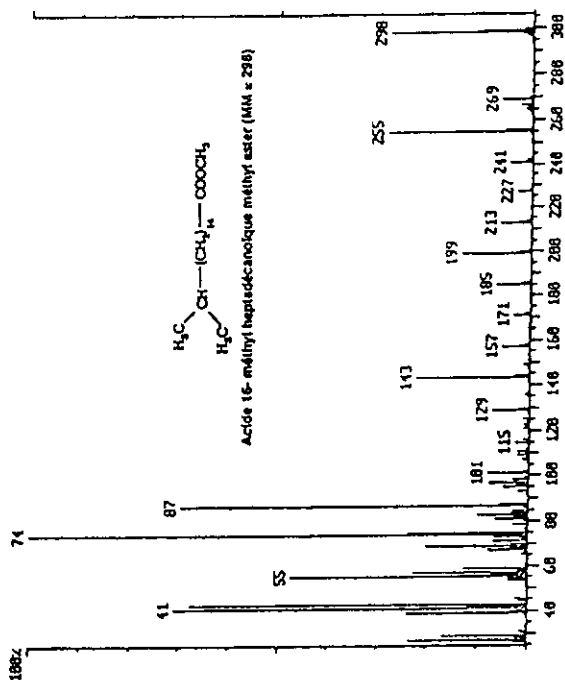
Bien que ces hypothèses simplificatrices soient critiquables, elles autorisent une évaluation grossière de la concentration en composés identifiés. En outre, en appliquant le facteur de concentration de 19 000 (obtenu en passant 19 litres d'eau sur chacune des résines adsorbantes pour aboutir à 1 ml d'extrait organique suivant le protocole présenté ci-dessus), la teneur maximale en carbone de chaque composé serait de l'ordre de $0,3 \mu\text{g l}^{-1} \text{ C}$ soit, $30 \mu\text{g l}^{-1} \text{ C}$ pour la centaine de composés considérés, ce qui représente environ 20 % du COD du perméat prélevé le 21/04/93.

ACIDES GRAS ALIPHATIQUES (MÉTHYLÉS PAR LE DIAZOMÉTHANE)

n° 27*

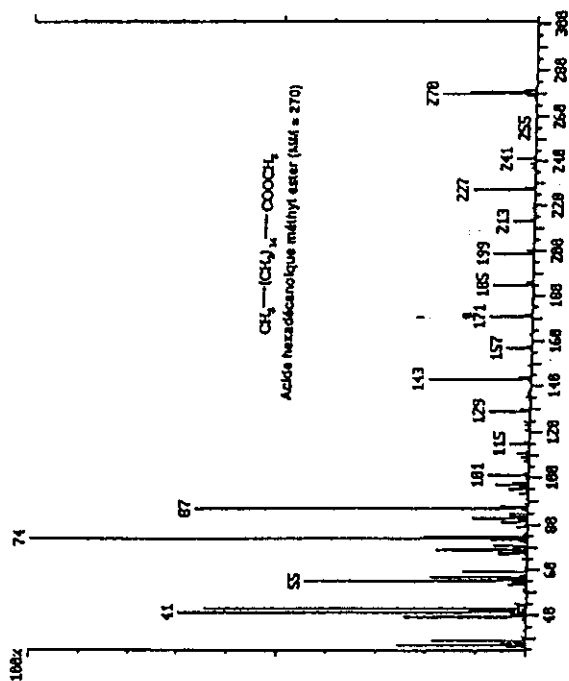


n° 32*



ACIDES GRAS ALIPHATIQUES (MÉTHYLÉS PAR LE DIAZOMÉTHANE)

n° 27*



n° 32*

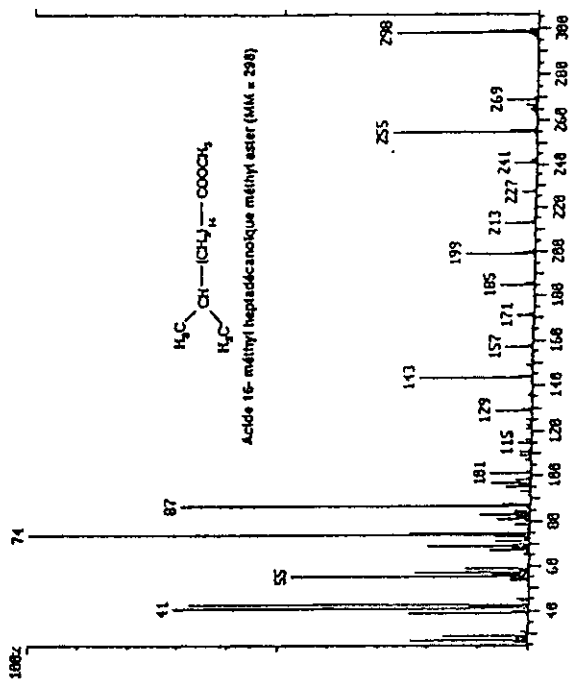
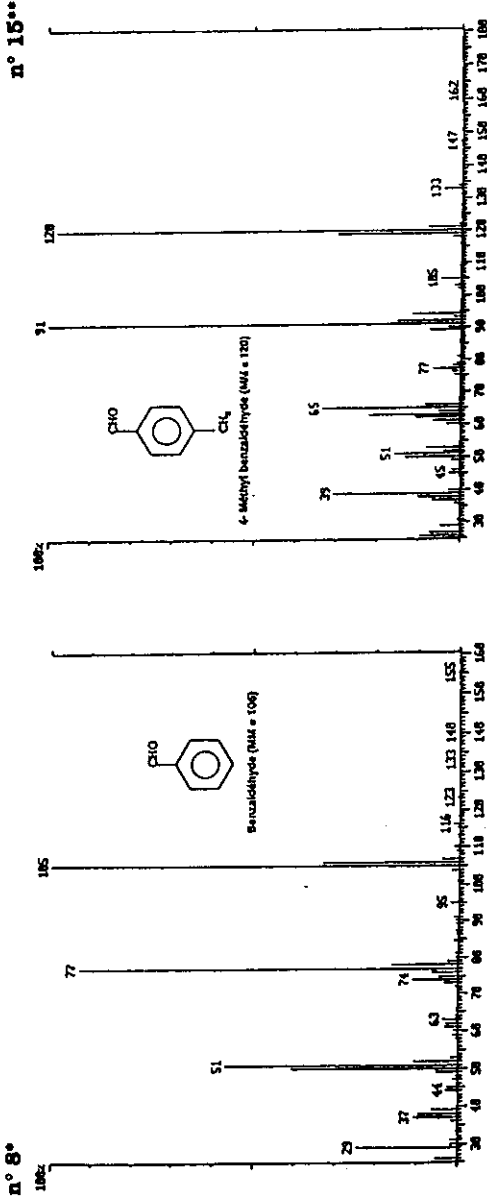


Tableau 4a Exemples de spectres de masse des principaux composés identifiés dans les extraits XAD8 et XAD4 du perméat du 21/04/93 (COD = 0,15 mg l⁻¹ ; concentration = 19 000 fois).

Table 4a Examples of mass spectra of the major compounds identified in the permeate using XAD and solvent extraction procedure.

*, ** numéros reportés sur le chromatogramme des extraits XAD8 et XAD4, respectivement.

ALDÉHYDES



Autres structures d'aldéhydes (CG/SM ou CG/ECD)

Formaldéhyde	HCHO (MM= 29)	Méthoxyacétaldéhyde	(MM= 74)
Acétaldéhyde	CH ₃ CHO (MM= 44)		

Tableau 4a (suite) Exemples de spectres de masse des principaux composés identifiés dans les extraits XAD8 et XAD4 du perméat du 21/04/93 (COD = 0,15 mg l⁻¹ ; concentration = 19 000 fois).

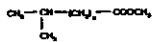
Table 4a (cont'd) Examples of mass spectra of the major compounds identified in the permeate using XAD and solvent extraction procedure.

*, ** numéros reportés sur le chromatogramme des extraits XAD8 et XAD4, respectivement.

ACIDES GRAS ALIPHATIQUES (méthylés)

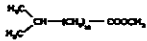
Acide 10- méthyl undécanoïque méthyl ester

n° 14* (MM= 214)



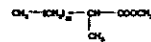
Acide 14- méthyl pentadécanoïque méthyl ester

n° 18* (MM= 270)



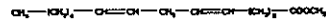
Acide 2- méthyl tétradécanoïque méthyl ester

n° 17* (MM= 256)



Acide 7,10- octadécadiénoïque méthyl ester

n° 30* (MM= 294)

**ACIDES AROMATIQUES (méthylés)**

Acide benzoïque méthyl ester (MM= 136)

n° 5* ; 12**



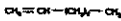
Acide 4- éthyl benzoïque méthyl ester (MM= 164)

n° 20**

**HYDROCARBURES ALIPHATIQUES**

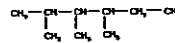
1-Décène (MM= 140)

n° 3* ; 10**



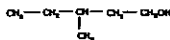
2,3,4- Triméthyl hexane (MM= 128)

n° 4* ; 11**

**ALCOOLS**

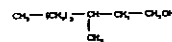
3- Méthyl pentanol (MM= 102)

n° 3**



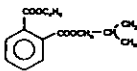
3- Méthyl 1- Hexanol (MM= 116)

n° 4**

**PHALATES**

Acide benzène 1,2- dicarboxylique butyl 2-méthylpropyl ester (MM= 278)

n° 24*



Acide benzène 1,2- dicarboxylique dibutyl ester (MM= 278)

n° 28*



Tableau 4b Exemples de structures probables présentes dans les extraits XAD8 et XAD4 du perméat du 21/04/93 (COD = 0,15 mg l⁻¹ ; concentration = 19 000 fois).

Table 4b *Examples of compounds likely present in the permeate using XAD and solvent extraction procedure.*

*, ** numéros reportés sur le chromatogramme des extraits XAD8 et XAD4, respectivement.

3.4 Identification partielle du CODB du perméat

Le tableau 5 donne les résultats obtenus concernant les ratios CODB/COD de quelques composés organiques sélectionnés. Il montre que la part prise par le CODB dans le COD des structures étudiées couvre une large gamme (0 à 76 %) suivant la nature et la structure des composés mais aussi leur masse molaire.

Les données de ce tableau permettent de constater que la biodégradabilité d'un composé est à la fois liée à sa structure chimique et aux facultés d'acclimatation de la flore bactérienne. Les acides aminés libres et les peptides représen-

Tableau 5 Détermination des ratios moyens CODB/COD de quelques familles de composés organiques en solution dans l'eau milli Q tamponnée à pH 7,5 (tampon phosphate).

Table 5 *Study of selected organics BDOC.*

Famille de composés	Nom des composés (Masse molaire en g mol ⁻¹)	COD _j ^a mg l ⁻¹ C	CODB ^b COD _i mg/mg
Acides aminés libres	DL-Thréonine (MM = 119,1) ; L-Sérine (MM = 105,1) Glycine (MM = 75,1) ; β-Alanine (MM = 89,1) DL-Leucine (MM = 131,2) ; L-Cystéine (MM = 121,6) DL-Valine (MM = 117,1) ; L-Histidine (MM = 155,2) L (+) Asparagine (MM = 150,1) ; L-Arginine (MM = 174,2) L-Acide aspartique (MM = 133,1) ; acide L-Glutamique (MM = 147,1) L-Phénylalanine (MM = 165,2) ; L-Tyrosine (MM = 181,2)	2,6 à 7,1	0,76
Peptides et polypeptides	Tyr-gly-gly (MM = 295,5) ; p-Glu-ala-glu (MM = 329,3) Arg-lys-glu-val-tyr (MM = 693,8)	3,7 à 6,3	0,63
Sucres libres et combinés	α Lactose (MM = 360,3) ; Maltose (MM = 342,3) D (+) Xylose (MM = 150,1) ; B-D (-) Fructose (MM = 180,2) β-D (+) Glucose (MM = 180,2) ; D-Acide Galactonique (MM = 215,2)	3,7 à 4,6	0,53
Acides aromatiques	Acide benzoïque, sel d'ammonium (MM = 139,2) Acide salicylique (MM = 138,1) ; acide phtalique (MM = 166,0)	5,8 à 7,7	0,53
Acides gras	Acide pélargonique (MM = 158,2) Acide pentadécanoïque (MM = 242,4)	1,0 à 3,6	0,44
Macromolécules extraites d'eaux naturelles	Acides fulviques (eau filtrée sable de Méry) Acides fulviques (origine : divers) ; acides hydrophiles (origine : divers)	4,7 à 6,9	0,04

^a Suivant la solubilité de chaque composé.

^b Ratios moyens.

tent les composés les plus facilement biodégradables parmi les structures sélectionnées. Par suite, les acides aminés auraient une part importante dans le CODB du perméat de nanofiltration de l'usine de Méry/Oise bien qu'il soit délicat d'attribuer de façon précise une part de CODB à chaque structure présente dans le perméat.

Dans l'hypothèse où le CODB du perméat est de 100 µg l⁻¹ C (limite de détection analytique), la participation moyenne des acides aminés totaux, qui sont des composés facilement bioassimilables, a pu être évaluée à environ 50 à 60 % (AGBEKODO et LEGUBE, 1995 ; AGBEKODO *et al.*, 1996a). Par contre, les acides aminés représenteraient seulement 5 % du COD de l'eau filtrée sur sable en entrée des membranes, l'élimination des acides aminés ayant été évaluée à environ 60 % contre > 95 % pour les structures de plus hautes masses moléculaires de type substances humiques (AGBEKODO et LEGUBE, 1995).

3.5 Analyse spécifique de sous-produits de chloration du perméat et de l'eau filtrée sur sable

Les tableaux 6 et 7 présentent les résultats de consommation en chlore et de potentiels de formation de trihalométhanes (PFTHM), d'acides haloacétiques (HAA) et de composés organohalogénés totaux (PFTOX) déterminés sur un perméat et une eau filtrée sur sable prélevés le 7 juillet 1993. Les résultats mettent

Tableau 6 Réactivité avec le chlore du perméat et de EFS : analyse et contribution des trihalométhanes aux PFTOX^a. Prélèvement du 07/07/93 (Conditions de chloration : 2,5 mg Cl₂/mg COD ; pH 7,5 ; 20 °C à l'obscurité).

Table 6 Chlorine demand and THMFP of the permeate and the sand filtered water.

	Demande en chlore 72 h mg l ⁻¹ Cl ₂	^b PFC ₃ μg l ⁻¹ Cl ⁻ (ou μg l ⁻¹)	PFTHM μg l ⁻¹ Cl ⁻ (ou μg l ⁻¹)	PFTOX μg l ⁻¹ Cl ⁻	^c CHCl ₃ THM % Cl ⁻ / Cl ⁻ (ou % μg/μg)	^c CHCl ₃ TOX % Cl ⁻ /Cl ⁻	^c THM TOX % Cl ⁻ /Cl ⁻
Perméat	0,1-0,2	1,9 (2,1)	6,5 (10,7)	29	29,2 (19,6)	6,6	22,6
EFS	4,7	77,0 (86,4)	115,1 (149,1)	446	66,9 (57,9)	17,3	25,8

^a Les valeurs sans parenthèses correspondent aux concentrations d'organohalogénés exprimées en μg l⁻¹ de chlorure. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux concentrations exprimées en μg l⁻¹ d'organohalogénés.

^b Actuellement en France, 30 μg l⁻¹ représente la limite de qualité pour le chloroforme. Le projet de la nouvelle directive européenne annonce 40 μg l⁻¹ pour le chloroforme.

Tableau 7 Réactivité avec le chlore du perméat et de EFS : analyse et contribution des acides haloacétiques^a aux PFTOX . Prélèvement du 07/07/93 (Conditions de chloration : 2,5 mg Cl₂/mg COD ; pH 7,5 ; 20 °C à l'obscurité).

Table 7 Haloacetic acid formation potentials of the permeate and the sand filtered water

	Acide chloroacétique μg l ⁻¹ Cl ⁻ (ou μg l ⁻¹)	Acide dichloroacétique μg l ⁻¹ Cl ⁻ (ou μg l ⁻¹)	Acide trichloroacétique μg l ⁻¹ Cl ⁻ (ou μg l ⁻¹)	Acide dibromoacétique μg l ⁻¹ Cl ⁻ (ou μg l ⁻¹)	Acide tribromoacétique μg l ⁻¹ Cl ⁻ (ou μg l ⁻¹)	Participation au PFTOX ^b (% Cl ⁻ /Cl ⁻)
Perméat	2,6 (6,8)	0,2 (0,4)	< 0,05	0,01 (0,02)	0,5 (1,5)	11
EFS	68,0 (181,0)	24,0 (43,5)	22,8 (35,0)	3,4(10,4)	12,6 (8,1)	27

^a Les valeurs sans parenthèses correspondent aux concentrations d'organohalogénés exprimées en μg l⁻¹ de chlorure. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux concentrations exprimées en μg l⁻¹ d'organohalogénés.

^b Valeurs de PFTOX présentées dans le tableau 6.

clairement en évidence la faible réactivité du perméat avec le chlore, ce qui est en accord avec d'autres données antérieurement publiées (LEGUBE *et al.*, 1994). Les trihalométhanes et les acides haloacétiques constituent les composants majoritaires du PFTOX du perméat et de l'eau filtrée sur sable. Les THM et les acides haloacétiques (HAA) représentent respectivement 23 % et 11 % des PFTOX du perméat. Les HAA majoritairement formés, suite à la chloration du perméat, sont les acides chloroacétique et tribromoacétique. Notons que les acides haloacétiques bromés ont une participation d'environ 15 % par rapport au total des acides haloacétiques formés dans le perméat.

S'agissant de l'eau filtrée sur sable, les THM et les HAA représentent respectivement 26 % et 27 % des PFTOX. Les HAA majoritaires sont par ordre décroissant de concentration : acides chloroacétique, dichloroacétique et trichloroacétique. Les acides haloacétiques bromés sont en proportion plus faible sur EFS (2 %) que sur le perméat (15 %).

Au regard des résultats présentés ci-dessus, on peut conclure que seul le tiers des PFTOX du perméat est identifiable aux PFTHM et aux potentiels de formation d'acides haloacétiques. Quant à l'eau filtrée sur sable, les THM et les HAA

représentent un peu plus de la moitié de sa teneur en TOX. En considérant les trihalométhanes d'une part et les acides haloacétiques d'autre part, on peut constater que les sous-produits de chloration majoritairement formés dans le perméat et l'eau filtrée sur sable sont le chloroforme et l'acide chloroacétique.

En outre, l'analyse d'haloacétonitriles, de chlorophénols et de chloroacétones a montré que ces composés sont absents du perméat et de l'eau filtrée sur sable chlorés dans nos conditions expérimentales.

CONCLUSION

L'utilisation de techniques analytiques spécifiques nous a permis de montrer que le COD du perméat (prélevé le 21/04/93) est en moyenne constitué d'environ 60 % d'acides aminés totaux (dont 83 % sont sous forme combinée), de 7 % d'aldéhydes (majoritairement le formaldéhyde et l'acétaldéhyde) et d'un maximum de 20 % de composés divers analysables en chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, après concentration sur résines XAD. Ces derniers composés sont majoritairement des acides gras aliphatiques et des acides aromatiques de faibles masses. Malgré le nombre important de ces structures, la concentration maximale de chacune a été estimée à $0,3 \mu\text{g l}^{-1} \text{ C}$.

Dans l'hypothèse où le CODB du perméat est de $100 \mu\text{g l}^{-1} \text{ C}$ (seuil de détection analytique), la contribution des acides aminés totaux, peut être évaluée à environ 50-60 % bien que la transposition des valeurs de CODB déterminées en solution pure, à un milieu plus complexe (mélange de plusieurs composés) soit critiquable.

Bien que la participation des hydrates de carbone au COD du perméat n'ait pas été déterminée précisément, les informations acquises dans cette étude et les données bibliographiques permettent de penser raisonnablement que ces structures ont une part importante au COD restant et probablement au CODB du perméat. Par suite, La participation des sucres libres et combinés peut être estimée, par différence, à environ 20 % du COD du perméat. En considérant les ratios CODB/COD déterminés dans cette étude, la participation des hydrates de carbone peut également être évaluée à 30 % du CODB du perméat.

L'identification et l'analyse des sous-produits de chloration, montrent que les trihalométhanes et les acides haloacétiques sont les principaux constituants identifiables du PFTOX du perméat. Toutefois, ils ne représentent que 34 % du PFTOX du perméat. Étant donné que les acides aminés représentent à eux seuls la quasi totalité de la demande en chlore du perméat, les autres sous-produits de chloration non identifiés seraient probablement des nitriles chlorés, des chloramines, des chloroaldéhydes qui sont parmi les principaux intermédiaires réactionnels de la chloration des acides aminés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AGBEKODO K.M., 1994. Elimination par nanofiltration des composés organiques d'une eau de surface prétraitée. Caractérisation du carbone organique dissous avant et après nanofiltration. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- AGBEKODO K.M., LEGUBE B., COTÉ P., BOURBIGOT M.-M., 1994. Performance de la nanofiltration pour l'élimination de la matière organique naturelle : essais sur l'usine de Méry/Oise. *Revue des Sci. de l'Eau*, 7, 2, 183-200.
- AGBEKODO K.M., LEGUBE B., 1995. Distribution du CODB d'une eau de surface ayant subi deux types de traitements différents. *Environ. Technol.*, 16, 7, 657-666.
- AGBEKODO K.M., LEGUBE B., COTÉ P., 1996a. Organics in NF Permeate. *Jour. AWWA*, 88, 5, 67-74.
- AGBEKODO K.M., LEGUBE B., DARD S., 1996b. Atrazine and Simazine Removal Mechanisms by Nanofiltration : Influence of Natural Organic Matter Concentration. *Wat. Res.* In press
- BOURBIGOT M.-M., COTÉ P., AGBEKODO K.M., 1993. Nanofiltration : An Advanced Process for the Production of High Quality Drinking Water. In *proceedings of 1993 AWWA Membrane Technol. Conf.*, Baltimore, Md.
- COTÉ P. *et al.*, 1993. Nanofiltration for Surface Water Posttreatment : The Case of Méry-sur-Oise in the Paris Suburbs. In *proceedings of 1993 AWWA Membrane Technol. Conf.*, Baltimore, Md.
- CROUÉ J.-P., LEFEBVRE E., MARTIN B., LEGUBE B., 1993. Removal of Dissolved Hydrophobic and Hydrophilic Organic Substances During Coagulation/Flocculation of Surface Waters. *Wat. Sci. Technol.*, 27, 11, 148-152.
- DOSSIER BERNE F., MERLET N., PANAI S., LEGUBE B., 1993. Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement. *Environ. Technol.*, 15, 901.
- EL MORER, 1992. Contribution à l'étude cinétique de la chloration des acides aminés libres et combinés. Thèse de 3^e Cycle, Université de Tétouan, Maroc.
- GLAZE W.H., KOZA M., CANCELLA D., 1989. Ozonation By-Products. 2. Improvement of an Aqueous-Phase Derivatization Method for the Detection of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds Formed by the Ozonation of Drinking Water ». *Environ. Sci. Technol.*, 23, 7, 838-847.
- HUREIKI L., 1993. Étude de la chloration et de l'ozonation d'acides aminés libres et combinés en milieu aqueux dilué. Doctorat de l'Université de Poitiers, n° d'ordre 21.
- JADAS HÉCART A., 1989. Contribution à l'étude de la demande en chlore à long terme d'une eau potable. Modélisation et identification de précurseurs organiques. Doctorat de l'Université de Poitiers, n° d'ordre 282.
- JORET J.-C., LEVI Y., 1986. Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique. *Trib. Cebedeau*, 39, 510, 3-9.
- KOPP V., TANGHE N., FAIVRE M., 1993. Tertiary Refining by Nanofiltration of Surface Water in the Paris Region. In *Proceedings of Wasser Berlin Conf.*, Berlin, Germany.
- LE CLOIREC-RENAUD C., 1984. Analyse et évolution de la micropollution organique azotée dans les stations d'eau potable : Effet de la déchloration sur les acides aminés. Thèse de l'Université de Rennes I, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, n° d'ordre 174.
- LEGUBE B., AGBEKODO K., COTÉ P., BOURBIGOT M.-M., 1994. Removal of Organohalide Precursors by Nanofiltration. In *Proceedings of the IWSA International Conference on « Disinfection of Potable Water »*, Johannesburg, South Africa.
- MALCOLM R.L., THURMAN E.M., AIKEN G.R., 1977. The Concentration and The Fractionation of Trace Organic Solutes from Natural and Polluted Waters Using XAD8, a Methyl-methacrylate Resin - In *Proceedings of the 11th Annual Conference on Trace Substances in Environmental Health*, pp 307-314.
- TAYLOR J.-S., THOMPSON D.M., CARSWELL J.K., 1987. Applying Membrane Processes to Groundwater Sources for Trihalomethane Precursor Control - *Journal of AWWA*, 79, 8, 72-82
- THURMAN E.M., 1985. Developments in Biochemistry : Organic Geochemistry of Natural Waters - NIJHOFF M., JUNK W. Publishers, DORDRECHT.
- YAMADA H., SOMIYA I. (1989). The Determination of Carbonyl Compounds in Ozonated Water by the PFBOA Method. *Ozone Sci. Eng.*, 11, 127-141.