

Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation

Change of dissolved organic matter during conventional drinking water treatment steps

E. LEFEBVRE¹ et J.P. CROUE²

Reçu le 25 octobre 1994, accepté le 7 août 1995*.

SUMMARY

Dissolved organic matter (DOM) in natural waters is a mixture of compounds. Some authors have fractionated this organic matter into large classes (humic substances, hydrophilic acids ...). Humic substances have been defined as the fraction of organic matter retained on XAD8 resin at acidic pH (THURMAN and MALCOLM, 1981); this isolation procedure is recommended by the International Humic Substances Society. Only a few investigators have dealt specifically with hydrophilic substances which are not adsorbed on XAD8 resin at acidic pH. The « hydrophobic/hydrophilic » distribution can be determined by a simple method of organic matter fractionation, using two superimposed XAD8 and XAD4 resin columns (CROUE *et al.*, 1993). This procedure, carried out at pH 2, consists of first isolating hydrophobic substances (essentially humic acids) on an XAD8 resin and then isolating the hydrophilic acids from the XAD8 effluent on an XAD4 resin.

The aim of this work was to study the evolution of the hydrophobic/hydrophilic distribution during water treatment steps as applied in waterworks. The analytical procedure was first applied to determine the change in the DOM distribution of ten surface waters after clarification. The results obtained after clarification were completed by the study of the effect of the coagulant nature (ferric chloride, aluminium sulphate, prehydrolyzed salt (WAC)). In the second phase, oxidation experiments using ozone, chlorine and chlorine dioxide were conducted on raw and clarified waters to determine their effect on the DOM distribution. Finally the fractionation procedures were carried out on two water treatment plants to compare our laboratory data with results obtained in a working plant and to observe the change in DOM distribution during Granular Activated Carbon (GAC) filtration.

1. SAUR, Centre Pierre Crussard, 2 rue de la Bresle, 78310 MAUREPAS.
2. ESIP, Laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 POITIERS Cedex

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 juillet 1996.

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

Dissolved organic carbon (DOC) concentrations were analysed using a Dohrman DC 80 apparatus. UV absorbance was measured with a one or five centimeter cell using an Uvikon spectrophotometer. Oxidation experiments were carried out in a batch procedure. The study of different coagulants was made in the laboratory with a Jar Test procedure described elsewhere (LEFEBVRE, 1990). Biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) was analyzed according to the suspended bacteria method (SERVAIS *et al.*, 1987, 1989).

The hydrophobic/hydrophilic distributions of raw and clarified waters were found to be unchanged by the clarification step in seven of ten test waters. These results indicate that for a studied water, the relative reduction in DOC of one fraction was of the same order of magnitude as the other fraction. The distributions of R1.2, R4 and R6.1 were significantly modified by the clarification treatment. In these three cases, the hydrophobic substances showed the greater DOC reduction. The « non-retained » hydrophilic substances became predominant in the R6.1 clarified water, whereas in the cases of R4 and R1.2 the total hydrophilic fraction and the hydrophilic acids increased, respectively.

The results obtained in the laboratory on three different raw waters, clarified by different coagulants (ferric chloride or aluminium salts), showed that the nature of the coagulant (iron or alum) can influence the hydrophobic/hydrophilic distribution. A marked influence was found in the case of R6 and less significant results were obtained for R1.2. Powdered activated carbon had no real effect on the DOC distribution, under our experimental conditions (applied dosage 25 mg/L). If the removal of each fraction is considered, and if it is assumed that each removal is independent from the others, ferric chloride appears to be the best coagulant. It removes humic substances efficiently as well as hydrophilic acids (>72%), but is less efficient for the « non-retained » hydrophilic fraction. The DOC distribution of a clarified water depends on the distribution in the original raw water and the nature of the coagulant.

Under our experimental conditions (applied dosage: 1.5 mg oxidant / mg DOC), ozone, chlorine and chlorine dioxide significantly affected the DOM distribution of the R1.2 water. The hydrophobic substances showed the higher relative DOC reduction, which can be correlated with an increase in the hydrophilic fraction. The greatest change was obtained for treatment with ozone. In the case of chlorine and chlorine dioxide, an increase of the « non-retained » hydrophilic fraction was observed whereas for ozone the two hydrophilic fractions increased. These results are in agreement with current knowledge about the action of ozone, chlorine and chlorine dioxide.

An increase in the BDOC fraction was observed with the applied ozone dosage. In the case of R1, ozonation of raw and clarified waters appeared to shift the dissolved organic carbon distribution towards the « non-retained » hydrophilics. A good correlation exists between the BDOC increase (BDOC/BDOC₀) and the decrease of hydrophobic acids or the increase of "non-retained" hydrophilics (slopes are respectively 12.3; - 16.5 and 15.5). In the case of another sample of R1.2, the comparison of BDOC values in the XAD4 effluents of raw and ozonated waters indicated that at least 62% of BDOC produced by ozonation was in this fraction. This result indicates that the « non-retained » hydrophilics of this raw water are not biodegradable compared with those induced by ozonation.

Results obtained on samples taken on two water treatment plants indicate that ozonation and GAC filtration have a small effect on the hydrophobic/ hydrophilic DOM distribution. Intermediate ozonation at the industrially applied dose slightly modifies the distribution; a slight decrease of hydrophobic substances is observed. GAC filtration induces an increase of the hydrophobic fraction.

The water treatment process includes clarification (EFS) inter-ozonation (EFSO3) and GAC filtration (EFCAG). GAC filters A and B had been respectively running for one and three years; filter C has been regenerated one month ago. Good

organic matter removal is obtained during clarification (removal of DOC and UV-absorbance: 75% and 88%). This treatment step changes the DOM distribution: increase of the hydrophobic fraction and decrease of the hydrophilic fraction. BDOC was completely removed. Intermediate ozonation (0.7 mg O₃/mg DOC) modifies the DOC distribution and creates BDOC. This BDOC, in absolute value (0.36 mg/l), is equal to the increase of hydrophilic fraction. On the oldest filters (A and B) BDOC was completely removed, but this was not the case for filter C, probably because the bacterial biomass was insufficient. On GAC filters hydrophilic substances were found to be better removed than humic substances. The age of the GAC bed seems to have an effect on DOC distribution: the effluent from the oldest GAC filter contained less of the hydrophobic fraction than did the effluent from the youngest filter.

Key-words : organic matter, hydrophobic/hydrophilic distribution, clarification, oxidation, GAC filtration, DOC, BDOC.

RÉSUMÉ

La filtration successive des eaux, préalablement filtrées sur membrane de porosité 0,45 µm puis acidifiées à pH 2, sur deux colonnes de résines XAD8 et XAD4 placées en série, caractérise la matière organique en trois grandes classes : les substances hydrophobes, les acides hydrophiles et les hydrophiles non retenus. Cette étude s'est intéressée à déterminer et à analyser l'impact sur la distribution hydrophobe/hydrophile des traitements conventionnels utilisés dans les usines de production d'eau potable.

En ce qui concerne l'effet de la clarification, la distribution hydrophobe/hydrophile du COD a été inchangée dans le cas de sept prélèvements sur dix, indiquant une isoélimination de chaque fraction. Dans le cas des eaux R1.2, R4 et R6.1, une diminution de la fraction hydrophobe est obtenue entre l'eau brute et son eau clarifiée.

L'étude de différents coagulants indique que la distribution de la matière organique des eaux clarifiées dépend de sa composition initiale mais aussi de la nature du coagulant mis en œuvre. Le chlorure ferrique permet une meilleure élimination de chaque fraction comparativement à un sel d'aluminium.

Un traitement d'oxydation à un taux de 1,5 mg Oxydant/mg COD et quel que soit l'oxydant mis en œuvre (O₃, Cl₂, ClO₂) diminue significativement les substances hydrophobes et augmente les substances hydrophiles. Ces résultats sont logiques si nous nous référons au mode d'action de ces trois oxydants. L'ozonation d'eaux brute et clarifiée s'accompagne aussi d'une augmentation du CODB, soulignant que les substances hydrophiles générées par l'étape d'ozonation seraient biodégradables.

Des campagnes de prélèvements ont indiqué que les traitements de finition (ozonation, filtration sur CAG) en configuration industrielle ont une légère influence sur la distribution interne de la matière organique. Les résultats, du fait de taux de traitement plus faibles, sont moins nets que ceux obtenus en laboratoire. Une filtration sur CAG, précédée d'une étape d'ozonation, conduit à une augmentation de la fraction hydrophobe et à une diminution du CODB.

Mots clés : matière organique, distribution hydrophobe/hydrophile, clarification, oxydation, filtration sur CAG, COD, CODB.

1 – INTRODUCTION

La matière organique dissoute des eaux naturelles constitue un milieu très hétérogène, comprenant des molécules à structures très complexes (de masses moléculaires élevées) mais aussi des composés organiques simples (acides aminés, sucres, ...), difficiles à analyser car généralement présents à l'état de traces. Certains auteurs ont fractionné cette matière organique en grandes classes (substances humiques, acides hydrophiles...). Les substances humiques ont été définies par THURMAN et MALCOLM (1981) comme la fraction de matière organique dissoute retenue sur résine XAD8 à pH acide. Cette technique est recommandée par l'« International Humic Society ». Très peu de travaux ont été consacrés aux substances hydrophiles, fraction de la matière organique non adsorbée sur résine XAD8 à pH acide.

Une méthode simple de caractérisation de la Matière Organique naturelle, basée sur la détermination des fractions adsorbables sur résines XAD8 et XAD4, conduit à un paramètre dénommé « distribution hydrophobe/hydrophile ». Ce protocole de fractionnement permet de distinguer trois fractions : les substances hydrophobes (adsorbées à pH acide sur XAD8), les acides hydrophiles (retenus sur XAD4 à pH acide) et les hydrophiles non retenus.

L'objet de cet article est l'étude de l'évolution de cette distribution en fonction des traitements appliqués sur les usines de production d'eau potable. Nous étudierons successivement l'influence d'une clarification (notamment la nature du coagulant) et l'effet d'un traitement d'oxydation (O_3 , Cl_2 , ClO_2). L'influence d'une filtration sur Charbon Actif en Grain (CAG) sera aussi abordée par l'intermédiaire du suivi de deux stations.

2 – MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Le suivi expérimental principal concerne l'étude de la répartition hydrophobe/hydrophile (analyses de Carbone Organique Dissous (COD) et d'absorbance UV à 254 nm). Des mesures du Carbone Organique Dissous Biodégradable (CODB) ont été aussi pratiquées.

La détermination de la distribution hydrophobe/hydrophile est obtenue par la filtration successive des eaux, préalablement filtrées sur une membrane de porosité $0,45 \mu m$ puis acidifiées à pH 2, sur deux colonnes de résines XAD8 et XAD4 placées en série. Le protocole expérimental détaillé dans une autre publication (CROUE *et al.*, 1993) permet de distinguer trois fractions de la Matière Organique :

- les substances humiques ou substances hydrophobes (substances adsorbées sur la résine XAD8 : essentiellement les acides humiques et fulviques) ;

• les substances non humiques ou hydrophiles correspondant à la matière organique des eaux naturelles non adsorbable sur résine XAD8 à pH acide. Nous obtenons :

- les acides hydrophiles constituant la fraction de carbone organique dissous adsorbée sur la résine XAD4 ;
- les hydrophiles non retenus (matière organique contenue dans le filtrat de la résine XAD4).

Une étude de reproductibilité réalisée sur cinq essais avec un même prélèvement d'eau a montré que les proportions relatives de ces trois fractions sont définies avec un écart relatif de l'ordre de $\pm 2,5\%$.

Dans le cas des stations équipées d'une étape de préoxydation et pour l'étude des coagulants, le traitement de coagulation-floculation-décantation et filtration sur sable a été réalisé grâce à un pilote composé d'un Jar Test et de colonnes de filtration alimentées par une pompe. Ce pilote a déjà été détaillé dans une autre publication (LEFEBVRE, 1990).

La concentration en CODB est mesurée par la méthode proposée par SERVAIS *et al.* (1987 ; 1989), technique utilisant un inoculum de bactéries libres en suspension.

L'ozonation des différentes eaux a été réalisée en réacteur fermé : mise en contact d'une quantité d'oxygène ozoné avec un volume précis d'eau. La quantité d'ozone en phase gazeuse est déterminée par la méthode à l'iodure de potassium. Le flacon est agité pendant 10 minutes puis laissé fermé jusqu'à consommation totale de l'ozone dissous résiduel.

Les oxydations au chlore et au bioxyde de chlore sont mises en œuvre au pH des eaux, en flacon fermé par l'ajout de petits volumes de solution d'eau de javel ou de bioxyde de chlore. Les flacons sont placés à l'obscurité pendant 72 heures. Une analyse des oxydants résiduels a été pratiquée pour confirmer la consommation totale des oxydants.

Les différentes eaux prélevées pour cette étude servent toutes à l'alimentation de stations de production d'eau potable. Les principales caractéristiques physico-chimiques soulignent que la grande majorité des eaux brutes sont peu minéralisées (LEFEBVRE, 1995) et avec des teneurs variables en COD, comprises entre 2,8 et 7,8 mg l⁻¹ (tabl. 1). Les coagulants mis en œuvre industriellement et dans le cas des eaux nous concernant, sont à base d'aluminium (sulfate d'aluminium, WAC, Aqualenc).

Toute la verrerie utilisée lors des expériences est lavée au détergent puis rincée avec de l'eau Milli-Q (eau ultra-pure). Toute la verrerie utilisée pour les analyses de COD et CODB est ensuite passée au four à 550 °C.

Les prélèvements, effectués sur le site dans des flacons en verre de deux litres préalablement conditionnés, sont conservés en glacière et entreposés au laboratoire dans les 24 heures qui suivent le prélèvement. La procédure d'analyse du CODB est lancée le jour même du prélèvement.

Tableau 1 Caractérisation de la Matière Organique des eaux étudiées (COD, absorbance UV à 254 nm et rendements d'élimination).

Table 1 DOC concentrations and UV absorbance at 254 nm of raw and clarified waters.

Nature	Coagulant	Eau brute		Eau clarifiée		Elimination	
		COD (mg l ⁻¹)	UV (cm ⁻¹)	COD (mg l ⁻¹)	UV (cm ⁻¹)	COD (%)	UV (%)
R1.1	S.A.	4,2	0,14	2,2	0,048	47	64
R1.2	S.A.	4,8	0,176	2,65	0,056	45	68
R2	S.A.	6,8	0,22	4,2	0,019	38	63
R3	S.A.	3,9	0,084	3,0	0,016	23	44
R4	Aqualenc	2,8	0,057	2,1	0,040	25	30
R5	S.A.	7,1	0,26	4,3	0,100	39	60
R6.1	WAC	7,8	0,29	4,1	0,064	47	78
R6.2	WAC	7,2	0,26	3,3	0,064	54	75
R7.1	S.A.	5,3	0,15	2,9	0,066	45	56
R7.2	S.A.	7,1	0,29	3,2	0,069	55	76

S.A. : sulfate d'aluminium.

3 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 Influence de l'étape de clarification

Les rendements d'élimination de la matière organique varient de 23 à 54 % et de 30 à 78 % respectivement en ce qui concerne le COD et l'absorbance UV à 254 nm (*tabl. 1*). Globalement cela souligne, en accord avec les données bibliographiques (VIK *et al.*, 1985 ; SEMMENS et STAPLES, 1986 ; LEFEBVRE, 1990) que la clarification élimine préférentiellement les composés les plus absorbants en UV.

En ce qui concerne le rapport UV/COD, la matière organique clarifiée est assez similaire d'une eau à l'autre. Dans le cas de 7 eaux clarifiées sur 10, une corrélation peut être obtenue entre les valeurs de l'UV à 254 nm et le COD (*fig. 1*) : $UV_{EC} (254 \text{ nm}, 5 \text{ cm}) = 0,025 \text{ COD}_{EC} - 0,0104$ avec $r^2 = 0,96$ (EC : eau clarifiée). Notons que la valeur de la pente de la droite est du même ordre que celle trouvée dans le cas de 46 eaux clarifiées (LEFEBVRE, 1995). Des relations similaires (entre l' UV_{EC} et le COD_{EC}) avaient été obtenues dans le cas de solutions d'acides fulviques extraits d'eaux naturelles et clarifiées au chlorure ferrique (LEFEBVRE, 1990).

3.1.1 Étude générale

En ce qui concerne la clarification, les expérimentations ont été réalisées sur plusieurs eaux de rivière (notées R1, R2, R3, R4) et de retenue (R5, R6, R7). Globalement et aussi bien à l'échelle industrielle qu'au laboratoire, l'étape de clarification (coagulation/floculation et filtration), à trois exceptions

près (R1.2, R4 et R6.1), n'affecte pas significativement la répartition interne de la Matière Organique entre la fraction hydrophobe et la fraction hydrophile. En effet, sur ces trois eaux superficielles, une diminution significative (> 10 %) de la fraction hydrophobe est enregistrée lors de l'étape de clarification (tbl. 2). Notons cependant dans le cas des autres eaux une tendance à une légère diminution des substances hydrophobes entre l'eau brute et son eau clarifiée.

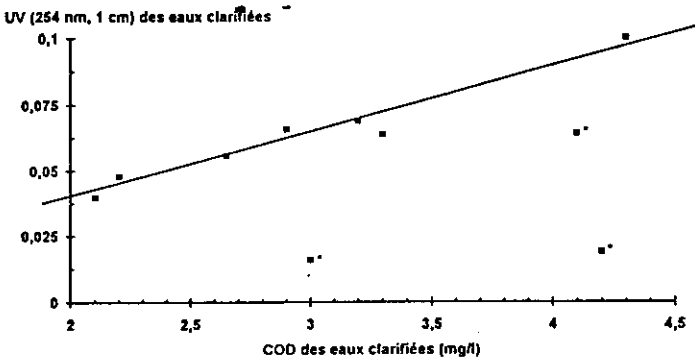


Figure 1 Relation entre l' UV_{EC} et le COD_{EC} ; (*) : point non pris en compte dans la corrélation.

In clarified waters, UV as a function of DOC () : point excluded from the relation.*

Dans le détail, les eaux peuvent être réparties en trois ensembles suivant l'effet induit par la clarification vis-à-vis du paramètre hydrophobe/hydrophile (analyse COD) :

- isoélimination des différentes fractions de la Matière Organique (R5, R1.1 et R3) ;
- une élimination préférentielle des substances hydrophobes impliquant une augmentation de la fraction des hydrophiles non retenus (R6.1 et à moindre degré R2, R6.2 et R7.2) ou des acides hydrophiles (R1.2) ou des substances hydrophiles en général (R4) ;
- une meilleure élimination des hydrophiles non retenus que des acides hydrophiles (cas de l'eau R7.1).

Tableau 2 Distribution hydrophobe/hydrophile des eaux brutes et clarifiées.**Table 2** *Hydrophobic/hydrophilic distribution of raw and clarified waters.*

Nature	Substances hydrophobes		Acides hydrophiles		Hydrophiles non retenus	
	COD/COD ₀ (%)	UV/UV ₀ (%)	COD/COD ₀ (%)	UV/UV ₀ (%)	COD/COD ₀ (%)	UV/UV ₀ (%)
R1.1 EB	48	68	20	19	32	12
R1.1 EC	51	59	19	24	30	17
R1.2 EB	66	58	19	18	15	24
R1.2 EC	44	56	41	25	15	19
R2 EB	55	64	22	19	23	17
R2 EC	49	72	20	23	31	5
R3 EB	41	60	25	30	34	10
R3 EC	42	58	20	24	38	18
R4 EB	50	58	16	23	34	19
R4 EC	35	60	23	20	42	20
R5 EB	56	70	23	17	21	13
R5 EC	58	62	23	24	19	14
R6.1 EB	51	76	24	14	25	10
R6.1 EC	32	66	20	21	48	13
R6.2 EB	62	75	20	15	18	10
R6.2 EC	57	69	18	17	25	14
R7.1 EB	49	65	20	22	31	12
R7.1 EC	46	60	30	23	24	17
R7.2 EB	54	70	25	18	21	12
R7.2 EC	47	58	26	29	27	13

EB : Eau Brute ; EC : Eau Clarifiée.

3.2 Étude de l'action de différents coagulants

Les essais réalisés en laboratoire sur trois eaux brutes différentes ont souligné que la répartition hydrophobe/hydrophile peut être influencée par la nature du coagulant utilisé.

Ainsi sur l'eau brute R6, l'élimination du COD est meilleure avec le chlorure ferrique (taux appliqué : 2 mg Fe/mg COD ; pH = 5,5) qu'avec le sulfate d'aluminium (noté S.A., taux appliqué : 1 mg Al/mg COD ; pH = 6,5) ou que le WAC (sel prépolymérisé d'aluminium). Ces expérimentations ont été réalisées à dose « équivalente » de coagulant.

Tableau 3 Effet de la nature du coagulant sur la distribution hydrophobe/hydrophile de la matière organique dissoute. Cas de l'eau R6 : 7,3 mg $Al_2O_3 l^{-1}$; S.A. : 7,2 mg $Al l^{-1}$ à pH = 6,5 ; $FeCl_3$: 14,4 mg $Fe l^{-1}$ à pH = 5,5.

Table 3 Effect of the choice of the coagulant on the hydrophobic/hydrophilic distribution of dissolved organic matter. Case of R6 water: WAC: 7.3 $Al_2O_3 l^{-1}$; A.S.: 7.2 mg $Al l^{-1}$ at pH = 6.5; $FeCl_3$: 14.4 mg $Fe l^{-1}$ at pH = 5.5.

Nature	Substances hydrophobes		Acides hydrophiles		Hydrophiles non retenus		COD (mg l^{-1})
	% COD	% UV	% COD	% UV	% COD	% UV	
EB	62	75*	20	15	18	10	7,2
EC (WAC)	57	69	18	17	25	14	3,3
EC ($Al_2(SO_4)_3$)	50	71	25	18	25	16	3,2
EC ($FeCl_3$)	46	66	15	19	39	16	2,5

Cela se traduit par une modification des répartitions internes du COD des eaux clarifiées qui se répercute essentiellement au niveau des composés de plus haute masse moléculaire (substances hydrophobes) (tabl. 3). Une diminution de la fraction hydrophobe est enregistrée impliquant une augmentation des hydrophiles non retenus.

Une évolution, un peu moins significative, a été notée dans le cas de l'eau R7, tout au moins en ce qui concerne les coagulants conventionnels (sulfate d'aluminium et chlorure ferrique). Dans ce dernier cas, cette différence s'est traduite aussi par une élimination « totale » du CODB avec le chlorure ferrique (tabl. 4).

Tableau 4 Effet de la nature du coagulant sur la distribution hydrophobe/hydrophile de la matière organique dissoute. Cas de l'eau R7.2 : S.A. : 4,5 mg $Al l^{-1}$ à pH = 6,3-6,5 ; $FeCl_3$: 11,8 mg $Fe l^{-1}$ à pH = 5,5 ; $Fe(II) + H_2O_2$: 11 mg $Fe l^{-1}$ et 0,45 mg $H_2O_2/mg Fe l^{-1}$ à pH = 5,5.

Table 4 Effect of the choice of the coagulant on the hydrophobic/hydrophilic distribution of dissolved organic matter. Case of R7.2 water: A.S.: 4.5 $Al l^{-1}$ at pH = 6.3-6.5; $FeCl_3$: 11.8 mg $Fe l^{-1}$ at pH = 5.5; $Fe(II) + H_2O_2$: 11 mg $Fe l^{-1}$ and 0.45 mg $H_2O_2/mg Fe$ at pH = 5.5.

Nature	Substances hydrophobes		Acides hydrophiles		Hydrophiles non retenus		COD (mg l^{-1})	CODB (mg l^{-1})
	% COD	% UV	% COD	% UV	% COD	% UV		
EB	54	70	25	18	21	12	7,1	1,4
EC ($Al_2(SO_4)_3$)	47	58	26	29	27	13	3,2	0,7
EC ($FeCl_3$)	49	51	21	15	30	34	1,8	<0,1
EC ($Fe(II) + H_2O_2$)	40	31	21	18	39	51	2,3	0,7

Le peroxone® ($Fe(II) + H_2O_2$) induit une nette diminution de la fraction hydrophobe se traduisant par une augmentation des hydrophiles non retenus.

Ce fait provient probablement de l'action des radicaux initiés par ce type de coagulant.

Aucune différence significative sur la répartition d'eaux clarifiées de 3 manières différentes n'a été enregistrée sur l'eau brute R1.2. Quelle que soit la clarification, une nette diminution de la fraction hydrophobe est obtenue qui se répercute essentiellement au niveau des acides hydrophiles (*tabl. 5*). Dans nos conditions expérimentales, aucune variation significative vis-à-vis du CODB résiduel n'est notée en fonction du coagulant utilisé.

Tableau 5 Effet de la nature du coagulant sur la distribution hydrophobe/hydrophile de la matière organique dissoute. Cas de l'eau R1.2 : S.A. : 7,2 mg Al l⁻¹ à pH = 6,3 ; S.A. : 7,2 mg Al l⁻¹ et CAP : 25 mg l⁻¹ à pH = 6,3 ; FeCl₃ : 12,7 mg Fe l⁻¹ à pH = 5.5.

Table 5 Effect of the choice of the coagulant on the hydrophobic/hydrophilic distribution of dissolved organic matter. Case of R1.2 water: A.S.: 7.2 mg Al l⁻¹ at pH = 6.3; A.S.: 7.2 mg Al l⁻¹ and PAC: 25 mg l⁻¹ at pH = 6.3; FeCl₃: 12.7 mg Fe l⁻¹ at pH = 5.5.

Nature	Substances hydrophobes		Acides hydrophiles		Hydrophiles non retenus		COD (mg l ⁻¹)	CODB (mg l ⁻¹)
	% COD	% UV	% COD	% UV	% COD	% UV		
EB	66	58	19	18	15	24	4,8	1,4
EC (S.A.)	44	56	41	25	15	19	2,6	0,5
EC (S.A. + CAP)	43	53	43	23	14	24	2,2	0,5
EC (FeCl ₃)	40	48	42	22	18	30	1,7	0,5

Le charbon actif en poudre (CAP), au taux mis en œuvre (25 mg l⁻¹) et injecté pendant la coagulation, ne semble pas modifier significativement la distribution hydrophobe/hydrophile (comparaison EC (S.A.) et EC (S.A.+CAP), *tabl. 5*).

Si nous nous intéressons à l'élimination de chaque fraction et si nous supposons que celle-ci est indépendante des autres, notons en ce qui concerne les eaux R6 et R7 que le chlorure ferrique est le meilleur coagulant : il élimine très bien les substances hydrophobes et les acides hydrophiles (élimination du COD > 72 %) mais semblerait beaucoup moins efficace vis-à-vis des hydrophiles non retenus (< 25 %, cas de l'eau R6) (*tabl. 6*). Les rendements d'élimination de cette dernière fraction sont très disparates et aucune règle ne semble pouvoir être établie. L'eau R1.2 (*tabl. 6*) ne suit pas cette règle mais semblerait, à défaut d'autres cas similaires, une exception comme constaté dans le paragraphe 1.1.

Tableau 6 Effet de la nature du coagulant sur l'élimination du COD des différentes fractions de la matière organique dissoute.

Table 6 Effect of the choice of the coagulant on DOC removal of each different fractions of dissolved organic matter.

Coagulant	Nature	Pourcentage d'élimination des		
		Substances hydrophobes	Acides hydrophiles	Hydrophiles non retenus
WAC	R6	58	59	36
S.A.	R6	64	44	50
S.A.	R1.2	63	0	31
S.A.	R7.2	58	49	37
FeCl ₃	R6	74	74	25
FeCl ₃	R1.2	78	21	57
FeCl ₃	R7.2	75	77	61
Fe (II) + H ₂ O ₂	R7.2	74	70	34

Les pourcentages d'élimination des substances hydrophobes par le chlorure ferrique (*tabl. 6*) sont comparables à ceux trouvés lors de la coagulation de solutions reconstituées d'acides fulviques ou humiques par le chlorure ferrique (LEFEBVRE, 1990).

Il est intéressant de noter que la distribution du Carbone Organique Dissous des eaux clarifiées dépend de sa composition initiale mais aussi de la nature du coagulant mis en œuvre.

Sur les stations, cette phase de traitement s'accompagne d'une diminution importante du CODB (LEFEBVRE, 1995).

3.2.1 Influence d'une étape d'oxydation

Une expérience réalisée sur l'eau brute R1.2 met en évidence qu'un oxydant, à un taux important (1,5 mg Oxydant/mg COD), modifie significativement la distribution hydrophobe/hydrophile du Carbone Organique Dissous (figure 2). Le changement le plus significatif est enregistré pour l'ozone où la fraction hydrophobe se retrouve en dessous de 30 % soit une diminution en pourcentage absolu de 36,5 % des substances hydrophobes entre l'eau brute (EB) et l'eau brute ozonée (EBO3). Une action moins marquée est observée avec le chlore et le bioxyde de chlore avec un abattement de 14,5 et 19 % respectivement. Dans le cas de ces deux oxydants cela se traduit par une augmentation des hydrophiles non retenus. Notons pour l'ozone un accroissement des deux fractions hydrophiles avec respectivement + 13 et + 23,5 % pour les acides hydrophiles et les hydrophiles non retenus (*fig. 2*).

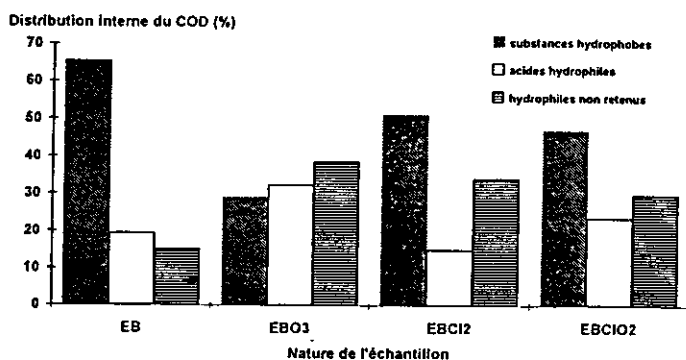


Figure 2 Distribution hydrophobe/hydrophile de l'eau brute et des eaux brutes oxydées (taux appliqué : 1,5 mg Oxydant/mg COD).

Hydrophobic/hydrophilic distribution of DOM in raw and oxidized raw waters (1.5 mg oxidant/mg DOC).

Ces résultats obtenus sont logiques si nous nous référons au mode d'action de ces trois oxydants.

En effet, l'ozonation entraîne une augmentation des fractions de faible masse moléculaire au dépens de celle de haute masse moléculaire ainsi qu'une augmentation des fonctions carboxyles (JEKEL, 1983 ; RECKHOW et SINGER, 1984 ; LEGUBE *et al.*, 1989 ; LEFEBVRE, 1990) et OH phénoliques (CROUE, 1987). L'action du chlore (GLAZE et PEYTON, 1978) et celle du bioxyde de chlore (NORWOOD *et al.*, 1983 ; COLCLOUGH *et al.*, 1983) conduisent à une diminution des masses moléculaires de la matière organique aquatique. Cette action oxydative du chlore et du bioxyde de chlore entraîne la formation de nombreux produits du type acides aromatique et aliphatique (chlorés ou non) ; chloration : formation de CHCl_3 , CHCl_2COOH et CCl_3COOH , acides chloropropionique, dichloromalonique, chloro et dichloromaléique ... ; bioxyde de chlore : acides benzène carboxyliques, méthylbenzène carboxyliques, mono et diacides aliphatiques...

Toujours en laboratoire, l'ozonation d'autres prélèvements d'eaux brute et clarifiée de R1 conduit à une diminution du COD et de l'absorbance UV à 254 nm. Les abattements de ces deux paramètres augmentent avec le taux d'ozone. Cet oxydant modifie la distribution hydrophile/hydrophobe de la matière organique, entraînant une diminution des substances hydrophobes et donc une augmentation de la fraction hydrophile (principalement des hydrophiles non retenus) et ceci quel que soit le paramètre analytique pris en considération (COD (*fig. 3*) ou absorbance UV). Le phénomène, peu marqué pour des taux proches de 0,5 mg O_3 /mg COD, est très significatif pour des taux supérieurs à 1 mg O_3 /mg COD. Pour des taux d'ozonation compris entre 1 et 3 mg O_3 /mg COD, l'augmentation de la fraction hydrophile est proportionnelle au taux d'oxydant appliqué (*fig. 3*).

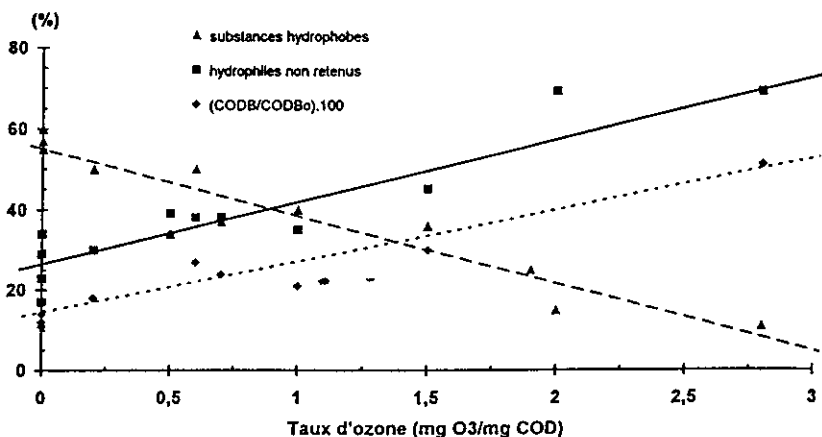


Figure 3 Évolutions du CODB et de la distribution hydrophobe/hydrophile du COD d'eaux brutes et clarifiées en fonction du taux d'ozone appliqué.

Changes of BDOC concentration and the hydrophobic/hydrophilic DOM distribution in raw and clarified waters as a function of the applied ozone dose.

L'ozonation d'eaux brutes et clarifiées s'accompagne aussi d'une augmentation de leur fraction de matière organique biodégradable, comme déjà mentionné par de nombreux auteurs (par exemple PREVOST *et al.*, 1990 ; SHUKAIRY *et al.*, 1992). La fraction de CODB augmente proportionnellement (relation linéaire) avec le taux d'ozone appliqué, soulignant ainsi que les acides hydrophiles générés par l'étape d'ozonation seraient biodégradables (fig. 3). Notons que les différentes pentes des droites de la figure 3 sont proches en valeur absolue les unes des autres : - 16 , 15 et 12 respectivement pour la diminution des substances hydrophobes, l'augmentation des hydrophiles non retenus et l'évolution du rapport CODB/CODBo.

Dans le cas de l'eau R1.2, l'augmentation du CODB lié à l'ozonation est de 51 % pour un taux appliqué de 1,5 mg O₃/mg COD. La détermination du CODB sur les hydrophiles non retenus de l'EB et EBO3 a indiqué que, si dans le cas de l'EB cette fraction ne contenait pas de composés biodégradables, au moins 62 % du CODB généré par l'étape d'ozonation sont inclus dans les hydrophiles non retenus.

3.2.2 Application industrielle : influence d'un traitement de filtration sur CAG

Les différentes campagnes de prélèvements, réalisées sur deux stations SAUR, ont souligné que les traitements de finition (ozonation, filtration sur Charbon Actif en Grain) ont une légère influence sur la distribution interne de la Matière Organique avec cependant des résultats moins probants que ceux obtenus lors des expérimentations en laboratoire. L'interozonation, aux taux mis en œuvre industriellement, change très peu les caractéristiques internes du COD. Notons une légère diminution des acides hydrophobes conduisant à une faible augmentation du CODB. La filtration sur CAG conduit à une

augmentation de la fraction hydrophobe et à une diminution du CODB (parfois proche de l'erreur analytique).

A titre d'exemple nous présentons ci-après les résultats obtenus sur une filière de traitement d'une eau de barrage (eau R8). Les principales étapes du traitement consistent en une clarification (EFS) suivie d'une ozonation (EFSO3) puis une filtration sur Charbon Actif en Grain (EFCAG). Notons que les filtres à CAG ne sont pas en fonctionnement depuis la même date.

L'élimination de la matière organique dissoute est effectuée lors de l'étape de clarification (abattement de 75 % et 88 % respectivement pour le COD et l'absorbance UV à 254 nm). La distribution interne du COD est modifiée : augmentation de la fraction hydrophobe de l'eau filtrée sable (+ 13 %) qui se traduit par une diminution significative des acides hydrophiles (- 14 %) (fig. 4). Au cours de ce traitement, une élimination « complète » du CODB a été obtenue. L'ozonation, au taux industriel mis en œuvre 0,7 mg O₃/mg COD entraîne une forte diminution de l'absorbance UV (34 %) sans modification de la valeur absolue du COD. Au cours de ce traitement d'oxydation (fig. 4) un changement de la distribution interne de la matière organique est observé : diminution de 20 % des substances humiques au profit de la fraction hydrophile (respectivement + 11 % et + 9 % pour les acides hydrophiles et les hydrophiles non retenus. De plus du CODB est généré par l'ozone (0,36 mg l⁻¹). Il est important de souligner que si nous raisonnons en valeur absolue, la création de CODB équivaut à l'évolution des deux fractions hydrophiles. Autrement dit, lors de cette campagne de prélèvements, une relation simple existe entre la valeur du CODB de l'EFSO3 et l'évolution des substances hydrophiles.

L'étape de filtration sur CAG permet tout au moins en ce qui concerne les filtres A et B (respectivement en fonctionnement depuis 1 an et 3 ans) d'éliminer la fraction CODB (fig. 4). Notons que les éliminations respectives du COD sont de 44 et 17 %. Le filtre C, contenant du Charbon Actif en Grain régénéré et en fonctionnement depuis 1 mois, élimine le Carbone Organique Dissous Réfractaire (CODR, fig. 4). Par contre, la fraction CODB ne serait pas complètement éliminée sur ce filtre probablement pour des considérations biologiques (filtre insuffisamment ou non encore colonisé bactériologiquement). Ce résultat quant à ce filtre doit être cependant confirmé car la valeur de COD de l'EFCAG C est faible.

La différence d'état des filtres CAG se traduit au niveau de la distribution hydrophobe/hydrophile par la règle suivante : la fraction substance hydrophobe est d'autant plus importante que le CAG est neuf ou régénéré.

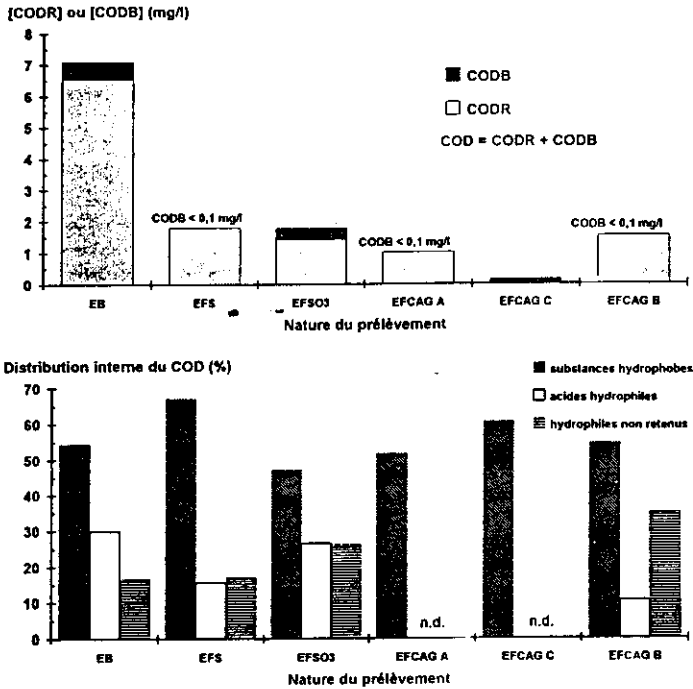


Figure 4 Évolution des paramètres de caractérisation et de la distribution hydrophobe/hydrophile lors du traitement en usine de l'eau brute R8 (n.d. : non déterminé). (EB : Eau Brute ; EFS : Eau Filtrée Sable ; EFSO3 : Eau Filtrée Sable Ozonée ; EFCAG : Eau Filtrée sur Charbon Actif en Grain).

Changes in water quality and in the DOM hydrophobic/hydrophilic distribution in the water treatment plant (case of R8 raw water) (n.d. : not determined). (EB: raw water; EFS: sand filtered water; EFSO3: ozonated sand filtered water; EFCAG: granular activated carbon filtered water).

CONCLUSION

La détermination de la distribution hydrophobe/hydrophile, obtenue par la filtration successive des eaux, préalablement filtrées sur une membrane de porosité 0,45 µm puis acidifiées à pH 2, sur résines XAD8 et XAD4, permet de caractériser la matière organique dissoute en trois grandes classes. Les principales conclusions liées à l'utilisation de ce protocole expérimental sont :

- en ce qui concerne la clarification, la distribution hydrophobe/hydrophile a été significativement changée dans le cas de trois prélèvements sur dix. Une diminution de la fraction hydrophobe est obtenue entre l'eau brute et son eau clarifiée ;

– le chlorure ferrique permet une meilleure élimination de chaque fraction comparativement à un sel d'aluminium. De ce fait, la distribution de la matière organique des eaux clarifiées dépend de sa composition initiale mais aussi de la nature du coagulant mis en œuvre ;

– un oxydant (O_3 , Cl_2 , ClO_2), en accord avec son mode d'action et à un taux de 1,5 mg Ox/mg COD diminue significativement les substances humiques et augmente les substances hydrophiles. L'ozonation d'eaux brute et clarifiée s'accompagne aussi d'une augmentation du CODB, soulignant que les substances hydrophiles générées par l'étape d'ozonation seraient biodégradables.

– des campagnes de prélèvements ont indiqué que les traitements de finition (ozonation, filtration sur CAG) en configuration industrielle ont une légère influence sur la distribution interne de la matière organique. Les résultats, du fait de taux de traitement plus faibles, sont moins nets que ceux obtenus en laboratoire. Une filtration sur CAG, précédée d'une étape d'ozonation, conduit à une augmentation de la fraction hydrophobe et à une diminution du CODB.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier B. MARTIN et L. MOULIN pour leur participation à ce travail.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- COLCLOUGH C.A., J.D. JOHNSON, R.F. CHRISTMAN, D.S. MILLINGTON, 1983. Organic reaction products of chlorine dioxide and natural aquatic fulvic acids. In « *Water Chlorination: Environmental impact and health effects* », Ed. by JOLLEY R.L., Ann Arbor Science, Michigan, USA, Vol. 4, 219-230.
- CROUE J.P., E. LEFEBVRE, B. MARTIN, B. LEGUBE (1993) Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during coagulation/flocculation of surface waters. *Wat. Sci. Tech.*, 27, 143-152.
- CROUE J.P., 1987. Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, n° 89.
- GLAZE W.H., G.R. PEYTON, 1978. Soluble organic constituents of natural waters and wastewaters before and after chlorination. In « *Water Chlorination: Environmental impact and health effects* », Ed. by JOLLEY R.L. and D.H. HAMILTON, Ann Arbor Science, Michigan, USA, Vol. 2, 1, chap 1, 3-14.
- JEKEL M., 1983. Die Komplexierung von Aluminiumionen mit Huminsäuren im Flockungsprozeß. *Z. Wasser-Abwasser Forsch.*, 61, 349-361.
- LEFEBVRE E., 1990. Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer

- ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, n° 324.
- LEFEBVRE E., 1995. Etude par des paramètres globaux de la matière organique d'eaux brutes et clarifiées. *Rev. Sci. Eau*, 8, 125-150.
- LEGUBE B., J.P. CROUE, J. DE LAAT, M. DORE, 1989. Ozonation of an extracted aquatic fulvic acid: Theoretical and practical aspects. *Ozone Sci. Eng.*, 11, 1, 69-91.
- NORWOOD D.L., J.D. JOHNSON, R.F. CHRISTMAN, D.S. MILLINGTON, 1983. Chlorination products from aquatic humic material at neutral pH. In « *Water Chlorination: Environmental impact and health effects* », Ed. by JOLLEY R.L. , Ann Arbor Science, Michigan, USA, Vol. 4, 1, chap 13, 191-200.
- PREVOST M., R. DESJARDINS, D. DUCHESNE, C. POIRIER, 1990. Chlorine demand removal by biological activated carbon filtration in cold water. Conférence annuelle AWWA-WQTC, San Diego, 10-15 Nov., 1-22.
- RECKHOW D.A., P.C. SINGER, 1984. Removal of organic halide precursors by pre-ozonation and alum coagulation. *J. Am. Water Wks Ass.*, 76, 4, 151-157.
- SEMMENS M.J., A.B. STAPLES, 1986. The nature of organics removed during treatment of Mississippi river water. *J. Am. Wat. Wks Ass.*, 78, 2, 76-81.
- SERVAIS P., G. BILLEN, M.C. HASCOET, 1987. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Wat. Res.*, 21, 445-450.
- SERVAIS P., A. ANZIL, C. VENTRESQUE, 1989. A simple method for the determination of biodegradable dissolved organic carbon in waters. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 2732-2734.
- SHUKAIRY H.M., R.J. MILTNER, R.S. SUMMERS, 1992. Control of disinfection by-products and biodegradable organic matter through biological treatment. *Rev. Sci. Eau*, 1-16.
- THURMAN E.M., R.L. MALCOLM , 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 463-466.
- VIK E.A., D.A. CARLSON, A.S. EIKUM, E.T. GJESSING, 1985. Removing aquatic humus from Norwegian lakes. *J. Am. Wat. Wks Ass.*, 77, 3, 58-66.