

Étude par des paramètres globaux de la matière organique d'eaux brutes et clarifiées

Study of organic matter from raw and clarified waters
by general analytical parameters

66 / 97458

E. LEFEBVRE¹

Reçu le 15 décembre 1993, accepté le 20 décembre 1994*.

SUMMARY

The following paper presents the work being carried out in a general study of natural organic matter. The three lines of work chosen by SAUR concern:

- The fluorescence of natural waters or humic substances (SIMON *et al.*, 1993);
- The determination of dissolved hydrophobic and hydrophilic substances on each step of a water treatment plant (CROUE *et al.*, 1992a and b);
- The molecular weight fractionation of dissolved organic matter, subject of this paper.

The different raw or clarified waters (respectively rw and cw) were sampled in SAUR water plants. Some inorganic analytical characteristics of some raw waters are given in table 1. All raw and clarified water samples were characterized according to total organic carbon (TOC), UV absorbance (254 nm) and trihalomethane formation potential (THMFP) under the following conditions: about 20°C, 4 mg Cl₂/mg TOC, and a 72-hour contact time in the dark. A Dohrmann DC80 and a Uvikon 930 were used for the determination of TOC (DOC) and UV-absorbance at 254 nm, respectively. When a preoxydation step was employed at the water plant, the clarification treatment was performed with a laboratory apparatus described in another paper (LEFEBVRE and LEGUBE, 1990). Bioeliminable Organic Dissolved Carbon in water was determined by the method described by JORET and LEVI (1986). Cl₂ and ClO₂ demands of raw and clarified waters were conducted as batch operations with oxidant doses of 1, 2 and 4 mg oxidant per mg TOC. Residual chlorine and chlorine dioxide in solutions were determined respectively by spectrophotometric measurements by two colorimetric methods: the DPD and ACVK methods.

1. SAUR/Direction Technique, Centre Pierre Crussard, 2 rue de la Bresle, 78310 Maurepas.

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

Ultrafiltration was conducted on raw and clarified waters to determine apparent molecular weight distribution (AMW). Organic matter distribution was determined with an Amicon system (stirred cell) with membranes characterized by nominal cutoff limits of 10, 1 and 0.5 kilodaltons. For each cutoff membrane, we took the initial water and a new membrane was used for each filtration. All permeates were characterized according to TOC and UV absorbance.

In the case of clarified waters, the results included all the data, whatever the coagulant salt and its applied dosage.

As shown in figures 1 and 2, no relation exists between UV_{rw} absorbance or the ratio UV_{rw}/TOC_{rw} and TOC_{rw}. For the same raw water, the ratio UV_{rw}/TOC_{rw} fluctuates according to a change between fulvic, humic and hydrophilic acids during the seasons (fig. 3). A better relation between UV_{cw} and TOC_{cw} was obtained: $UV_{cw} (254 \text{ nm}, 5 \text{ cm}) = 0.1091 \text{ TOC}_{cw} - 0.0231$ ($r^2 = 0.758$), demonstrating that organic matter, which resists coagulation, has quite the same aromaticity whatever the water source (fig. 9). An approximation of TOC_{cw} can be done by a simple measurement of UV_{cw} at 254 nm. Figure 4 shows a correlation between DOC_{rw} and TOC_{rw} ($DOC_{rw} (\text{mg/l}) = 0.888 \text{ TOC}_{rw} + 0.094$; $r^2: 0.945$).

Except for 2 waters, UV absorbance removal was greater than TOC removal (fig. 13).

The AMW distribution of all the studied waters was influenced in the same degree by clarification, with a shift in DOC and UV absorbance to the < 1 kd fraction (fig. 14). Organic matter with AMW above 1 kd was essentially removed during clarification, since TOC concentrations were found slightly to be lower or unchanged in the < 1 kd fraction. But in some cases (e.g. : Charente, table 4) a significant removal of the < 1 kd fraction was obtained. Decrease in the relative UV/TOC ratio between raw and clarified waters was also observed with the different fractions. Nevertheless, in the case of 4 clarified waters (table 2), the > 10 kd fraction can represent at most 49.7% and 57.3% respectively of TOC_{cw} and UV_{cw} absorbance. All of the coagulants (ferric chloride, aluminium sulfate or prepolymerised alum salts) were completely ineffective in removing dissolved organic matter with an AMW of less than 500 daltons. The significant removal of high molecular weight compounds is followed by a small reduction in the THMFP expressed in µg per mg of TOC.

The THM formation potential (THMFP) of raw waters is affected by the water source. Chloroform accounted for 85.4% of the THMFP_{rw} and its average value was 63 µg per mg TOC_{rw}. The clarified waters showed a marked difference in their THMFP distribution. Chloroform percentage was very different, ranging between 30 and 93% of THMFP_{cw}.

Clarification treatment slightly reduced the Cl₂ and ClO₂ demands of the waters: 2.7 mg Cl₂/mg TOC_{rw} and 2.3 mg Cl₂/mg TOC_{cw}; 2.5 mg ClO₂/mg TOC_{rw} and 2.3 mg ClO₂/mg TOC_{cw}.

An estimation of TOC removal by coagulation with aluminium salts can be done by ultrafiltration of this unknown water with a nominal cutoff of 10 kd (fig. 15).

The value of the fraction above 10 kd or below 1 kd could be a useful parameter for the determination of the type of an unknown water, whatever the analytical parameters (tables 3a and 3b). In the case of reservoir raw waters, the order of fractions distribution was logical, whatever the analytical parameters (TOC or UV absorbance): the > 10 kd fraction; the 10 kd >> 1 kd fraction and the < 1 kd fraction (fig. 6 and 7). Figures 6 and 7 do not show the same sequence in the case of river water (e.g.: Mayenne, Garonne, Thames,...).

No relation exists between BDOC_{rw} and TOC_{rw} or UV_{rw}/TOC_{rw} ratio (Fig. 5a and 5b). BDOC_{rw} represents 0 to 36.4 percent of TOC_{rw}. BDOC removal by coagulation is very different from one water to another (table 5), varying from 35% to 100%.

Key-words : raw waters, clarified waters, ultrafiltration, TOC, DOC, BDOC, UV at 254 nm, chlorine, chlorine dioxide.

RÉSUMÉ

Incluse dans une étude plus générale de caractérisation de la Matière Organique des eaux naturelles superficielles, cette partie présente les résultats obtenus par ultrafiltration. Les différents paramètres analytiques suivis concernent le COT, COD, CODB, UV à 254 nm et le potentiel de formation des trihalométhanes (pTHM). Les méthodes expérimentales, mises en œuvre sur les eaux brutes et clarifiées (notées eb et ec respectivement), comprennent l'ultrafiltration (seuils de coupure : 10, 1 et 0,5 kilodaltons), les demandes en chlore et en bioxyde de chlore ainsi que l'étape de clarification, si sur les usines une préoxydation existe.

Le seuil de coupure de 10 kd ou 1 kd caractérise l'origine d'une eau brute. Les eaux de barrage, contrairement aux eaux « courantes », ont un classement logique des différentes fractions des masses moléculaires apparentes et ceci quel que soit le paramètre analytique suivi (COT ou absorbance UV). Sur toutes les eaux clarifiées ultrafiltrées, la fraction supérieure à 1 kd reste majoritaire. Dans nos conditions expérimentales, ce seuil de coupure induit le changement le plus significatif entre une eau brute et son eau clarifiée. La valeur de l'absorbance UV_{ec} permet dans un premier temps d'approximer la valeur du COT_{ec}.

Les autres paramètres analytiques (CODB, pTHM et demandes en oxydants) aussi bien sur les eaux brutes que clarifiées n'ont pas pu être corrélées avec un ou plusieurs autres paramètres physico-chimiques de ces mêmes eaux.

Mots clés : eaux brutes, eaux clarifiées, ultrafiltration, COT, COD, CODB, UV à 254 nm, chlore, bioxyde de chlore

1 – INTRODUCTION

Les concentrations de carbone organique total (COT) peuvent varier en fonction des eaux naturelles de 0,5 (cas de l'eau de mer) à 30 mg l⁻¹ (cas des marécages) (THURMAN, 1985). Dans le cas des eaux superficielles, les valeurs généralement rencontrées vont de 2 à 10 mg l⁻¹ COT (FIELDING et PACKHAM, 1977 ; CRATHORNE *et al.*, 1984) avec quelques teneurs plus élevées dans le cas des eaux de retenue.

Le traitement des eaux de surface fait de plus en plus appel à des technologies avancées (oxydation combinée (H₂O₂/O₃), couplage ozonation/filtration sur charbon actif en grains). Cependant, l'efficacité de tous ces traitements sophistiqués de « finition » dépend fondamentalement de la performance de l'étape de clarification (coagulation/floculation, décantation et filtration sur sable) car un des paramètres limitant de tels procédés est la teneur en matière organique.

La matière organique est généralement définie dans sa globalité par les mesures de carbone organique total (COT), de carbone organique dissous (COD) ou encore par l'oxydabilité en milieu acide et à chaud.

Ce raisonnement a conduit la SAUR à engager une étude générale sur la matière organique de façon à mieux cerner son élimination par la clarification et/ou son influence lors des traitements de « finition ». Cette étude comporte trois axes de recherche :

- la fluorescence de la matière organique dissoute en collaboration avec le laboratoire de Photophysique et Photochimie moléculaire de l'Université de Bordeaux I (SIMON *et al.*, 1993). En effet, une des caractéristiques des eaux naturelles superficielles est sa capacité d'absorber dans l'ultra-violet et le visible et de fluorescer (EWALD *et al.*, 1983 ; VISSER, 1983). Cette fluorescence provient de la présence de substances humiques et plus particulièrement des acides fulviques (EWALD *et al.*, 1984) ;

- la distribution interne hydrophobe/hydrophile du carbone organique dissous, étude menée avec le laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances de l'Université de Poitiers (CROUE *et al.*, 1992 a et b). Cette procédure, basée sur les travaux de THURMAN et MALCOLM (1981), repose sur l'adsorption des composés organiques à pH acide sur des résines XAD8 et XAD4 ;

- l'ultrafiltration des eaux naturelles et clarifiées, objet de cet article.

La distribution des Masses Moléculaires de la Matière Organique peut être déterminée par des techniques différentes :

- la dispersion des rayons X avec faible angle, l'ultracentrifugation (AIKEN, 1988) ;

- la chromatographie d'exclusion sur gel (HART, 1980 ; URANO *et al.*, 1980) ;

- l'ultrafiltration (OGURA, 1974 ; WHEELER, 1976).

En théorie, l'ultrafiltration est un procédé simple basé sur le principe suivant : sous une pression hydrostatique, les molécules des solutés de taille supérieure à celle des pores sont retenues et concentrées, pendant que les plus petites passent à travers elle. En pratique, de nombreux problèmes propres à l'ultrafiltration doivent être pris en compte :

- non uniformité de la taille des pores (AIKEN, 1984) ;

- la dépendance de la pression et du gradient de concentration (MANKA et REBHUN, 1982 ; AIKEN, 1984 ; OGURA, 1974) ;

- la réactivité des matières humiques avec la membrane et entre elles (BUFFLE *et al.*, 1978).

De nombreuses analyses sont réalisées à la fois sur l'eau brute et l'eau clarifiée, afin de mieux cerner son comportement. En règle générale, il s'agit du bilan ionique, pH, COT, absorbance UV à 254 et 270 nm, ainsi que le dosage de certains composés minéraux (fer, manganèse, aluminium, ammoniac) selon l'origine de l'eau.

L'objectif de cette étude est de permettre la corrélation des différents paramètres mis en évidence.

2 – MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

2.1 Méthodes expérimentales

Le pH de l'eau brute est mesuré au moment du prélèvement sur la station de production d'eau potable, en tenant compte de sa température. L'étape de clarification conditionne le pH de l'eau filtrée. En effet, le pH est régulé ou non en fonction du coagulant utilisé et de la filière de traitement de l'usine.

Carbone organique : les mesures du carbone organique total (COT) et dissous (COD) et du carbone organique dissous biodégradable (CODB) sont effectuées sur un appareil Dohman DC 80, par oxydation UV-persulfate selon la norme NF T 90-102 ; la précision des analyses dans la gamme 0,1 à 20 mg l⁻¹ est de $\pm 0,05$ mg l⁻¹ avec un intervalle de confiance de 95 %.

Densité Optique : les mesures d'absorbance UV sont réalisées à 254 et 270 nm sur un spectrophotomètre UVIKON 930, avec un trajet optique de 1 ou 5 cm (cuve en quartz) ; la précision de l'appareil est alors de $\pm 0,004$. Ces deux longueurs d'onde sont souvent retrouvées dans la littérature pour caractériser les doubles liaisons conjuguées et les cycles aromatiques.

Les analyses de trihalométhanes sont réalisées par chromatographie en phase gaz (injecteur Head space DANI, chromatographe VARIAN 3300, colonne mégabore DB 620 de 30 m, détecteur à capture d'électrons).

Toute la verrerie, utilisée pour les différents échantillonnages ou pour les expérimentations, est préalablement passée au four à 550 °C pendant 3 heures pour éliminer toute trace de matière organique. Dans le cas des demandes en oxydants, elle est ensuite stockée dans une solution diluée de chlore ou de bioxyde de chlore pour inhiber sa demande, rincée à l'eau ultra-pure (ensemble Millipore : COT < 0,1 mg l⁻¹, résistivité = 18 MégaOhms cm), puis séchée à l'étuve à 40 °C.

2.2 Clarification

Dans l'optique de notre étude, il n'est pas envisagé d'optimiser cette étape pour chaque type d'eau ; cependant, nous réaliserons, en plus des conditions opératoires de l'usine de production d'eau, une clarification au chlorure ferrique à un taux prédéfini comme étant optimum, 2 mg Fe/mg COT à un pH régulé à 5,50 (LEFEBVRE, 1990).

L'étape de clarification est réalisée au laboratoire lorsque l'eau subit une préoxydation sur l'usine de production d'eau potable. Le taux de coagulant mis en œuvre est :

- soit fonction d'un optimum prédéfini : cas du chlorure ferrique, 2 mg Fe(III)/mg COT à pH 5,50 (LEFEBVRE, 1990) ;
- soit fonction des conditions industrielles : utilisation du coagulant et du taux de traitement des stations (Aqualenc, WAC, sulfate d'alumine, chlorure ferrique).

Le schéma du montage est commun pour l'ensemble de la clarification et a déjà été décrit précédemment (LEFEBVRE et LEGUBE, 1990). Après décantation, une pompe alimente la colonne de filtration sur sable en eau décantée

prélevée à une hauteur constante dans chaque bécher. Les caractéristiques de cette étape sont les suivantes : hauteur du massif filtrant : 200 mm ; diamètre de la colonne : 26 mm ; sable lavé avant chaque expérimentation ($TE = 1,05$ mm ; $Cu = 1,33$) ; vitesse de filtration : 6 m h^{-1} .

2.3 Ultrafiltration

L'objectif de l'ultrafiltration dans notre étude est de caractériser la matière organique par son fractionnement à différents seuils de coupure. D'après la littérature, la reproductibilité est estimée à 5 % près pour de faibles teneurs en matière organique, et à 10 % pour de fortes teneurs. En effet, la concentration initiale de la solution influence le taux de rétention des fractions à haut poids moléculaire ; ainsi, si la concentration de la solution augmente, on observe un accroissement de la fraction de haut poids moléculaire et une réduction de la fraction de bas poids moléculaire (BUFFLE *et al.*, 1978). Ceci peut être dû aux interactions entre les matières humiques et la surface de la membrane ou entre elles pour former des agrégats (AIKEN, 1984).

Le protocole expérimental, utilisé dans notre étude, essaie de minimiser au maximum ces interférences. C'est pourquoi le terme de masse moléculaire apparente est employé (MMap). De plus, la base des discussions sera axée sur l'observation des tendances et non pas sur les valeurs absolues.

L'ultrafiltration est réalisée avec une cellule AMICON 8400 (capacité 350 ml), branchée sous hélium purifié pour éviter une contamination de l'échantillon par le gaz.

Les membranes, YM10, YM1 et YC05, sont choisies en fonction de leur seuil de coupure respectivement 10, 1 et 0,5 kilodaltons. Avant utilisation, les membranes sont abondamment lavées à l'eau Milli-Q, afin d'éliminer la couche de glycérine protectrice, puis ensuite rincées dans la cellule d'ultrafiltration à l'eau Milli-Q, jusqu'à ce que le COT du perméat atteigne $0,1 \text{ mg l}^{-1}$, c'est-à-dire le COT de l'eau ultra pure.

350 ml d'échantillon sont placés dans la cellule, mais les 25 premiers ml de perméat ne sont pas récupérés pour éviter toute dilution. Certains travaux (OGURA, 1974 ; AIKEN, 1984 ; WHEELER, 1976) ont montré que l'augmentation progressive de la concentration en carbone organique dans le rétentat entraîne le passage de composés de masse théoriquement supérieure au seuil de coupure de la membrane ; nous ne récupérerons donc qu'une partie du perméat, soit 170 ml. Toutes les analyses sont pratiquées sur le perméat et pour chaque seuil de coupure, nous sommes toujours partis de la solution mère.

2.4 Demande en chlore

La notion de demande en chlore est utilisée, en raison des forts taux d'oxydant appliqués (1 à $4 \text{ mg Cl}_2/\text{mg COT}$), non compatibles avec un traitement sur l'usine de production d'eau potable.

Toutes les chlorations sont réalisées à partir d'une solution mère à $10 \text{ g l}^{-1} \text{ Cl}_2$, préparée à partir d'une solution commerciale d'eau de Javel. La solution mère est titrée par iodométrie en milieu acide (RODIER, 1984).

Le dosage du chlore libre et total résiduel se fait par mesure spectrophotométrique de la coloration d'une solution de DPD (N,N-diéthylphénylène 1,4 diamine). En présence d'un oxydant, la DPD s'oxyde en une mériquinone stable, que l'on peut doser à 515 nm. Afin de satisfaire à l'un des buts de cette étude, c'est-à-dire l'utilisation éventuelle sur le terrain, la norme NFT 90-038 a été simplifiée par l'emploi de pastille DPD n°1 (PALINTEST). Le chlore libre est dosé après ajout d'une pastille, puis le chlore total en présence d'iodure de potassium.

Après ajout de la quantité de chlore nécessaire, les flacons sont conservés à l'obscurité et à température ambiante.

Potentiel de formation des trihalométhanes (pTHM) : la détermination du potentiel de formation des sous-produits halogénés se fait pour un taux de 4 mg Cl₂/mg COT, pendant 72 heures, à l'obscurité et à 20 °C.

2.5 Demande en bioxyde de chlore

Le bioxyde de chlore est préparé au laboratoire par action de l'acide sulfurique sur le chlorite de sodium. La solution mère est titrée par spectrophotométrie à 360 nm, avec un coefficient d'absorption molaire de 1 200 l mol⁻¹ cm⁻¹ (GORDON *et al.*, 1972), avec une gamme de linéarité jusqu'à 65 mg l⁻¹.

Le dosage du bioxyde de chlore résiduel se fait par la mesure de la décoloration d'une solution d'acide chrome violet de potassium (ACVK), à la longueur d'onde de 548 nm, dans des cuves en verre de 5 cm, pour une meilleure précision. La décoloration de l'ACVK est linéaire avec la concentration en oxydant jusqu'à 3 mg l⁻¹ dans les conditions de dosage utilisées. La concentration de la solution d'ACVK est vérifiée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 548 nm ; la solution diluée au dixième doit avoir une absorbance de l'ordre de 0,155 cm⁻¹ (MASSCHELEIN *et al.*, 1989).

La demande en bioxyde de chlore est réalisée sur l'eau brute et l'eau clarifiée, aux mêmes taux de traitement que lors de la demande en chlore, soit 1, 2 et 4 mg ClO₂/mg COT.

Les flacons sont conservés à l'obscurité à température ambiante pour éviter la photodécomposition du bioxyde de chlore. En effet, BEN AMOR *et al.* (1990) ont montré une bonne stabilité des solutions diluées de bioxyde de chlore dans l'eau ultrapure à l'obscurité. Les prélèvements pour dosages sont effectués de façon à suivre l'évolution de l'oxydant résiduel au cours du temps.

2.6 Détermination du CODB

La détermination du CODB est effectuée en utilisant la méthode décrite par JORET et LEVI (1986), incubation en présence de bactéries fixées sur sable.

Le sable avant chaque ensemencement est lavé à l'eau ultra-pure jusqu'à ce qu'il ne relargue plus de COT. Le ratio mis en œuvre est de 250 g de sable/750 ml d'échantillon. Chaque flacon est aéré pendant toute la durée de l'expérimentation.

Le suivi du COD est réalisé pendant plusieurs jours, chaque échantillon étant filtré sur filtre MILLIPORE de porosité $0,45 \mu\text{m}$ (MILLEX-HV) préalablement rincé avec de l'eau ultra-pure avec contrôle du COD. Chaque analyse est effectuée en *triplicata*.

2.7 Notations

Tout ce qui concerne les eaux brutes sera indicé eb tandis que pour les eaux clarifiées nous utiliserons ec. Dans le cas d'une clarification au chlorure ferrique la notation * suivra le nom de l'eau.

3 – RÉSULTATS

3.1 Les eaux brutes

3.1.1 Description des différentes eaux brutes

Les différentes eaux brutes ont des origines diverses : fleuves, rivières, canal ou barrages. Les minéralisations sont très diverses et quelques exemples sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1 Caractéristiques physico-chimiques de différentes eaux brutes

Table 1 Physicochemical parameters of different raw waters

	Tamise (fleuve)	Loire (fleuve)	Mayenne (rivière)	Charente (fleuve)	Bas Rhône (canal)	Chamboux (barrage)	Apremont (barrage)	Kerne Uhel (barrage)
pH	7,8	7,5	7,8	7,68	8,11	6,7	7,05	6,52
Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	720	352	313	605	282	76,5	212	178
Turbidité (NTU)	1,9	7,0	3,5	4,8	1,5	1,75	1,5	2,8
THI (°f)	31,2	15,7	10,3	30,4	16,3	2,6	10,8	4,31
TAC (°f)	23,6	11,4	5,05	22,4	10,3	2,3	3,7	2,0
Cl ⁻ (mg l ⁻¹)	47	25,1	34	32,4	13	3,9	41	25,7
SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	51	28,8	22	42,5	54	8	33,8	9,95
NO ₃ ⁻ (mg l ⁻¹)	26	15,9	31	25,5	5	3,4	33	18,8
NH ₄ ⁺ (mg l ⁻¹)	0	0,10	0,15	0,15	0	0,1	—	0
Fe (mg l ⁻¹)	0,06	0,299	0,211	0,023	0,043	0,711	0,192	0,67
Mn (mg l ⁻¹)	0,06	0,053	0,019	< 0,005	0,011	0,062	0,187	0,031
Al (mg l ⁻¹)	—	0,331	0,026	0,424	0,03	0,078	0,467	0,09

Les eaux les plus et les moins minéralisées sont respectivement celles de la Tamise ($\mu = 720 \mu\text{S cm}^{-1}$) et du barrage du Chamboux ($\mu = 76,5 \mu\text{S cm}^{-1}$). Globalement, les eaux de barrage ont un TAC plus faible que les eaux issues des rivières ou fleuves. Toutes les eaux brutes étudiées ont une turbidité inférieure à 10 NTU sauf la Garonne de turbidité égale à 90 NTU. Ces eaux contiennent aussi du fer et du manganèse en proportion variable (tabl. 1).

Les teneurs en Matière Organique sont bien évidemment très variables allant de 2,20 mg C l⁻¹ dans le cas du canal latéral du Bas Rhône à 18,70 mg C l⁻¹ en ce qui concerne le barrage de Kerne Uhel. Si la matière organique est appréhendée par le paramètre UV à 254 nm, les deux extrêmes sont de 0,042 cm⁻¹ (canal latéral du Bas Rhône) et 0,766 cm⁻¹ (Kerne Uhel).

3.1.2 Relation entre les différents paramètres généraux

La figure 1 exprime l'UV₂₅₄ en fonction de la teneur initiale en COT₂₅₄. Notons que la Garonne est un cas à part puisque cette eau a une turbidité de 90 NTU. La relation linéaire obtenue entre ces deux paramètres (UV₂₅₄ (254 nm, 5 cm) = 0,1786 COT₂₅₄ - 0,0899) n'est pas satisfaisante du fait de la valeur du coefficient de régression linéaire ($r^2 = 0,697$).

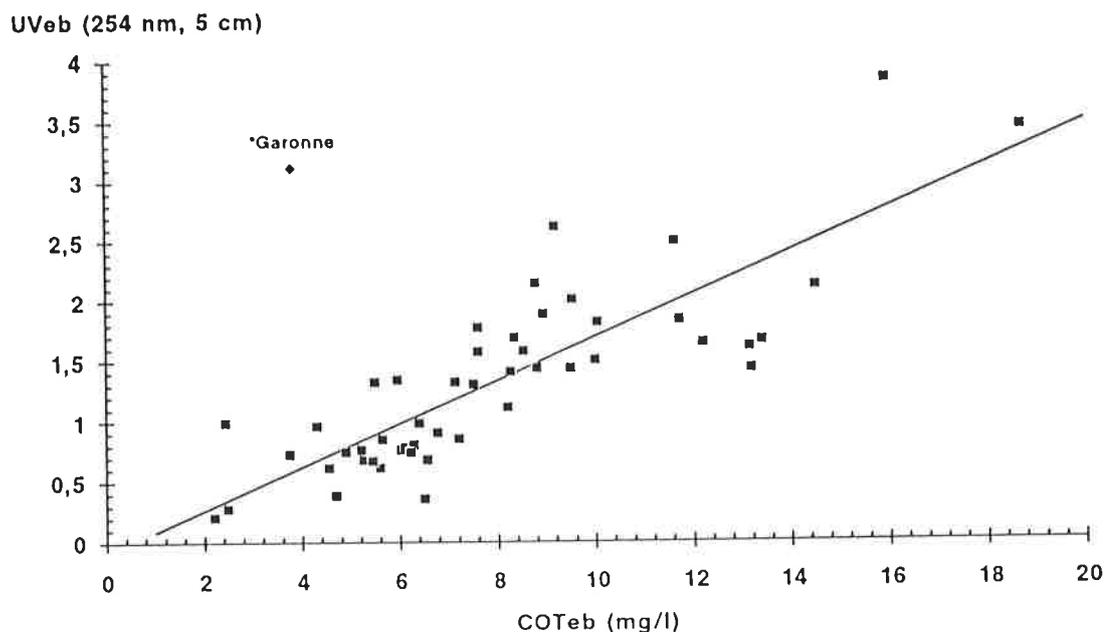


Figure 1 Évolution de l'absorbance UV₂₅₄ en fonction du COT₂₅₄.
UV₂₅₄ absorbance at 254 nm versus TOC₂₅₄.

Si nous traçons le rapport UV₂₅₄/COT₂₅₄ en fonction de l'absorbance UV₂₅₄ à 254 nm, c'est-à-dire globalement la teneur en composés aromatiques de la matière organique, l'ensemble des points est très dispersé (fig. 2). En excluant le cas de la Garonne, les deux extrêmes sont la Charente et le Chamboux avec des valeurs respectives du rapport UV₂₅₄/COT₂₅₄ de 11 et 57 cm⁻¹ g⁻¹.

Le manque évident de relation simple entre les paramètres UV₂₅₄ à 254 nm et COT₂₅₄ est probablement dû à un changement interne de la matière organique (ratio Acide Humique/Acide Fulvique/Acide Hydrophile) au cours des saisons de l'année. La figure 3 illustre la variation interne de la Matière Organique dans le cas particulier de la Mayenne. Notons que les valeurs maximales du rapport UV₂₅₄/COT₂₅₄ sont obtenues durant la période hivernale.

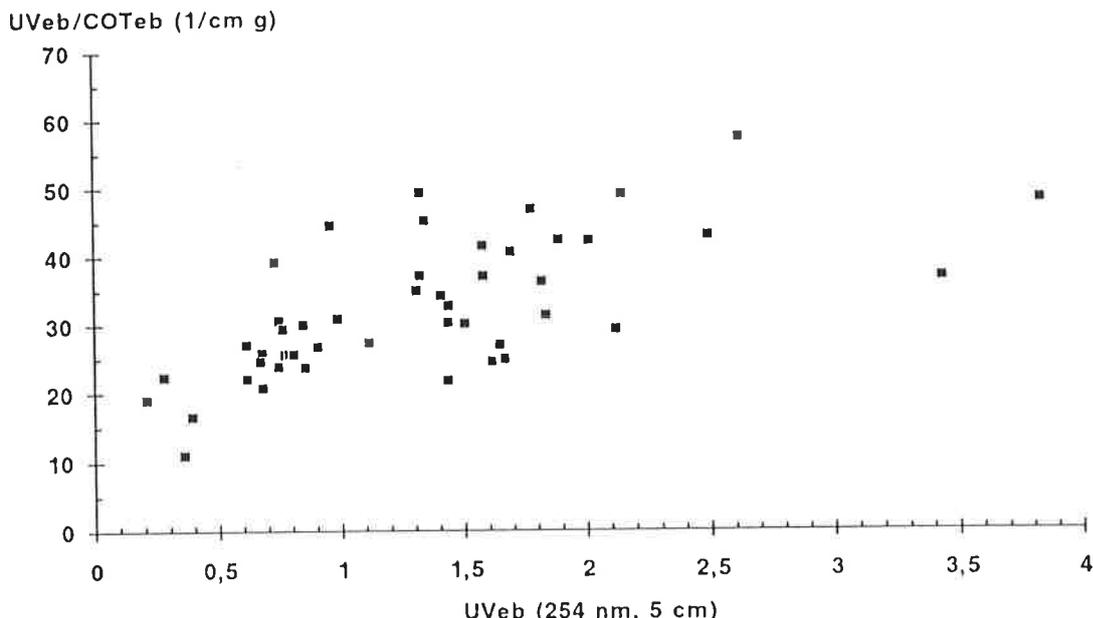


Figure 2 Relation entre le rapport UVeb/COTeb et l'absorbance UVeb à 254 nm (Garonne exclue).

Relation between the ratio UVrw/TOCrw and UVrw absorbance at 254 nm (Garonne isn't taken into account).

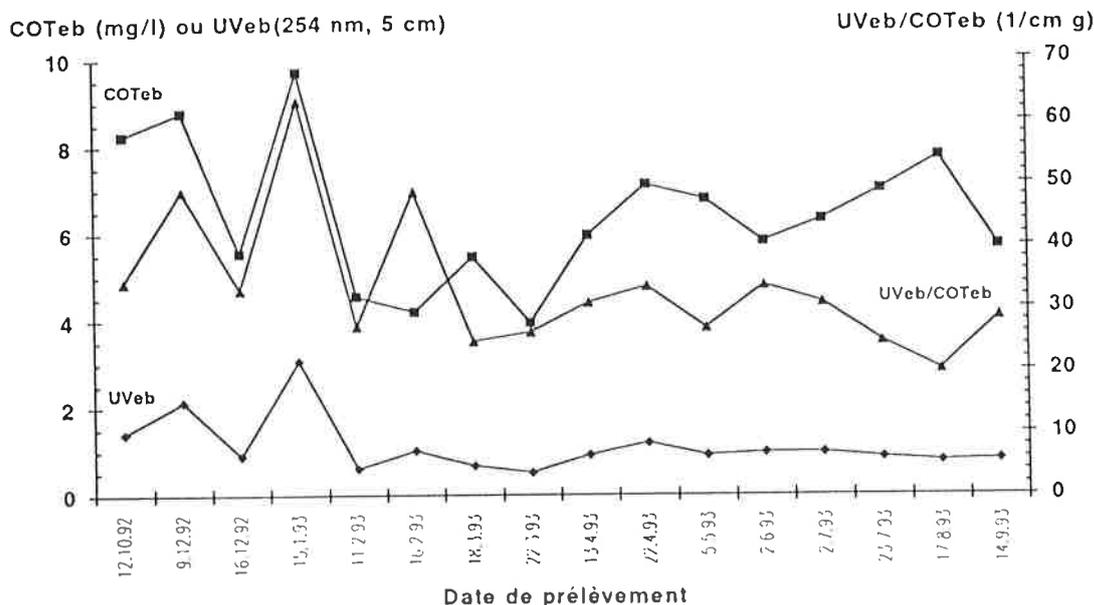


Figure 3 Évolution de l'absorbance UVeb à 254 nm, du COTeb et du rapport UVeb/COTeb en fonction du temps : cas de l'eau brute de la Mayenne.

UVrw absorbance at 254 nm, TOCrw and UVrw/TOCrw versus time: case of Mayenne raw water.

La figure 4 détaille, sur 29 échantillons d'eaux brutes diverses, la distribution interne du COTeb en fonction du CODEb (Carbone Organique Dissous) et du COPeB (Carbone Organique Particulaire). La relation entre le COTeb et le CODEb est linéaire ($\text{CODEb} = 0,888 \text{ COTeb} + 0,094$; $r^2 = 0,945$), probablement liée au fait qu'à 2 exceptions près (notées ex1 et ex2 sur la fig. 4) le COPeB représente moins de 20 % du COTeb (moyenne 9,47 %, écart type 7,43 %).

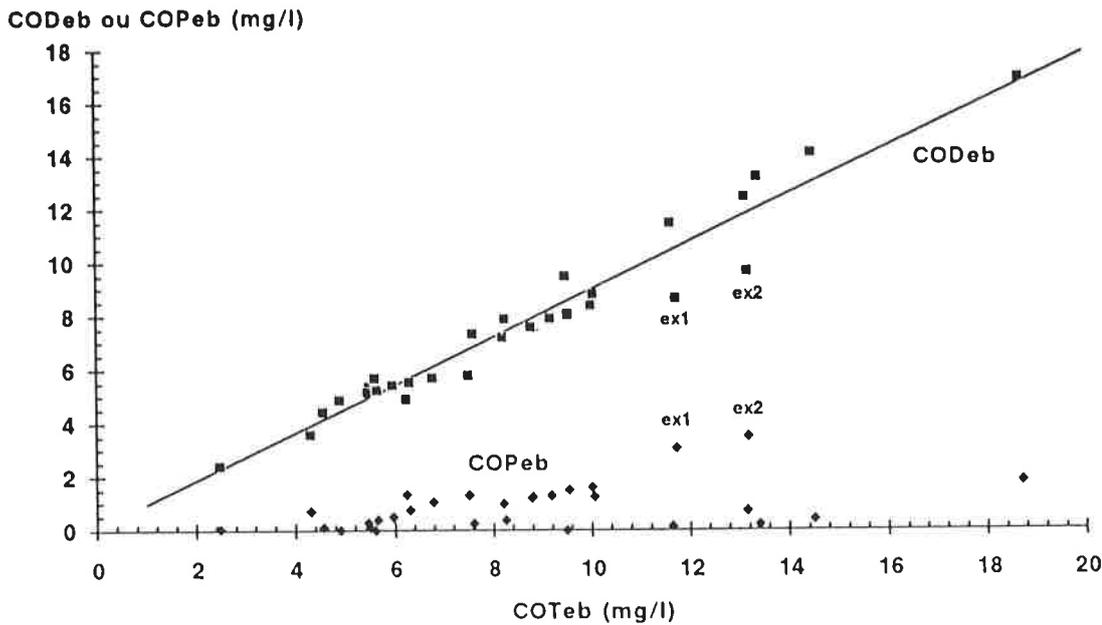


Figure 4 Évolution des CODeb et COFeb en fonction du COTeb.
Relation between DOC_{crw} or POC_{crw} and TOC_{crw}.

En ce qui concerne le CODB, déterminé dans le cas de 22 eaux brutes (dont 7 prélèvements de la Mayenne réalisés à des périodes différentes), les figures 5a et 5b soulignent le manque de relation des résultats avec un ou plusieurs autres paramètres des différentes eaux brutes, démontrant que la biodégradabilité d'une eau brute dépend de son origine mais aussi de la date de son prélèvement (cas de la Mayenne). La figure 5b indique que la fraction aromatique de la Matière Organique (rapport UV_{eb}/COT_{eb}) n'est pas forcément un bon traceur quant à sa teneur en CODB. Globalement le CODB peut représenter jusqu'à 36,4 et 38,4 % respectivement du COTeb et CODeb. La Charente, eau présentant le plus faible rapport UV_{eb}/COT_{eb} égal à $11 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$, a un CODB inférieur à $0,1 \text{ mg l}^{-1}$.

3.1.3 Distribution interne de la Matière Organique

Quatorze eaux brutes d'origine diverse ont été ultrafiltrées. L'eau brute de Kerne Uhel a été étudiée deux années de suite (Kerne Uhel1 et Kerne Uhel2).

Distribution interne du COTeb :

Pour les eaux de barrage, le classement par ordre d'importance des différentes répartitions est toujours le même : fraction supérieure à 10 kd > fraction comprise entre 10 et 1 kd > fraction inférieure à 1 kd (fig. 6, cas du Chamboux, Kerne Uhel, Noyal, Apremont, Longeron).

Les eaux « courantes » ne suivent pas toujours cette règle. La fraction comprise entre 10 et 1 kd (Mayenne, Ernée, Garonne) ou celle inférieure à 1 kd (Tamise, Charente) peut être majoritaire (fig. 6).

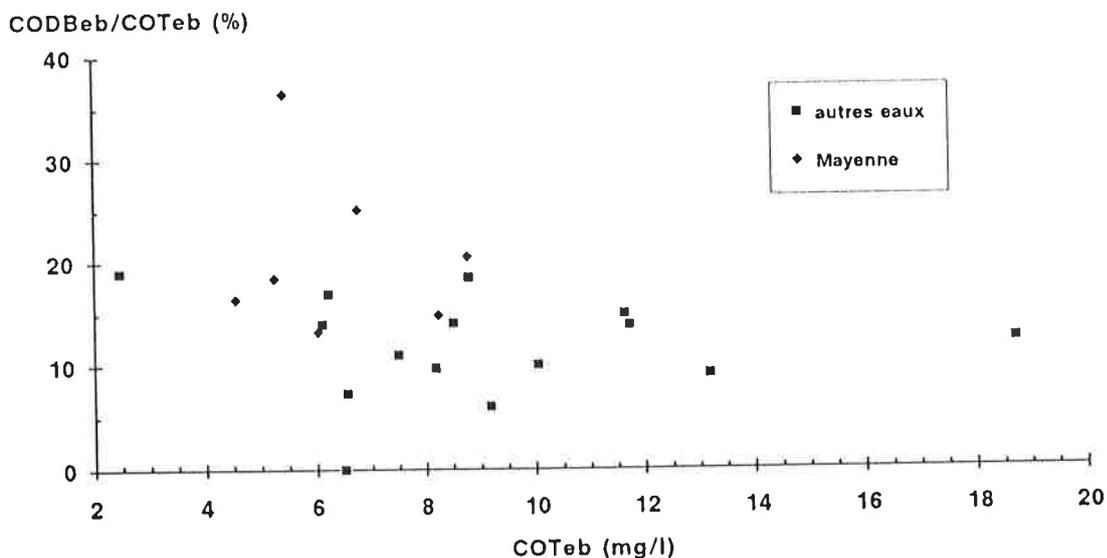
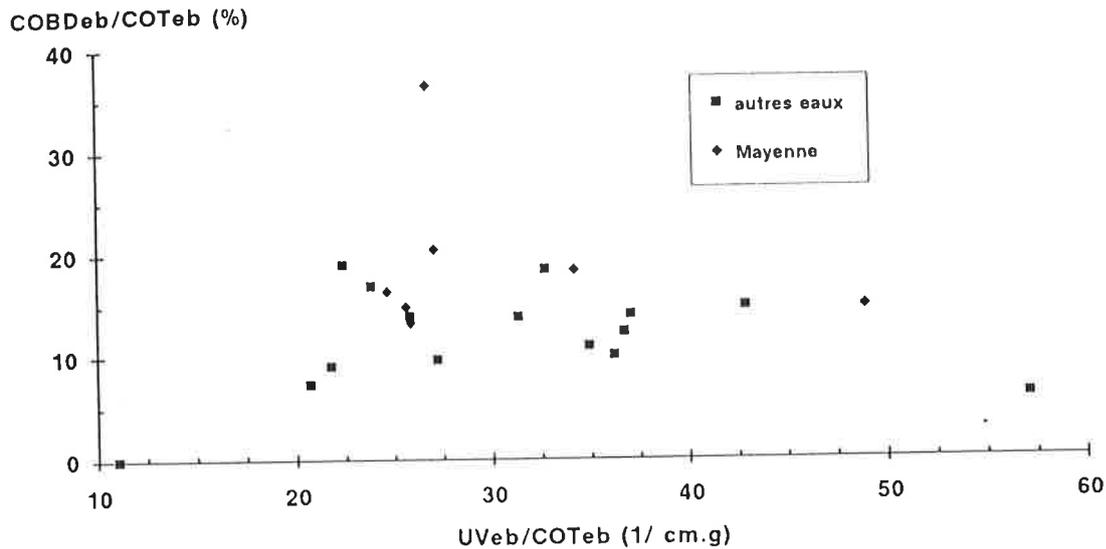


Figure 5a-5b Evolution du rapport CODBeb/COTeb (%) en fonction du COTeb et du rapport UVeb/COTeb.

BDOC_{rw} versus TOC_{rw} and UV_{rw}/TOC_{rw} ratio.

Sur neuf eaux brutes une filtration supplémentaire à 0,5 kd a été entreprise. Celle-ci indique que dans le cas des fleuves ou des rivières, la fraction inférieure à 500 daltons peut représenter au moins 10 % du COT (Tamise : 18,4 % ; Charente : 11,5 % ; Mayenne : 11,07 % ; Ernée : 13,75 % ; Loire : 9,13 %). En ce qui concerne les eaux de barrage, cette fraction inférieure à 500 daltons représente moins de 7,5 % du COTeb.

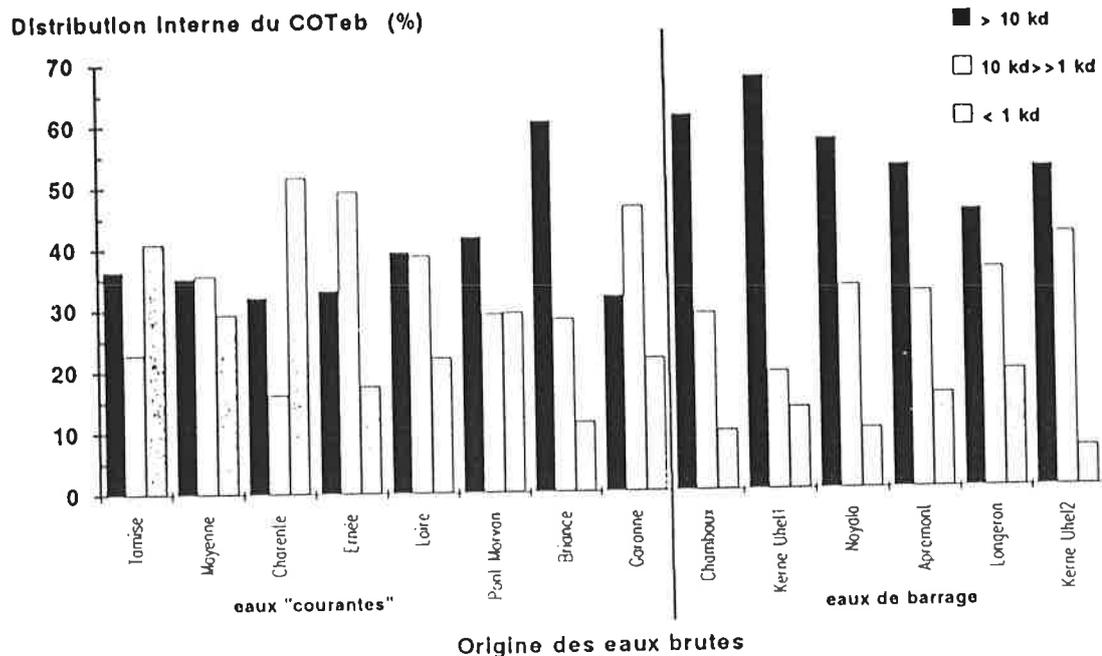


Figure 6 Distribution interne du COTeb.
Apparent molecular weight distribution of TOC_{Crw}.

Distribution interne de l'absorbance U_{Ve}b à 254 nm :

La répartition de l'absorbance U_{Ve}b à 254 nm des eaux de barrage suit la même classification (fig. 7) que celle du COTeb. Les eaux brutes de la Tamise, Charente, Loire, Pont Morvan, toutes des eaux « courantes », ne suivent pas cette règle : la Tamise et la Loire ont une fraction comprise entre 10 et 1 kd majoritaire tandis que Pont Morvan et la Charente ont une fraction inférieure à 1 kd qui est supérieure à celle comprise entre 10 et 1 kd (fig. 7).

Le fractionnement supplémentaire à 500 daltons a indiqué que cette fraction représente en moyenne 4,49 % de l'absorbance U_{Ve}b (valeurs extrêmes : 9,95 % la Charente et 2,1 % Noyal).

3.1.4 Demande en oxydants

La figure 8 montre un exemple de l'évolution des demandes en oxydants (cas de l'eau brute de Kerne Uhel). Notons deux phases de consommation quel que soit l'oxydant étudié :

- une phase de consommation rapide pendant les premières heures ;
- une deuxième phase de consommation beaucoup plus lente à partir de 10 heures.

Pour l'interprétation des résultats, seuls ceux obtenus pour un taux initial de 4 mg oxydant/mg COTeb ont été retenus du fait de la concentration non limitante en oxydant résiduel. La consommation éventuelle du chlore par l'ion ammonium n'a pas été retranchée.

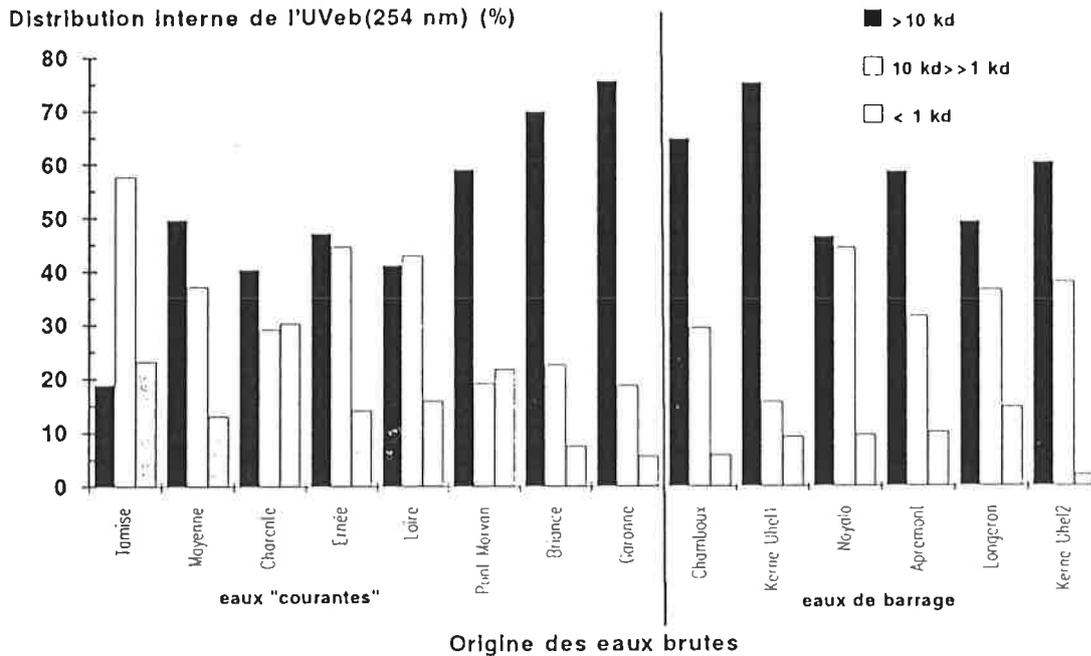


Figure 7 Distribution interne de l'absorbance UVeb à 254 nm.

Apparent molecular weight distribution of UVrw absorbance at 254 nm.

Les analyses de pTHM (chloroforme majoritaire (85,4 % du potentiel de formation des trihalométhanes) ; moyenne de 63 $\mu\text{g CHCl}_3/\text{mg COTeb}$, écart type = 18,5 sur 37 échantillons), de demande en chlore (moyenne égale à 2,7 $\text{mg Cl}_2/\text{mg COTeb}$, écart type = 0,7 ; 15 échantillons) ou en bioxyde de chlore (moyenne de 2,5 $\text{mg ClO}_2/\text{mg COTeb}$, écart type = 0,7 ; 15 échantillons) n'ont pas pu être corrélées avec un ou plusieurs autres paramètres physico-chimiques des eaux brutes.

3.2 Les eaux clarifiées

3.2.1 Relation entre les paramètres généraux

Ces résultats englobent absolument toutes les stations et donc ne tiennent pas compte de la nature du coagulant, de l'optimisation ou non de l'étape de clarification. Les COTec sont compris entre 0,8 mg l^{-1} (cas de la Garonne) et 5,18 mg l^{-1} (cas de l'eau de Noyalo). Les UVec (254 nm, 5 cm) varient de 0,064 (cas de la Garonne) à 0,602 (cas du Longeron).

Sur 46 eaux clarifiées analysées, la moyenne du rapport UVec/COTec est de 19,48 $\text{cm}^{-1} \text{g}^{-1}$ et la variance de 5,18.

La relation obtenue entre le COTec et l'absorbance UVec à 254 nm a un meilleur coefficient de corrélation que dans le cas des eaux brutes (fig. 9). La relation obtenue est du type $\text{UVec}(254 \text{ nm}, 5 \text{ cm}) = 0,1091 \text{ COTec} - 0,0231$ ($r^2 = 0,758$). Notons que la pente de la droite (0,1091) est inférieure à celle trouvée dans le cas des eaux brutes (0,1786).

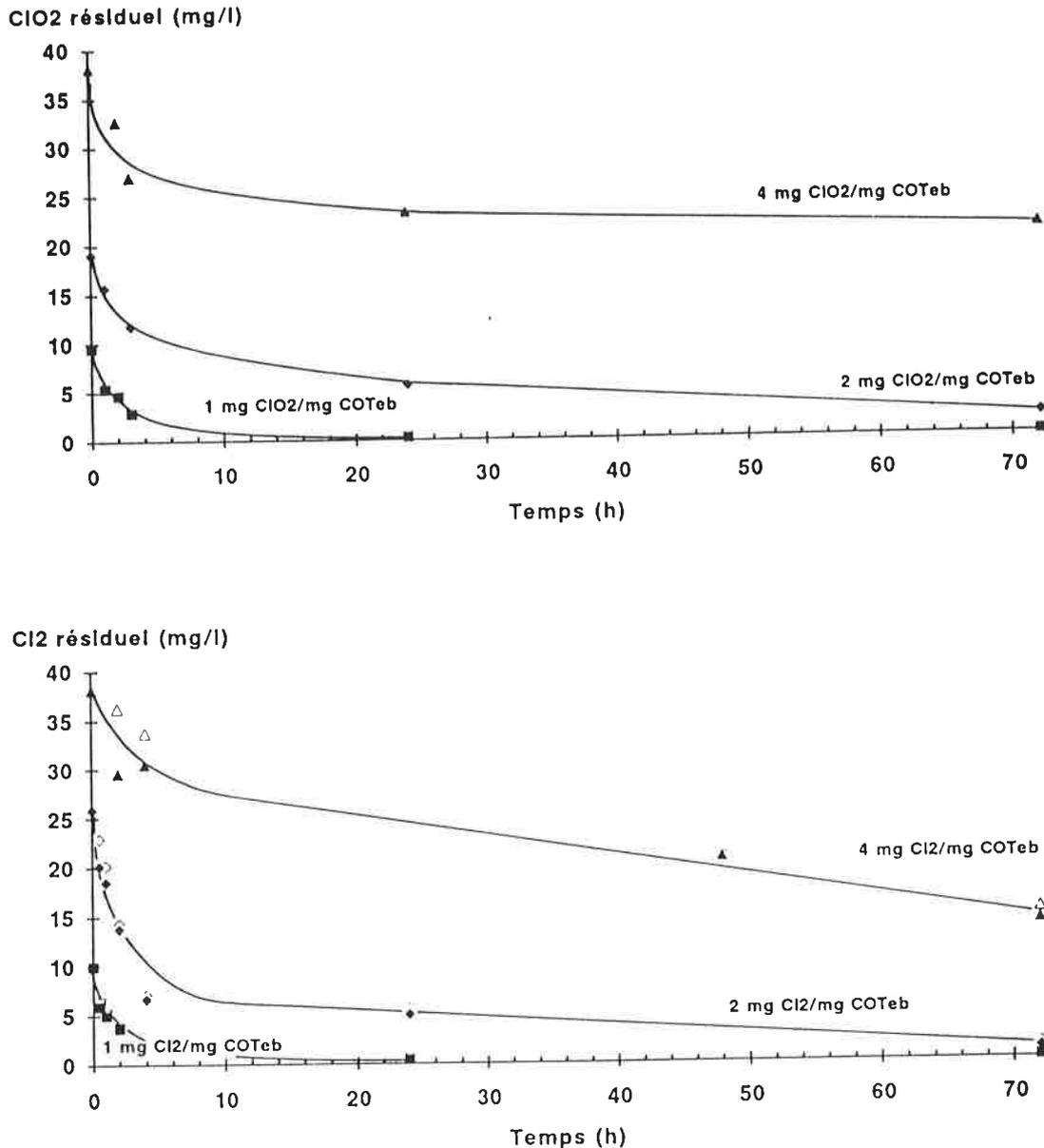


Figure 8 Demandes en chlore et en bioxyde de chlore de l'eau brute de Kerne Uhel.

Chlorine and chlorine dioxide demands of Kerne Uhel raw water.

3.2.2 Distribution interne de la Matière Organique de l'eau clarifiée

La répartition interne du COTec des eaux clarifiées (*fig. 10*) souligne que la fraction supérieure à 1 kd reste majoritaire quelle que soit la nature du coagulant et l'origine de l'eau (eau « courante » ou de retenue). Elle est toujours supérieure à 50 % et sa moyenne est de 61,92 % avec un écart type de 7,47 %.

En ce qui concerne l'absorbance UVec à 254 nm (*fig. 11*) le phénomène est plus amplifié. En effet la fraction supérieure à 1 kd représente au minimum 54 % voir même 60 %. La moyenne est de 67,3 % et l'écart type de 19 %.

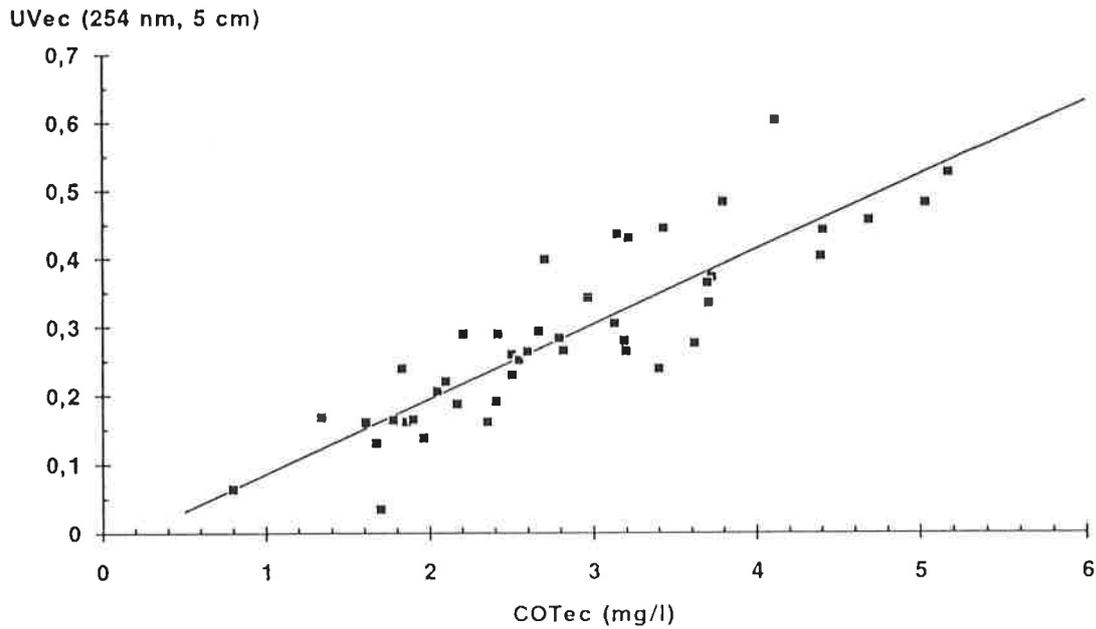


Figure 9 Évolution de l'absorbance UVec à 254 nm en fonction du COTec.
UVew absorbance at 254 nm versus TOCcw.

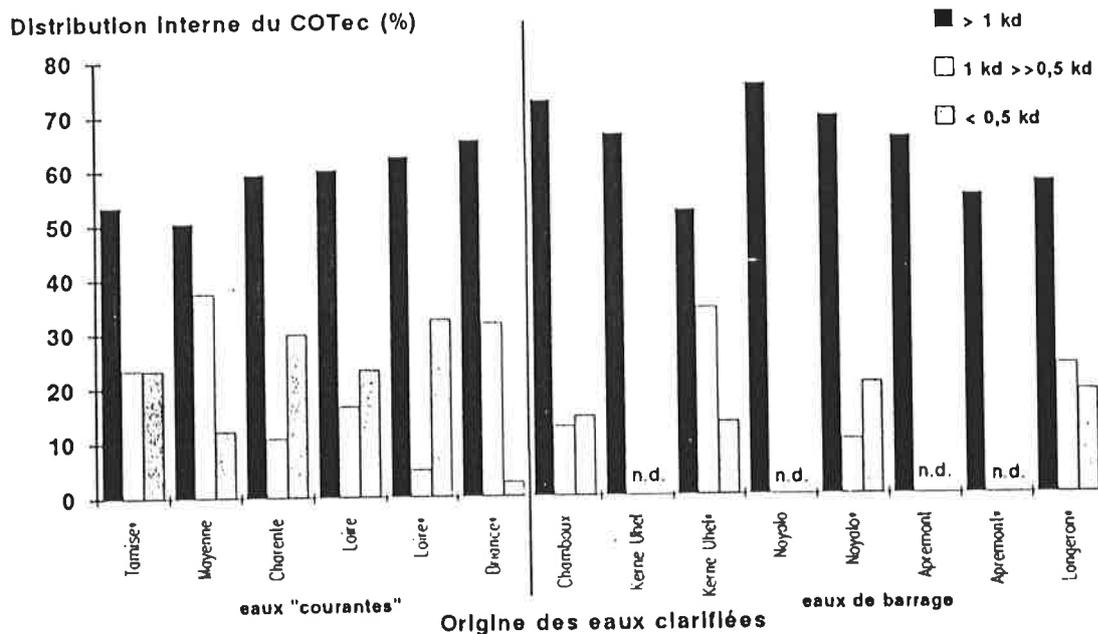


Figure 10 Distribution interne du COTec (n.d. : non déterminé).
Apparent molecular weight distribution of TOCcw (n.d.: not determined).

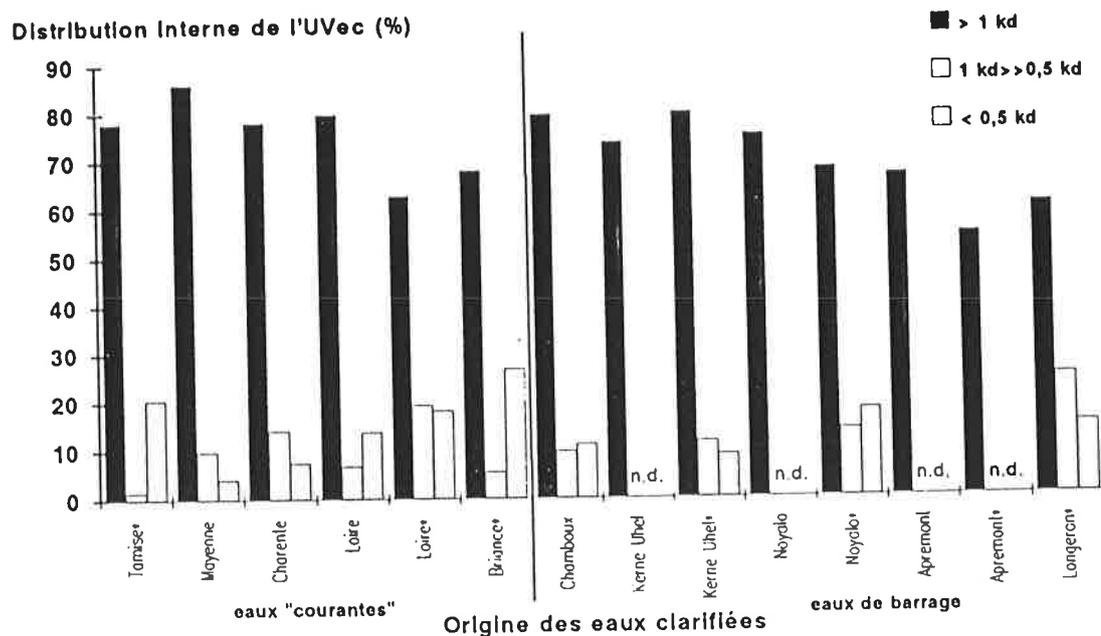


Figure 11 Distribution interne de l'absorbance UVec à 254 nm (n.d. : non déterminé).

Apparent molecular weight distribution of UVcw absorbance at 254 nm (n.d.: not determined).

Sur 4 eaux clarifiées (3 eaux « courantes » et 1 eau de barrage) un fractionnement à 10 kd a indiqué que la fraction supérieure à ce seuil est loin d'être négligeable (tabl. 2).

Tableau 2 Importance de la fraction supérieure à 10 kd

Table 2 Importance of the fraction above 10 kd

Eau clarifiée	COT (%)	UV (254 nm) (%)
Tamise*	27,7	41,3
Mayenne	12,8	57,3
Loire	22,8	21,9
Chamboux	49,7	39,9

Notons, en ce qui concerne le COTec, la valeur importante de cette fraction dans le cas de l'eau de retenue (Chamboux, tabl. 2).

Le CODB des eaux clarifiées représente de 0 à 23,9 % du COTec donc globalement un pourcentage plus faible comparé à celui des eaux brutes. Il n'est pas corrélé à un autre paramètre physico-chimique.

3.2.3 Demandes en oxydants

Un exemple de l'évolution des demandes en chlore ou en bioxyde de chlore de l'eau clarifiée de Kerne Uhel est donné dans la figure 12. Comme dans le cas des eaux brutes (fig. 8), l'allure des courbes souligne deux phases de consommation.

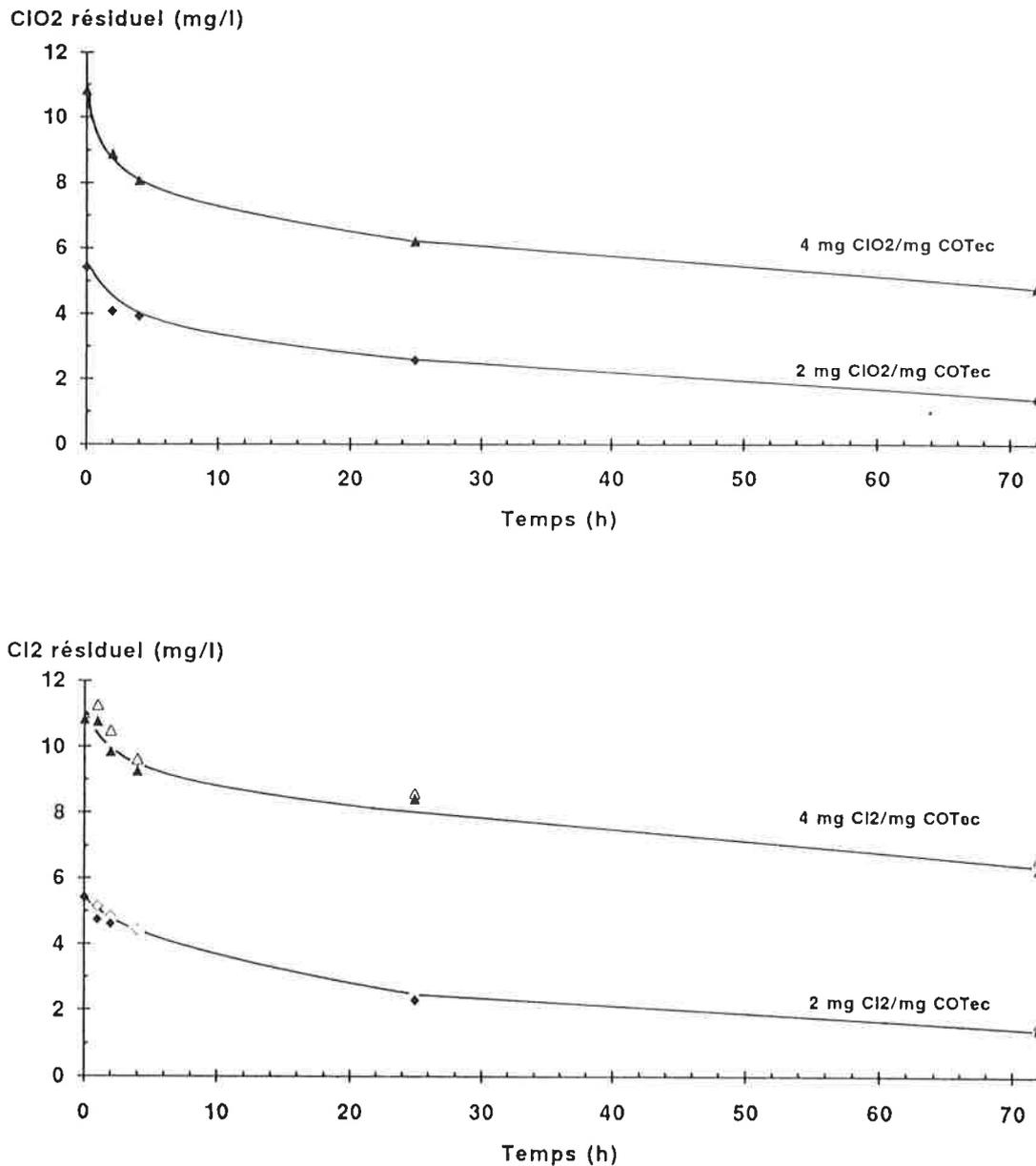


Figure 12 Demandes en chlore et en bioxyde de chlore de l'eau clarifiée de Kerne Uhel.

Chlorine and chlorine dioxide demands of Kerne Uhel clarified water.

Les analyses de pTHM soulignent une grande hétérogénéité de ce paramètre en fonction du COTec (moyenne = 56 µg THM/mg COTec) mais dans tous les cas une diminution du paramètre pTHM/COT entre l'eau brute et

son eau clarifiée, en moyenne de 24 %. La part du chloroforme est très variable, dépendant de la nature de l'eau (concentration en ions bromures), allant de 23 à 90 %.

Les demandes en chlore (moyenne égale à 2,3 mg Cl₂/mg COTec) ou en bioxyde de chlore (moyenne de 2,3 mg ClO₂/mg COTec) sont légèrement inférieures à celles trouvées dans le cas des eaux brutes.

4 – DISCUSSION

4.1 Caractérisation des eaux brutes

La compilation des résultats obtenus sur les différentes eaux brutes permet de donner une composition « moyenne » en fonction de son origine (eau de retenue ou eau « courante ») (tabl. 3a et 3b).

Tableau 3a Valeurs maximale, minimale et moyenne pour chaque fraction : cas des eaux de barrages (6 eaux brutes)

Table 3a Maximum, minimum and average values for each fraction : case or reservoir waters (6 raw waters)

Fraction (kd)	COTec			Absorbance U _{Ve} b à 254 nm		
	Maximum (%)	Minimum (%)	Moyenne (%)	Maximum (%)	Minimum (%)	Moyenne (%)
> 10	67,40	45,20	56,0	75,05	46,30	58,9
10 >> 1	41,35	19,20	31,5	44,20	29,45	32,5
< 1	19,15	4,35	12,5	14,60	2,10	8,60

Tableau 3b Valeurs maximale, minimale et moyenne pour chaque fraction : cas des eaux "courantes" (8 eaux brutes, seules 7 sont prises en compte pour les calculs (Garonne exclue))

Table 3b Maximum, minimum and average values for each fraction : case or river waters (7 raw waters, Garonne isn't taken into account)

Fraction (kd)	COTec			Absorbance U _{Ve} b à 254 nm		
	Maximum (%)	Minimum (%)	Moyenne (%)	Maximum (%)	Minimum (%)	Moyenne (%)
> 10	60,45	31,85	35,65	75,55	18,90	46,60
10 >> 1	49,30	16,25	34,00	57,80	18,75	34,05
< 1	51,65	11,35	30,35	30,30	5,70	16,45

Globalement, les fractions > 10 kd ou < 1 kd caractérisent l'origine d'une eau brute quel que soit le paramètre analytique suivi (COT ou absorbance UV à 254 nm).

4.2 Abattement de la Matière Organique

La comparaison des rendements d'abattement de la Matière Organique obtenus par clarification indique à 2 exceptions près un pourcentage d'élimination meilleur en terme d'absorbance UV à 254 nm par rapport au COT (*fig. 13*). Cela signifie que les fractions de Matière Organique principalement éliminées sont de haute masse moléculaire apparente, en accord avec la littérature (VAN BREEMEN *et al.*, 1979 ; SEMMENS et AYERS, 1985 ; JEKEL, 1986 ; LEFEBVRE et LEGUBE, 1990).

Abattement de l'UV (%)

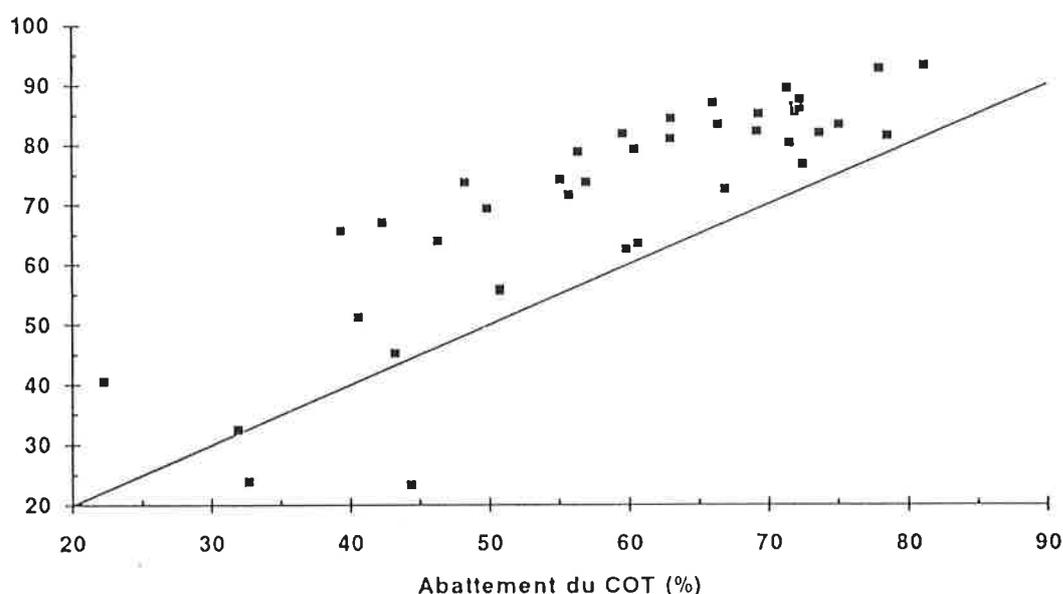


Figure 13 Évolution de l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm en fonction de l'élimination du COT.

Evolution of UV absorbance removal in function of TOC removal.

Les résultats soulignent que la fraction inférieure à 500 daltons n'est pas affectée par l'étape de clarification. En ce qui concerne la fraction inférieure à 1 kd, la tendance générale est toujours dans le sens d'une légère diminution en valeur absolue, de cette fraction, diminution pouvant être parfois compatible avec les incertitudes liées à l'expérimentation et à la mesure, entre l'eau brute et l'eau clarifiée. Le phénomène est cependant particulièrement marqué dans le cas de la Charente (*tabl. 4*).

Cette tendance, observée sur la fraction < 1 kd, mérite d'être notée car SEMMENS et STAPLES (1986) soulignent que les coagulants n'ont aucun effet sur cette fraction alors que les résultats absolus obtenus par COLLINS *et al.* (1986) indiquent toujours une diminution de la fraction < 1 kd entre les eaux brutes et clarifiées.

Tableau 4 Valeurs de la fraction inférieure à 1 kd : cas des eaux brute et clarifiée de la Charente

Table 4 Values of the < 1 kd fraction. Case of raw and clarified Charente waters

Fraction < 1 kd	EB Charente	EC Charente
COT (mg l ⁻¹)	3,63	1,47
UV (254 nm, 5 cm)	0,109	0,0607

Il est intéressant d'observer sur toutes les eaux, une diminution du rapport UV/COT de la fraction inférieure à 1 kd entre l'eau brute et l'eau clarifiée, respectivement 20,67 et 16,27, corroborant une élimination partielle de cette fraction et démontrant que pour chaque fraction se sont les composés les plus aromatiques qui sont éliminés préférentiellement.

Le changement de distribution interne de la Matière Organique après clarification est important et se situe surtout au niveau du seuil de coupure de 1 kd (fig. 14).

Globalement, notons, surtout dans le cas des coagulants à base d'aluminium, la relation linéaire entre les valeurs du COT_{eb} de la fraction inférieure à 10 kd et celle du COT_{ec} (fig. 15 ; $COT_{ec} = 0,836 COT_{(<10\text{ kd})eb} + 0,295$, $r^2 = 0,90$). Ce point permettrait dans un premier temps soit de prévoir l'élimination possible du COT d'une eau brute quelconque, mais aussi de juger de l'efficacité de l'étape de clarification d'une station.

La Matière Organique réfractaire à la clarification est assez semblable dans son aromaticité puisque malgré la grande hétérogénéité des eaux brutes, une relation entre le COT_{ec} et l'UV_{ec} existe (fig. 9).

4.3 Elimination du CODB

Les valeurs de CODB trouvées dans les eaux brute ou clarifiée sont en accord avec celles mentionnées par d'autres auteurs ayant utilisé la même technique (MERLET *et al.* (1992), CAPELLIER *et al.* (1992)).

Le tableau 5 souligne pour quelques eaux, que l'élimination du CODB peut varier de 35 à 100 % lors de l'étape de clarification. Cette étape est réalisée avec différents types de décanteur à lit de boues ou non.

4.4. Réactivité de la Matière Organique avec le chlore et le bioxyde de chlore

Au sujet de la réactivité de la Matière Organique vis-à-vis des oxydants, BEN AMOR *et al.* (1990) avaient noté une consommation de 1 à 1,5 mg ClO₂/mg COD sur l'acide humique Pinail durant les 30 premières minutes de réaction signifiant par la même occasion que l'oxydation s'effectue principalement sur les sites aromatiques. Nos valeurs (2,5 mg ClO₂/mg COT_{eb} et 2,3 mg ClO₂/mg COT_{ec}) sont plus élevées mais peuvent s'expliquer par un temps de réaction beaucoup plus long (72 heures).

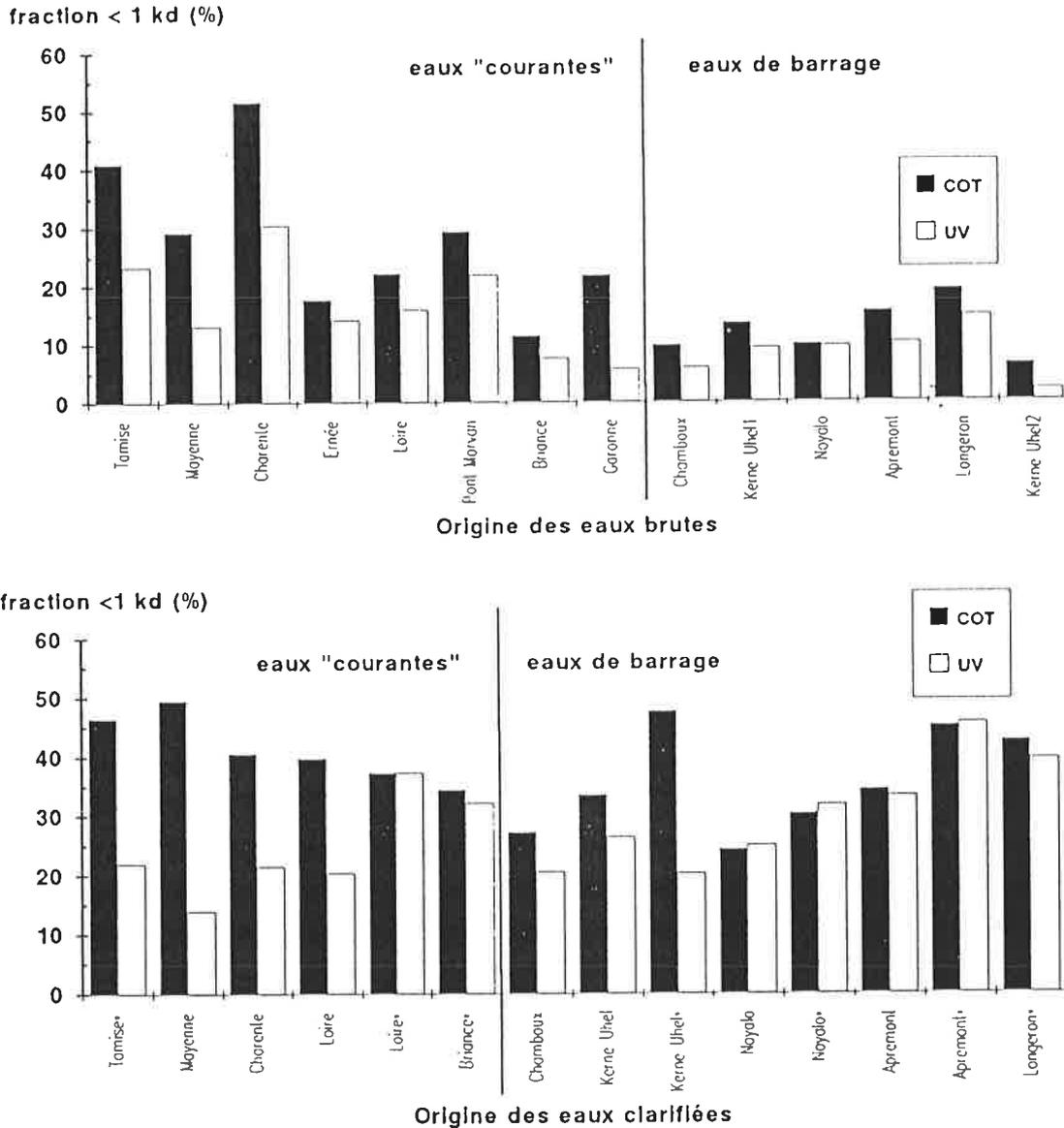


Figure 14 Pourcentage de la fraction inférieure à 1 kd dans les eaux brutes et les eaux clarifiées.

Percentage of the < 1 kd fraction in raw and clarified waters.

Tableau 5 Elimination du CODB lors de l'étape de clarification

Table 5 BDOC removal during clarification step

Origine	Type de décanteur	CODBeb (mg l ⁻¹)	CODBec (mg l ⁻¹)	Elimination du CODB (%)
Apremont	Lit de boues	1,63	1,06	35,0
Chamboux	Lamellaire	1,01	0,58	42,3
Mayenne	Lamellaire	0,97	0,15	84,5
Mayenne	Lamellaire	0,80	0,30	62,5
Mervent	Lit de boues	0,79	0,46	41,7
Kerne Uhel	Lit de boues	2,30	0,10	95,7
Longeron	Lit de boues	0,82	< 0,1	> 88
Charente	Lit de boues	< 0,1	< 0,1	—

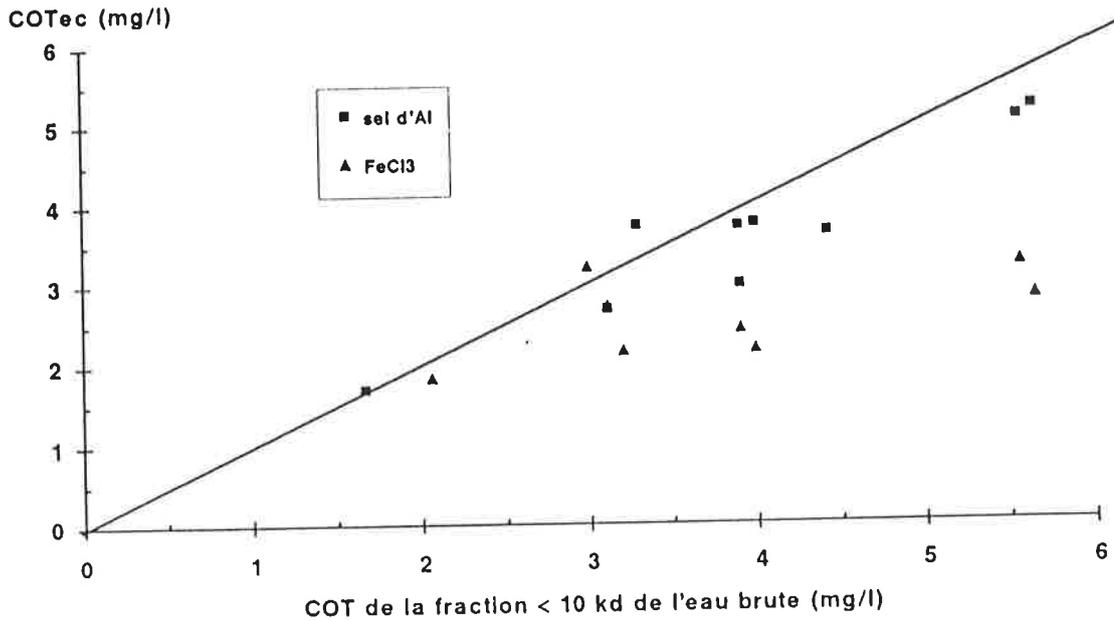


Figure 15 Relation entre la fraction < 10 kd des eaux brutes et la valeur du COTec de ces mêmes eaux clarifiées.

Relation between the < 10 kd fraction of the raw waters and the TOCcw value of those same waters.

Par rapport aux résultats trouvés dans la littérature, dans les mêmes conditions expérimentales (4 mg Cl₂/mg COT ; pH = 7 ; t = 72 heures) nos résultats sont supérieurs à ceux trouvés sur des acides fulviques isolés (16 acides fulviques différents, RECKHOW (1984), LEGUBE *et al.* (1989a) ; moyenne 0,92 mg Cl₂/mg COD), plus proches de celles des acides humiques (moyenne 2,14 mg Cl₂/mg COD ; RECKHOW et SINGER, 1984). Peu de données complètes sont disponibles quant à la chloration des eaux brutes dans nos conditions expérimentales, mais les travaux de SINGER *et al.* (1981) indiquent comme les nôtres des résultats très variables.

L'abattement variable constaté sur les pTHM (exprimés en pTHM/mg COT), compris entre 0 et 54,5 % (moyenne de 24 %), entre l'eau brute et son eau clarifiée d'une même origine souligne comme déjà mentionné par de nombreux auteurs (par exemple COLLINS *et al.*, 1986) que la clarification élimine préférentiellement les composés de haut poids moléculaire responsables en partie de la formation des trihalométhanes.

5 – CONCLUSIONS

Les principales conclusions de cette étude sont résumées ci-après :

- Une bonne corrélation, sur les eaux brutes étudiées, existe entre le CODEb et le COTeb.

• Un fractionnement à 10 kd ou 1 kd permet de déterminer la provenance d'une eau brute quelconque. Le classement par ordre d'importance des différentes fractions de la Matière Organique d'une eau brute de barrage est toujours le même (fraction supérieure à 10 kd > fraction comprise entre 10 et 1 kd > fraction inférieure à 1 kd) et ceci quel que soit le paramètre analytique suivi (COT ou absorbance UV à 254 nm). Dans le cas des eaux « courantes », cet ordre n'est généralement pas respecté en ce qui concerne le COT et/ou l'absorbance UV à 254 nm.

• Dans le cas des eaux clarifiées, la fraction supérieure à 1 kd reste majoritaire quelle que soit la nature du coagulant et l'origine de l'eau brute, représentant au minimum 50 % du COT_{ec} et 54 % de l'absorbance UV_{ec} à 254 nm.

• En général, dans nos conditions expérimentales, le changement le plus significatif, quant à la distribution interne des eaux brutes et clarifiées, est obtenu pour le seuil de coupure de 1 kd.

• La valeur du COT_{ec} peut être approchée dans un premier temps par la simple analyse de l'absorbance UV_{ec} à 254 nm, permettant une estimation rapide de l'efficacité d'une étape de clarification. Par la suite, un asservissement d'un taux d'oxydant en fonction de 2 paramètres indépendants (la valeur de l'UV_{ec} (correspondant à la teneur en matière organique) et la valeur de l'oxydant résiduel) peut être mis en œuvre.

• Dans le cas d'une clarification avec un sel d'aluminium, une première approche du pourcentage d'élimination de la Matière Organique (COT) peut être obtenue par le seuil de coupure de 10 kd. Ce fait, non applicable pour le contrôle en continu d'un traitement, permet d'approcher facilement les rendements d'élimination de la matière organique et les taux d'oxydants à appliquer pour des projets de traitement d'une eau « inconnue ». Ce test peut aussi être mis en œuvre lors de la réalisation de bilan d'une installation de production d'eau potable.

• Le paramètre COD_B, aussi bien sur les eaux brute que clarifiée, n'a pas pu être corrélé à un ou plusieurs autres paramètres physico-chimiques. Les COD_{Beb} et COD_{Bec} peuvent représenter jusqu'à 36,4 % et 23,9 %, respectivement du COT_{eb} et du COT_{ec}.

• L'étape de clarification n'affecte pas significativement les demandes en chlore ou en bioxyde de chlore si ces paramètres sont rapportés à la teneur en COT initial :

- 2,7 mg Cl₂/mg COT_{eb} et 2,5 mg ClO₂/mg COT_{eb},
- 2,3 mg Cl₂/mg COT_{ec} et 2,3 mg ClO₂/mg COT_{ec}.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AIKEN G.R., 1984. Evaluation of ultrafiltration for determining molecular weight of fulvic acid. *Envir. Sci. Technol.*, 18, 978-981.
- AIKEN G.R., 1988. A critical evaluation of the use of macroporous resins for the isolation of aquatic humic substances. In « *Humic Substances and their Role in the Environment* », FRIMMEL F.H. and CHRISTMAN R.F. Ed., 15-28.
- BEN AMOR H., DE LAAT J., DORE M., 1990. Oxydation d'un acide fulvique aquatique par le bioxyde de chlore; Incidences sur une post-chloration et sur un traitement au charbon actif. *Revue des Sciences de l'eau*, 3, 83-105.
- BUFFLE J.Ph., DELADOEY J.P., HAERDI W., 1978. The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters. *Analytical Chimica Acta*, 101, 339-357.
- CAPELLIER M., PICOCHÉ C., DEGUIN A., 1992. Devenir du CODB dans les réseaux de distribution. Etude de deux cas. *Revue des Sciences de l'Eau*, 5 (n° spécial) : 51-67.
- COLLINS M.R., AMY G.L., STEELINK C., 1986. Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter : Implications for removal during water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1028-1032.
- CRATHORNE B., FIELDING M., STEEL C.P., WATTS C.D., 1984. Organic compounds in water : Analysis with coupled-column HPLC and soft ionisation mass spectrometry. *Envir. Sci. Technol.*, 18, 797-802.
- CROUE J.P., MARTIN B., SIMON P., LEGUBE B., 1992. Les matières hydrophobes et hydrophiles des eaux de retenue – Extraction, caractérisation et quantification. *IWSA European specialised conference on recently identified pollutants in water resources – drinking water treatment in the nineties*, Amsterdam, September 1-2, Netherlands.
- CROUE J.P., LEFEBVRE E., MARTIN B., LEGUBE B., 1992. Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during coagulation/flocculation of surface waters. *I.A.W.P.R.C. « Control of organic material by coagulation and flocculation separation processes »*, September 1-3, Geneva, Switzerland.
- EWALD M., BELIN C., BERGER P., WEBER J.H., 1983. Corrected fluorescence of fulvic acids isolated from soil and water. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 501-504.
- EWALD M., BERGER P., BELIN C., 1984. Technical requirements in measuring fluorescence spectra from natural waters and relation to dissolved fulvic acids. *Environ. Techn. Letters*, 5 (1), 31-38.
- FIELDING M., PACKHAM R.F., 1977. Organic compounds in drinking water and public health. *J. Inst. Water Eng. Sci.*, 31, 353-375.
- GORDON G., KIEFFER R.G., ROSENBLATT D.H., 1972. The chemistry of chlorine dioxide. In « *Progress in organic chemistry* », Ed. by LIPPARD S.J., John WILLEY and Sons, New York, 15, 201-286.
- HART O.O., 1980. Development and application of a technique for the determination of molecular mass distribution of organic compounds in water. *Wat. Tech.*, 12, 525-535.
- JEKEL M.R., 1986. Interactions of humic acids and aluminium salts in the flocculation process. *Wat. Res.*, 20 (12), 1535-1542.
- JORET J.C., LEVI Y., 1986. Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique. *Trib. Cebedeau*, 510 (391), 3-9.
- LEFEBVRE E., 1990. Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la pré-oxydation. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, 3 mai 90, n° 324.
- LEFEBVRE E., LEGUBE B., 1990. Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques. *Wat. Res.*, 24 (5), 591-606.
- MANKA J., REBHUN M., 1982. Organic groups and molecular weight distribution in tertiary effluents and renovated waters. *Wat. Res.*, 16, 399-403.
- MASSCHELEIN W.J., FRANSOLET G., LAFORGE P., SAVOIR R., 1989. Determi-

- nation of residual ozone or chlorine dioxide in water with ACVK ; an update version. *Ozone Sci. Eng.*, 11, 209-215.
- MERLET N., KARPEL VEL LEITNER N., DORE M., 1992. Incidence de quelques étapes de traitement sur l'évolution du CODB d'eaux à potabiliser et de molécules modèles, *Sciences et Techniques de l'Eau*, 25 (1), 17-22.
- OGURA N., 1974. Molecular weight fractionation of dissolved organic matter in coastal seawater by ultrafiltration. *Marine Biology*, 24, 305-312.
- RECKHOW D.A., 1984. Organic halide formation and the use of pre-ozonation and alum coagulation to control halide precursors, Ph.D. Dissertation, University of North Carolina, Chapel Hill, N.C.
- RECKHOW D.A., SINGER P.C., 1984. The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation. *J. Am. Water Wks. Ass.*, 76, 4, 151-157.
- RODIER J., 1984. L'analyse de l'eau, 7^e édition ; DUNOD, Paris.
- SEMMENS M.J., AYERS K., 1985. Removal by coagulation of trace organics from Mississippi river water. *J. Am. Wat. Wks Ass.*, 77 (5), 79-84.
- SEMMENS M.J., STAPLES A.B., 1986. The nature of organics removed during treatment of Mississippi river water. *J. Am. Wat. Wks Ass.*, 78 (2), 76-81.
- SIMON Ph., EWALD M., BELIN C., SIMON N., 1993. Fluorescence de la matière organique naturelle – caractérisation des substances humiques, *Journal Français d'Hydrologie*, 17.
- SINGER P.C., BARRY III J.J., PALEN G.M., SCRIVNER A.E., 1981. Trihalomethane formation in North Carolina drinking waters. *J. Am. Water Wks. Ass.*, 8, 392-401.
- THURMAN E.M., 1985. Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters, Ed. by NIJHOFF M./ Dr W. JUNK Publishers, Dordrecht.
- THURMAN E.M., MALCOLM R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Envir. Sci. Technol.*, 15 (4), 463-466.
- URANO K., KATAGIRI K., KAWAMOTO K., 1980. Characteristics of gel chromatography using sephadex gel for fractionation of soluble organic pollutants. *Wat. Res.*, 14, 741-745.
- VAN BREEMEN A.N., NIEUWSTAD T.J., VAN DER MEENT-OLIEMAN, 1979. The fate of fulvic acids during water treatment. *Wat. Res.*, 13 (8), 771-780.
- VISSER S.A., 1983. Florescence phenomena of humic matter of aquatic origin and microbial cultures. In « *Aquatic and terrestrial humic materials* », Ed. by NIJHOFF M./ Dr W. JUNK Publishers, Dordrecht.
- WHEELER J.R., 1976. Fractionation by molecular weight of organic solutes in Georgia coastal water. *Limnol. Oceanogr.*, 21, 846-852.