

LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS UNE FILIÈRE DE BIODÉNITRIFICATION SUR SUBSTRAT LIGNO-CELLULOSIQUE : COMPOSITION, ÉVOLUTION ET DEMANDE EN CHLORE

Rabaa Fdil*, E. K. Lhadi*, J. Morvan** et L. Khamliche***

*Université Chouaïb Doukkali (Maroc) - **ENSCR - ***Université Chouaïb Doukkali (Maroc)

Une filière conventionnelle de traitement (biodénitrication sur support ligno-cellulosique, notamment la canne de Provence, et chloration) alimentée par une eau souterraine chargée en nitrates est insuffisante pour satisfaire aux normes concernant la concentration de sous-produits de chloration, particulièrement les THM. L'ajout d'une aération suivie d'une filtration sur charbon actif en grains-sable (CAG/sable) constitue une solution pouvant éliminer ces problèmes récurrents. Une comparaison des spectres obtenus par analyse en chromatographie phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse (SM) des extraits phénoliques de la canne, des eaux souterraines et des eaux biodénitrifiées et/ou post-traitées a été effectuée. Cette comparaison a permis de vérifier la présence de précurseurs, à structures phénolées, et d'évaluer la capacité du post-traitement pour leur élimination. Sur les eaux dénitrifiées brutes, les résultats obtenus ont montré la présence d'une diversité de composés phénoliques forts consommateurs de chlore. Certains d'entre eux sont des dérivés de la lignine constitutive de la canne de Provence. Les autres sont des micro-polluants d'origine anthropique de l'effluent à traiter ou formés dans le réacteur. L'aération des eaux dénitrifiées brutes semble favoriser l'élimination partielle des précurseurs, notamment à structures phénolées, probablement par biodégradation. En effet sur l'extrait phénolique des eaux aérées, très peu de produits aromatiques ont été identifiés, les composés extraits sont pour la plupart des hydrocarbures linéaires saturés et des dérivés d'acides gras de consommation en chlore faible. Après passage sur charbon actif-sable, on observe une amélioration notable de la qualité de l'eau produite et une diminution beaucoup plus importante des sites consommateurs de chlore vraisemblablement due à la biodégradation et à l'adsorption des précurseurs de THM sur le matériau filtrant.

Conventional treatment of groundwater with high nitrate content, i.e. bio-denitrification on a lingo-cellulose substrate and chlorination, is not sufficient to meet standards regarding levels of chlorination by-products, particularly trihalomethanes (THMs). One way of overcoming this problem may be to add an aeration step followed by filtration on activated carbon grains and sand.

The primary aim of this study was to contribute to determining the identity and origin of organic micropollutants in treated waters. The phenolic fraction extracted from the treated water and the substrate is of particular interest, for the following reasons :

- Phenols are known precursors of trihalomethanes;
- Since lingo-cellulose material is used for denitrification, there is a risk that traces of poisonous aromatic compounds will be released.

The secondary aim was to determine the extent to which further treatment, using aeration and filtration on activated carbon grains and sand, is effective in eliminating the precursors of chlorination by-products.

Gas chromatography and mass spectroscopy were used to analyse phenolic extract of the natural substrate, groundwater and treated waters (denitrified, denitrified-aerated, and denitrified-aerated-filtered). Compounds identified in groundwater belonged to three chemical families :

- Phenols and quinines, indicative of decomposing plant material;
- Fatty acid derivatives containing C14, C16 and C18, of plant or animal origin, characteristic of biological activity;
- Organic micropollutants, e.g. phthalic esters.

Indicators of biological activity had largely disappeared from denitrified water (presumably because they had been taken up by the biomass), as had accidental pollutants (phthalic esters). However this water still contained phenolic compounds resulting from breakdown of the natural substrate, as well as molecules substituted by t-butyl groups.

Aeration of denitrified water resulted in partial elimination of phenolic precursors, probably by oxidation and biodegradation. Very few aromatic compounds were identified in the phenolic extracts of aerated water. Extracted compounds were mostly saturated linear hydrocarbons and fatty acid derivatives. These chemical families are bacterial in origin, and their chlorine consumption is generally negligible.

Water quality improved considerably after activated carbon/sand treatment, and the number of chlorine consumers was significantly reduced. Compounds identified were fatty acids and methyl esters of fatty acids, as well as the same saturated linear hydrocarbons as found in aerated waters. These represent the majority of organic compounds which cannot be eliminated by this treatment process, even under optimal operating conditions.

INTRODUCTION

La concentration en nitrates des eaux de surface et particulièrement des eaux souterraines des régions d'agriculture intensive a été en augmentation constante au cours des dernières années. Au niveau de certaines ressources en eau potable, les normes (10 mg/L N-NO₃ en USA et 12 mg/L N-NO₃ en Europe) ont été largement dépassées [1]. La présence de teneurs élevées en nitrates dans les eaux constitue un danger potentiel aussi bien pour la santé humaine (hypertension, méthémoglobinémie, cancer) que pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques (eutrophisation) [2, 3 et 4].

Dans le milieu rural marocain, les eaux souterraines deviennent de plus en plus polluées par les nitrates. Les études menées dans certaines zones d'agriculture intensive ont montré que des teneurs de 100 à 400 mg/L ne sont pas exceptionnelles et rendent l'approvisionnement en eau de qualité acceptable, de plus en plus difficile [5, 6 et 7]. Dans la mesure où la population rurale marocaine ne dispose que des eaux souterraines pour sa consommation quotidienne, et devant l'absence d'actions préventives pour limiter les apports azotés par l'agriculture et mettre en place des périmètres de protection des points de prélèvements d'eau, les gestionnaires des ressources seront dans l'obligation de recourir à d'autres solutions dont le traitement de l'eau.

C'est principalement dans ce but que des travaux de recherches ont été entrepris [7] pour étudier la faisabilité d'un procédé de dénitrification biologique hétérotrophe, économiquement viable, appliqué à des eaux souterraines contenant des teneurs en nitrates supérieures ou égales à 100 mg/L. Ces études ont été basées particulièrement sur l'utilisation de la canne de Provence comme substrat énergétique pour les microorganismes dénitrifiants. Sur le plan économique, l'emploi d'un tel matériau ligno-celulosique dans les procédés de dénitrification appliqués aux petites unités de distribution est d'un grand intérêt de part son coût bas, son abondance et sa disponibilité dans toutes les zones agricoles touchées par la pollution azotée.

Durant la période de fonctionnement optimal de ce procédé, les eaux dénitrifiées produites répondent aux contraintes des normes de l'OMS en ce qui concerne les teneurs résiduelles en nitrates (< 50 mg/L) et en nitrites (< 0,1 mg/L), mais une teneur relativement importante en matière organique d'origines végétale et bactérienne est observée dans l'eau traitée en réacteur dénitrifiant. Face à cet inconvénient et afin d'assurer l'innocuité bactérienne de l'eau traitée, un soin particulier est apporté à l'étape de la désinfection. Une chloration à l'eau de Javel effectuée en aval de la chaîne de traitement a permis d'améliorer la qualité physico-chimique des eaux dénitrifiées ; elle n'est cependant pas satisfaisante, des analyses fines ayant mis en évidence la présence de composés organochlorés particulièrement les trihalométhanes à des teneurs assez élevées [7].

Une meilleure connaissance des composés spécifiques biodégradables et/ou consommateurs de chlore permettrait d'optimiser le traitement et de prévenir la formation de sous produits de chloration par l'élimination de la fraction biodégradable du carbone organique dissous et la réduction de la demande en chlore. Le problème est vaste, les composés potentiellement consommateurs de chlore sont nombreux et pas toujours bien caractérisés. La démarche idéale consisterait à identifier le plus grand nombre possible de composés puis à suivre leur comportement individuel par rapport à la chloration. En 1980, Norwood [8] a montré que la majorité des sous produits de chloration provient de la rupture des noyaux phénoliques de type dérivés de la lignine dans les substances humiques. Celles-ci représentent en moyenne 30 à 60 % du carbone organique dissous des eaux naturelles [8] et leur réactivité avec le chlore se traduit non seulement par une forte demande en oxydant mais aussi par la formation de nombreux produits chlorés, exprimés globalement sous le terme de composés organohalogénés, et de composés non chlorés.

L'objectif principal de cette étude est de contribuer à cerner l'identité et l'origine des micropolluants organiques et tenter leur identification dans les eaux souterraines biodénitrifiées. L'étude (qualitative) de la fraction phénolique semble particulièrement intéressante pour les raisons suivantes :

- Les phénols sont connus comme précurseurs de trihalométhanes ;
- La nature ligno-celulosique du matériau utilisé pour la dénitrification, notamment la canne de Provence, laisse craindre le relargage de composés aromatiques plus ou moins nocifs présents à l'état de traces.

L'objectif secondaire de cette étude est d'évaluer la capacité et l'efficacité du post-traitement, notamment l'aération et la filtration sur charbon actif en grains-sable (CAG/sable), pour l'élimination des précurseurs de sous-produits de chloration.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Montage pilote

La figure 1 montre le montage pilote utilisé dans le procédé

Tableau 1 : Performance du procédé appliqué aux eaux souterraines

Paramètre	Eau brute (EB)		Eau dénitrifiée (ED)		Eau dénitrifiée aérée (EDA)		Eau dénitrifiée aérée filtrée (EDAF)	
	Valeur minimale	Valeur maximale	Valeur minimale	Valeur maximale	Valeur minimale	Valeur maximale	Valeur minimale	Valeur maximale
NO ₃ ⁻ (mg/L)	100	400	24	35	17	26	14	21
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0	0	0	0	0	0,08	0	0,06
Oxydabilité (mg O ₂ /L)	1	1,5	7	10	4	6,5	1	1,5
NH ₄ ⁺ (mg/L)	0	0	0,02	0,05	0	0	0	0
Turbidité (NTU)	0	0	6	13	3	7	1	1
pH	7,23	8,22	6,81	8,38	7,21	8,66	7,33	8,59
Demande en chlore* (mg Cl ₂ /L)	1,2		10,9		5,7		1,4	

*au Break point

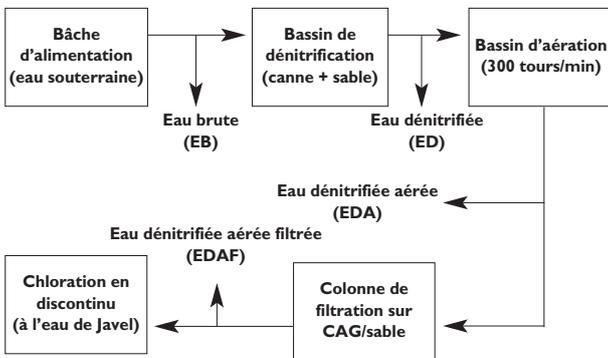


Figure 1 : Schéma du procédé de traitement appliqué aux eaux souterraines

de dénitrification appliqué aux eaux souterraines [7]. Il est fabriqué avec des matériaux inertes afin d'éviter des contaminations organiques : acier inoxydable, téflon et verre. L'unité pilote est un réacteur à flux horizontal ; l'eau souterraine est dénitrifiée par passage dans un bassin fermé où se développent des conditions anoxiques. Le substrat de garniture est un mélange à 40 % de tige de canne broyée, dans le mélange (canne + sable). L'effluent dénitrifié en sortie du bassin dénitrifiant est réoxygéné dans un bassin d'aération ; la biomasse éventuellement entraînée dans l'effluent est éliminée par une étape de filtration. Le milieu filtrant est constitué d'une couche de charbon actif en grains sur une couche de sable. Les paramètres optimaux de démarrage et de fonctionnement de ce procédé, ont été mis au point par El Fakihi [7], lors d'essais effectués en continu au laboratoire sur des eaux souterraines fortement chargées en nitrates (100 à 400 mg NO₃⁻ /L).

Eaux étudiées

Les prélèvements sont effectués durant la période de bon fonctionnement du procédé de dénitrifica-

de 95 à 100 %, une production faible de nitrites (inférieure ou égale à 0,1 mg/L) et une oxydabilité au permanganate la plus basse.

Le tableau 1 montre les caractéristiques physico-chimiques des eaux brutes et traitées aux points de prélèvement : (EB), (ED), (EDA), et (EDAF). Les méthodes analytiques utilisées sont brièvement décrites au tableau 2.

Substrat carboné

La canne de Provence utilisée dans cette étude est une canne mûre-sèche, prélevée dans les exploitations maraîchères aux environs de la ville d'El Jadida (Maroc); ses tiges ont été séchées à l'étuve à 40°C puis broyées à la grille de 1 mm d'un micro-broyeur.

Procédures d'extraction

Toute la verrerie utilisée lors des expériences d'extraction a été soigneusement lavée au mélange sulfochromique (50 mL d'eau distillée saturée avec du dichromate de potassium dans 1 litre d'acide sulfurique concentré) puis rincée avec de l'eau bidistillée. Les eaux étudiées ont été prélevées dans des bouteilles en verre et conservées à 4°C avant traitement (72 heures maximum). Les réactifs et solvants organiques utilisés sont tous des produits purs (qualité pour analyse). Les solvants organiques utilisés sont distillés deux fois.

Tableau 2 : Méthodes analytiques

Méthode utilisée	Méthodologie	Appareil	Référence
NO ₃ ⁻	réduction en nitrites sur colonne de Cadmium et dosage des nitrites	Spectrophotomètre	[10]
NO ₂ ⁻	Diazotation	Spectrophotomètre	[10]
NH ₄ ⁺	Au réactif de Nessler	Spectrophotomètre	[11]
Oxydabilité	Au KMnO ₄ en milieu acide	-	[11]
Turbidité	Détermination directe	Turbidimètre	-
Demande en chlore*	Incubation de 4h à 20°C et mesure du chlore résiduel libre par colorométrie avec N,N-diéthyl-para-phénylène-diamine	-	-

*au Break point

Les solutions aqueuses ont été préparées à partir d'eau bidistillée.

Cas de la canne de Provence

Deux procédés d'extraction (a et b) des composés phénoliques de la canne, ont été suivis :

– Extraction des molécules constitutives de la lignine

1g de canne broyée est hydrolysé par 100 mL d'acide trifluoroacétique 0,5 N sous reflux pendant 15 heures. Les produits d'hydrolyse sont extraits par le dichlorométhane (20 V/V). Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, la phase organique est concentrée à quelques mL, puis évaporée à sec (30°C) à l'évaporateur rotatif.

– Extraction de la fraction aromatique par MeOH/CH₂Cl₂

La fraction aromatique analysée a été obtenue par fractionnement par chromatographie d'adsorption sur gel de Silice (G, type 60, Merck) et élution par 8 mL d'hexane contenant 160 µL d'acétate d'éthyle, d'une fraction mère F₀ obtenue selon le procédé d'extraction suivant :

10 g de tige de canne sèche sont broyés au micro-broyeur, puis sont mis en suspension dans un mélange de solvants MeOH/CH₂Cl₂ (1 : 2, V/V) et par la suite sont extraits pendant 20 min. L'extrait est laissé au repos pendant 12 heures puis porté à reflux pendant 3 heures. Il est alors filtré sur verre fritté n°4 et rincé avec 150 mL de mélange MeOH/CH₂Cl₂ (1 : 2, V/V). L'extrait obtenu est évaporé à sec à une température voisine de 30°C afin de minimiser les pertes des composés légers par évaporation.

L'extrait sec, après redissolution dans 4 mL de toluène, est saponifié par 3 mL d'une solution de potasse méthanolique 5 N contenant 20 % d'eau. L'ensemble est maintenu sous reflux pendant deux heures. Les savons formés sont hydrolysés par addition d'eau bidistillée. La phase aqueuse est ensuite acidifiée par HCl₄N jusqu'à pH = 2. L'insaponifiable ainsi que les acides résultant de la saponification sont extraits 4 fois par un mélange hexane / éther (9 : 1, V/V). Les cinq extraits sont réunis et évaporés à sec pour obtenir la fraction mère F₀.

Cas des eaux

L'extraction est effectuée à pH < 2 sur 2 litres d'effluent. La fraction dissoute y est extraite trois fois par ajout, à chaque fois, de 100 mL d'acétate d'éthyle et agitation pendant 5 minutes. Après décantation, la phase organique est évaporée à sec à 30°C, à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit obtenu est redissous dans 20 mL d'eau bidistillée. Cette solution est ensuite amenée à pH = 10 par NaHCO₃ à 10 % puis soumise à une nouvelle extraction par l'éther de pétrole (3 x 20 mL). Le pH de la phase aqueuse est alors ajusté à 1 – 2 en ajoutant une solution d'HCl concentré. Les acides phénoliques libres sont alors extraits par l'acétate d'éthyle (3 x 20 mL). Après évaporation du solvant, on obtient un résidu que l'on dissout dans 5 mL de méthanol. Cet extrait est

utilisé pour analyse des acides phénoliques libres.

Analyse par chromatographie phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse (SM)

Cette analyse a été réalisée sur les extraits des eaux souterraines (EB), des eaux dénitrifiées (ED), (EDA) et (EDAF) ainsi que sur les extraits a et b de la canne de Provence, obtenus respectivement selon les deux procédures d'extraction a et b.

L'empreinte chromatographique a été réalisée sur un appareil Packard, modèle 309 par séparation sur colonne capillaire Carbowax 20M de 25 m puis détection en ionisation de flamme. Les conditions de séparation utilisées sont les suivantes :

- détecteur : 300°C
- injecteur : 250°C
- four : 60°C (10 min) 230°C (15 min) à
- raison de 1°C min⁻¹ →
- gaz vecteur : azote R purifié, débit 1 mL/min
- volume injecté : 1 µL

Demande en chlore

Parallèlement, des études de chloration ont été effectuées en solution pure sur des composés phénoliques dont le choix a résulté de constatations à la fois bibliographiques et expérimentales : p-crésol ; 4-éthyl phénol ; 4-tert-butyl phénol ; 2,4-di-tert-butyl phénol ; 3,5-di-tert-butyl phénol ; 2,6-di-tert-butyl phénol et 2,4,6-tri-tert-butyl phénol. Ces études ont porté sur la détermination de la demande en chlore, par la méthode au Break point, de solutions d'eau bidistillée tamponnées à pH = 7,38 contenant 5 mg/L de composé phénolique dissous dans 1 mL de méthanol. Un blanc est effectué à chaque expérience par chloration d'eau bidistillée tamponnée au pH des solutions à chlorer (7,38). La valeur de la consommation observée sur ce blanc est déduite des valeurs des consommations observées sur les solutions. Toute la verrerie utilisée lors des expériences de chloration est soigneusement lavée au mélange sulfochromique puis rincée avec de l'eau bidistillée. Elle est ensuite stockée dans une solution diluée d'eau de Javel (100 mg Cl₂/L) puis rincée à l'eau bidistillée juste avant utilisation. Les solutions filles d'hypochlorite de sodium utilisées pour la détermination des demandes en chlore sont fraîchement préparées, avant chaque expérience, à partir d'une solution commerciale d'eau de Javel à 12° chlorométriques.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Afin de vérifier la présence, dans les eaux traitées, de produits liés à la structure ligneuse d'une part, et de connaître l'origine végétale ou bactérienne de la matière organique d'autre part, les spectres d'extraits phénoliques de la canne, des eaux souterraines brutes (EB) et des eaux biodénitrifiées et/ou post-traitées (ED, EDA, EDAF) ont été comparés.

Les tableaux 3 a et 3 b montrent une diversité de produits

phénolés plus ou moins oxydés dérivés de la lignine constitutive de la canne. Comme on peut le constater, des composés mono-aldéhydes figurent également sur les tableaux 3 a et 3 b (3-furaldéhyde ou furfural ; 5-méthyl-2-furancarboxaldéhyde ; p-hydroxybenzaldéhyde ; vanilline ; 3-méthoxy-5-méthylbenzaldéhyde et 4-hydroxy-3,5-diméthoxybenzaldéhyde). *A priori*, ce constat n'est pas très satisfaisant étant donné que théoriquement [12], dans des conditions expérimentales semblables (hydrolyse en milieu acide, à chaud pendant 15 h), les aldéhydes évoluent vers des structures organiques plus oxydées. Selon Jadas-Hécart [13], ces résultats ne sont pas nécessairement contradictoires car bien que théoriquement possibles, les réactions d'oxydation des alcools en aldéhydes puis en acides, restent très limitées de même que les réactions de substitution des hydrogènes du carbone situé en α d'une fonction oxygénée. Ce point de vue est conforté par d'autres études notamment celles réalisées par Boussaïd [14] et par Brière [15] sur les produits d'hydrolyse en milieu acide du matériel végétal à base de cellulose.

Ainsi, en étudiant la dénitrification à l'aide de substrat cellulosique, Boussaïd [14] a pu identifier dans l'extrait de paille, après hydrolyse à l'acide trifluoroacétique et dans des conditions opératoires identiques aux nôtres ($\text{CF}_3\text{COOH}_2\text{N}$, 15 h à chaud), un ensemble de composés aromatiques dont le 4-hydroxy-3,5-diméthoxybenzaldéhyde. Par ailleurs, l'étude réalisée par Brière [15] a permis de définir les conditions optimales permettant l'obtention de rendements élevés en hydroxy-méthyl-furfural à partir de la

bagasse de canne à sucre. La technique mise au point par Brière [15] consiste à dégrader la cellulose de bagasse à 145° C dans un mélange acétylant contenant : acide acétique, anhydride acétique, diméthylformamide et acide sulfurique. La cellulose est soluble dans un tel milieu et l'ajout d'eau dans le milieu réactionnel permet de transformer la cellulose moyennant une chaîne complexe de réactions pour aboutir finalement à la formation de l'hydroxy-méthyl-furfural. Selon Brière [15] toujours, les aldéhydes cycliques du type furfural sont produits par déshydratation des pentoses provenant de l'hydrolyse acide des hémicelluloses. Il est donc tout à fait normal d'en trouver dès que l'on traite du matériel végétal en milieu acide et à chaud. Dans le cas des pentoses, cette réaction se fait très facilement et c'est d'ailleurs la voie normale de synthèse du furfural à partir des déchets céréaliers (paille, épis de maïs) [16]. Les autres aldéhydes identifiés aux tableaux 3 a et 3 b ressemblent à des substances naturelles courantes dans les végétaux du style eugénole (clou de girofle) vanilline (vanille), thymol (thym), anisaldéhyde, aspirine etc... [17].

Pour les eaux souterraines brutes (tableau 4), les produits identifiés peuvent être classés en trois familles de composés : phénols et quinones indicateurs de la décomposition du matériel végétal, dérivés d'acides gras en C_{14} , C_{16} , et C_{18} , d'origine végétale et/ou animale, caractéristiques d'une activité biologique et micropolluants organiques comme les esters phtaliques.

Dans les eaux traitées en réacteur dénitrifiant (tableau 5), on constate une disparition des indicateurs de l'activité biologique qui devraient être utilisés par la biomasse ainsi que de la pollution accidentelle (esters phtaliques) qui devrait être en grande partie consommée après son passage sur le réacteur, alors même qu'on identifie des composés phénoliques résultants de la dégradation de la canne (tableaux 3 a et 3 b) ainsi que de molécules substituées par des groupements t-butyle.

Quoiqu'il en soit, les principaux produits identifiés dans les eaux dénitrifiées brutes sont des composés aromatiques principalement présents dans les eaux naturelles comme structures de base des substances humiques ; leur réactivité globale vis-à-vis du chlore est directement liée à la nature et la position respective des substituants présents. Ces résultats cités par Jadas-Hécart [13] et Stitou [18] ont été confirmés dans le cadre de notre étude. En effet, nous avons constaté que des composés phénoliques comme le p-crésol ; le 4-éthylphénol ; le 4-tert-butylphénol

Tableau 3a : Produits d'hydrolyse de la canne de Provence à l'acide trifluoroacétique identifiés par couplage CPG-SM.

N°	Temps de rétention	Formule brute	Nom du composé
1	7,84	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	3-Furaldéhyde ou furfural
2	9,70	$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$	5-Méthyl-2-furancarboxaldéhyde
3	9,82	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	Phénol
4	11,75	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	2-Méthoxyphénol
5	12,86	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	4-Ethylphénol
6	13,67	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$	Acide o. hydroxycinnamique (E)
7	14,61	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	4-Ethyl-2-méthoxyphénol
8	15,20	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$	2-Méthoxy-4-vinylphénol
9	15,63	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$	2,6-Diméthoxyphénol
10	15,85	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	p. Hydroxybenzaldéhyde
11	16,37	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$	Acide 3-hydroxy-4-méthoxymandélique
12	16,49	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	Vanilline
13	17,56	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$	4-Hydroxy-3-méthoxyacétophénone
14	18,04	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	1-Méthyl-N-vanillyl(+)-s-2-phénéthanimine
15	18,87	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$	(-Amino-3'-hydroxy-4'-méthoxyacétophénone
16	19,52	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$	4-Hydroxy-3-méthoxy-5-méthylbenzaldéhyde
17	19,74	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$	4-Hydroxy-3,5-diméthoxybenzaldéhyde
18	20,10	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$	(-Amino-3'-hydroxy-4'-méthoxyacétophénone ou isomère voisin
19	20,90	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Désaspidinole ou 1-(2',6'-dihydroxy-4'-méthoxyphényl)butan-1-one

Tableau 3b : Produits identifiés par couplage CPG-SM dans la fraction aromatique de la canne de Provence

N°	Temps de rétention	Formule brute	Nom du composé
1	7,77	C ₅ H ₄ O ₂	3-Furaldéhyde ou furfural
4	11,74	C ₇ H ₈ O	2-Méthoxyphénol
20	11,90	C ₇ H ₆ O ₂	Acide benzoïque
5	12,86	C ₈ H ₁₀ O	4-Ethylphénol
6	13,63	C ₉ H ₈ O ₃	Acide o. hydroxycinnamique (E)
7	14,59	C ₉ H ₁₂ O ₂	4-Ethyl-2-méthoxyphénol
21	14,80	C ₁₉ H ₄₀	Nonadécane
22	15,19	C ₉ H ₁₀ O ₂	2-Hydroxy-5-méthylacétophénone
11	16,39	C ₉ H ₁₀ O ₅	Acide 3-hydroxy-4-méthoxymandélique
13	17,49	C ₉ H ₁₀ O ₃	4-Hydroxy-3-méthoxyacétophénone
23	17,65	C ₂₄ H ₂₆ O	2,4-Bis(1'-méthyl-1'-phényléthyl)phénol
24	17,99	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	1-Méthyl-N-vanillyl(+)-s-2-phénéthanamine
25	18,45	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	2,5-Di-tert-butyl-1,4-diméthoxybenzene
15	18,75	C ₉ H ₁₁ NO ₃	(-Amino-3'-hydroxy-4'-méthoxyacétophénone
17	19,58	C ₉ H ₁₀ O ₃	4-Hydroxy-3,5-diméthoxybenzaldéhyde
26	19,98	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	3-Hydroxy-1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)propan-1-one
27	20,39	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	Acide 3-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)propanoïque
28	20,72	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	1-(2,4,6-trihydroxyphényl) penta-2-one
29	21,38	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	4-Hydroxy-3,5-diméthoxyacétophénone
30	25,73	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	3-(4-Méthoxyphényl)-2-propénoate de 2-éthylhexyl
31	28,69	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	Isomère voisin de 3-(4-Méthoxyphényl)-2-propénoate de 2-éthylhexyl
32	32,36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	

Tableau 4 : Produits identifiés par couplage CPG-SM dans l'extrait phénolique des eaux souterraines

N°	Temps de rétention	Formule brute	Nom du composé
33	11,60	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	2,5-Cyclohexadiène-1,4-dione-2,6-bis(tert-butyl)
34	12,08	C ₁₄ H ₂₂ O	2,4-Bis(tert-butyl)phénol
35	13,55	C ₁₃ H ₁₀ O	Benzophénone
36	13,97	C ₁₆ H ₃₄ O	1-Hexadécanol
37	14,50	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	n-Tétradécanoate de méthyle
38	14,85	C ₁₄ H ₃₀ O ₂	Acide tétradécanoïque
39	14,95	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	Hexandioate de butyle
40	15,04	C ₁₄ H ₂₂ O	2,6- Bis(tert-butyl)phénol
41	16,06	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Dibutylphthalate
42	16,13	C ₁₈ H ₃₈ O	1-Octadécanol
43	16,58	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadécanoate de méthyle
44	16,96	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Acide hexadécanoïque
45	17	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Isomère voisin du dibutylphthalate
46	17,24	C ₁₇ H ₃₆ O ₂	Hexadécanoate d' éthyle
47	17,73	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	2-Hydroxy-4-méthoxybenzophénone
48	18,09	C ₁₉ H ₃₈	1-Nonadécène
49	18,26	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	9-Octadécénoate de méthyle (Z)
50	18,32	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	8-Octadécénoate de méthyle ou isomère
51	18,48	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	Octadécanoate de méthyle
52	18,61	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Acide oléique
53	18,66	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Isomère voisin de l'acide oléique
54	18,81	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Acide octadécanoïque
55	18,89	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Acide 3-(4-méthoxyphényl) 2-propénoïque
56	18,94	C ₁₉ H ₁₆ O	Triphénylméthanol
57	18,99	C ₁₆ H ₃₃ NO	Hexadécanamide
58	19,88	C ₁₈ H ₃₈ O	(E) 5- Eicosène
59	20,22	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Acide 3-(4-méthoxyphényl) 2-propénoïque ou isomère voisin
60	22,16	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	Bis (2-éthylhexyl) phthalate

Tableau 5 : Produits identifiés par couplage CPG-SM dans l'extrait phénolique des eaux dénitrifiées brutes (ED)

N°	Temps de rétention	Formule brute	Nom du composé
3	9,80	C ₆ H ₆ O	Phénol
61	11,34	C ₇ H ₈ O	4-Méthylphénol
33	11,60	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	2,5-Cyclohexadiène-1,4-dione-2,6-bis(tert-butyl)
62	12,19	C ₈ H ₁₀ O	2-Phényléthanol
5	12,81	C ₈ H ₁₀ O	4-Ethylphénol
63	13,78	C ₈ H ₁₀ O	2-phénoxyéthanol
64	14,13	C ₇ H ₅ NS	Benzo [d] isothiasole
21	14,76	C ₁₉ H ₄₀	Nonadécane
9	15,61	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,6-Diméthoxyphénol
11	16,37	C ₉ H ₁₀ O ₅	Acide 3-hydroxy-4-méthoxymandélique
12	16,43	C ₈ H ₈ O ₃	Vanilline
27	20,39	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	Acide 3-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)propanoïque
65	20,52	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	4-(3-Hydroxy-1-propényl)-2-méthoxyphénol
66	21,65	C ₁₈ H ₂₀	2,4-Diphényl-4-méthyl-2-pentène (E)
60	22,16	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	Bis (2-éthylhexyl) phtalate
67	23,91	C ₁₉ H ₂₄ O	2-(Tert-butyl)-4-(1'-méthyl-1'-phényléthyl)phénol
68	23,93	C ₁₉ H ₂₄ O	Isomère voisin du 2-(Tert-butyl)-4-(1'-méthyl-1'-phényléthyl)phénol
69	24,34	C ₂₃ H ₃₂ O	2,6-Bis (tert-butyl)-4-(1'-méthyl-1'-phényléthyl) phénol
70	24,37	C ₂₃ H ₃₂ O	Isomère du 2,6-Bis (tert-butyl)-4-(1'-méthyl-1'-phényléthyl) phénol
23	34,07	C ₂₄ H ₂₆ O	2,4-Bis (1'-méthyl-1'-phényléthyl) phénol
71	34,11	C ₂₄ H ₂₆ O	Isomère voisin du 2,4-Bis (1'-méthyl-1'-phényléthyl) phénol
72	34,17	C ₂₄ H ₂₆ O	Isomère voisin du 2,4-Bis (1'-méthyl-1'-phényléthyl) phénol

; le 2,4-di-*tert*-butyl phénol ; le 3,5-di-*tert*-butylphénol ; le 2,6-di-*tert*-butylphénol et le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol, présentent des demande en chlore, au point critique, variables selon la nature et la position des substituants sur le cycle aromatique (tableau 6).

D'après ce tableau, les valeurs de consommation en chlore observées pour les trois cycles aromatiques disubstitués permettent d'établir que, plus le caractère donneur du second substituant augmente, plus la demande en chlore du cycle aromatique est élevée.

D'autre part, les phénols disubstitués présentent des consommations en chlore variables selon la position des substituants sur le cycle aromatique. Ainsi le 3,5-di-*tert*-butylphénol, substitué en positions méta par rapport au groupement hydroxyle, présente une consommation en chlore (2,8 mol/mol) supérieure à celles observées pour les phénols substitués respectivement en position ortho et en position ortho-para. Ces résultats sont en parfait accord avec les données de la littérature [13] selon lesquelles les phénols méta-substitués

présentent en général des consommations égales ou supérieures à celles des phénols ortho-substitués qui sont elles mêmes supérieures à celles des phénols para-substitués.

Le 2,4-di-*tert*-butylphénol

n'échappe pas à cette règle quoique la consommation en chlore observée pour ce phénol ortho-para-substitué est légèrement supérieure à celle observée pour le 2,6-di-*tert*-butylphénol. Ceci s'explique aisément par le fait que l'attaque initiale du chlore sur les cycles aromatiques est une attaque électrophile sur les atomes de carbone de plus forte densité électronique ; soit les carbones en position ortho puis ceux en position para.

En ce qui concerne le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol, la faible consommation en chlore observée (0,3 mol/mol) s'explique par l'absence sur le cycle aromatique de sites réactifs, les positions ortho et para étant bloquées et incite à étudier une éventuelle réactivité propre des substituants.

Une synthèse bibliographique, relative à la demande en chlore des cycles aromatiques, réalisée par Jadas-Hécart [13] en 1989, a permis d'établir que les compo-

sés les plus consommateurs sont ceux dont les substituants activent le cycle aromatique par effet mésomère (cas de la majorité des composés identifiés au tableau 5) et ceux qui, comme les composés n° 67 à 72, possèdent des substituants consommateurs de chlore. Les consommations peuvent dans ce cas être importantes puisqu'elles peuvent atteindre, à pH voisin de la neutralité et dans des conditions de chloration douces (doses de chlore appliquées < 20 mol.mol.⁻¹), jusqu'à 18 mol.mol.⁻¹ (cas de la vanilline [19]), 7,7 mol.mol.⁻¹ (cas du 2-méthoxyphénol [20]) et 13,5 mol.mol.⁻¹ (cas du phénol [21]).

En ce qui concerne les consommations des composés aromatiques polysubstitués par plus de deux groupements, elles ont principalement été étudiées dans le cadre des recherches effectuées sur les substances humiques ; les effets antagonistes ou additifs des substituants sur la consommation en chlore rendent plus difficile de prévoir les règles régissant la demande en chlore de ces cycles. Notons toutefois que tous présentent des consommations en chlo-

Tableau 6 : Consommation en chlore des composés phénoliques

Composé phénoliques	p-crésol	4-Ethyl phénol	4- <i>tert</i> -butylphénol	2,4-di- <i>tert</i> -butylphénol	3,5-di- <i>tert</i> -butylphénol	2,6-di- <i>tert</i> -butylphénol	2,4,6-di- <i>tert</i> -butylphénol
Chlore consommé au point de rupture (mol Cl ₂ /mol de composé)	2,8	3,3	4,7	1,9	2,8	1,1	0,3

re élevées liées à la présence de substituants activants. Le tableau 7 ci-après représente des données bibliographiques sur les demandes en chlore de certains cycles polysubstitués, généralement présents dans les eaux naturelles comme structure de base des substances humiques.

Au regard de ces données, les principaux composés aromatiques identifiés dans les eaux dénitrifiées (ED) sont de forts consommateurs de chlore, et à ce titre peuvent faire partie des structures responsables de la forte demande en chlore (environ 11 mg Cl₂/L) et de la teneur assez élevée en THM (67 µg/L [7]) observées pour ces eaux.

En ce qui concerne les eaux aérées (tableau 8), on constate une élimination significative des structures aromatiques phénolées provenant de la canne, alors même qu'on observe en sortie du bassin d'aération des hydrocarbures aliphatiques, particulièrement des n-alcane en C₁₈, C₂₀, C₂₂, et C₂₄, et des dérivés d'acides gras en C₉, C₁₅, C₁₆ et C₁₈. Les hydrocarbures biogènes sont généralement caractérisés par une distribution des n-alcane souvent dominée par un ou deux composés entre 14 et 38 atomes de carbone. L'analyse des n-alcane isolés des végétaux supérieurs montre en générale des chaînes impaires dans la gamme n-C₂₃-n-C₃₃. Certaines familles de bactéries (*Rhodospirillum rubrum*, *Clostridium aciduriaci*) synthétisent essentiellement des hydro-

carbures n-C₁₃-n-C₃₁ avec une prédominance des composés à nombre pair d'atomes de carbone, n-C₁₆, n-C₁₈ et n-C₂₀ [24]. Un autre profil caractérisé par la prédominance des alcanes à nombre pair d'atomes de carbone entre n-C₁₆ et n-C₂₂, a été décrit par plusieurs auteurs [25]. Ces auteurs suggèrent une origine bactérienne de ces composés.

Selon Blumer et al. [26] et Volkman et al. [27], une distribution des alcanes à longue chaîne et sans prédominance impaire/pair a été observée chez certaines espèces phytoplanctoniques et chez certaines bactéries. Au regard de ces données bibliographiques, les hydrocarbures identifiés au tableau 8 seraient d'origine bactérienne ; la répartition fine de ces hydrocarbures au niveau de différents groupes de microorganismes ne peut être proposée dans le cadre de cette étude en absence d'une connaissance complète des groupes bactériens actifs ou non présents dans le bassin d'aération.

Pour les acides gras, les données de la littérature [17] montrent que ceux à moins de 12 atomes de carbone sont rares chez les végétaux. De même, les acides gras dont la chaîne comporte 20 atomes de carbone et plus sont également peu fréquents. L'étude réalisée par Boussaïd [14] a permis de mettre en évidence la présence, dans la paille prélevée sur un réacteur biologique de dénitrification avant et après uti-

Tableau 7 : Demandes en chlore de quelques composés aromatiques tri et tétra-substitués.

Composé	Conditions de chloration				Chlore consommé mol/mol	Chlore* incorporé %	Références citée par Jadas-Hécart [13]
	pH	Temp en °C	Temps de contact (heure)	Dose de chlore appliquée mol/mol			
Hydroxy - 4 méthoxy -3 benzaldéhyde (vanilline)	6,7	nd	48	19	18	0,4 (a)	[22]
	7,2	nd	48	19	18	0,8 (a)	[22]
Hydroxy - 4 diméthoxy - 3,5 benzaldéhyde (Syringaldéhyde)	6,8	nd	6	18	10,8	0,17 (a)	[22]
	6,8	nd	2,4	18	11,9	0,3 (a)	[22]
	7,6	nd	6	18	8,6	1,28 (a)	[22]
	7,6	nd	2,4	18	10,4	1,46 (a)	[22]
Trihydroxy - 2,4,6 acétophénone	7	nd	4	9	8,1	19,26 (a)	[22]
	6/9/11	nd	48	18	9,45	30,5 (a)	[22]
Ac. hydroxy - 4 méthoxy cinnamique (Acide ferrulique)	7	20	1	1	8,52		[23]
	7	20	12-24	10	9,43		[23]
	7	25	40 min	17,1	7,63	1,4 (a)	[8]
Ac. Hydroxy - 4 diméthoxy - 3,5 benzoïque (Acide syringique)	7	20	40 min	20	8,2		[20]
	7	20	1	20	8,6		[20]
	7	20	1	10	5,7		[23]
	7	20	12	10	6,9		[23]
	7	20	24	10	7,2		[23]
	7	25	40 min	15,24	5,18		[8]
Ac. diméthoxy - 3,5 hydroxy - 4 cinnamique	7	25	40 min	20,35	6,09	0,374 (a)	[8]
Ac. (diméthoxy - 3,5 hydroxyphényl) propionique	7	25	40 min	21,23	6,06	0,54 (a)	[8]
Ac. Hydroxy - 3 méthoxybenzoïque (Acide vanillique)	7	25	40 min	13,84	5,38	0,7 (a)	[8]
	7	20	1/12/24	10	6,7		[23]
Ac. méthoxy - 3 hydroxyhydro - 4 cinnamique	7	25	40 min	15,3	4,94	0,2 (a)	[8]
Trihydroxy - 1,2,4 benzène	7	20	15	20	3,9	11,9 (a)	[20]

* : % du chlore consommé incorporé dans les organochlorés
a : % du chlore consommé incorporé dans le chloroforme
nd : non défini(e)

Tableau 8 : Produits identifiés par couplage CPG-SM dans l'extrait phénolique des eaux dénitrifiées aérées (EDA)

N°	Temps de rétention	Formule brute	Nom du composé
73	10,93	C ₉ H ₁₈ O ₂	Octanoate de méthyle
33	11,60	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	2,5-Cyclohexadiène-1,4-dione-2,6-bis(tert-butyl)
74	17,10	C ₉ H ₁₈ O ₂	Isomère voisin de l'octanoate de méthyle
75	17,89	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Acide pentadécanoïque
76	20,00	C ₁₆ H ₃₄ O	2-Hexyl-1-décanol ou isomère
60	22,16	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	Bis (2-éthylhexyl) phtalate
77	22,66	C ₁₅ H ₂₄ O	2,6-Bis(tert-butyl) p-crésol
78	30,45	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	2-Butoxycarbonylbenzoate de butyle
79	36,39	C ₁₆ H ₄₀ O ₂	Hexadécanoate de butyle
80	36,60	C ₂₂ H ₄₆	Docosane
81	38,28	C ₉ H ₁₂ O ₂	2,3-Diméthyl-5-méthoxyphénol
82	39,76	C ₁₈ H ₄₄ O ₂	Octadécanoate de butyle
83	39,94	C ₁₈ H ₃₈	Octadécane
84	41,52	C ₂₄ H ₅₀	Tetracosane
85	43,04	C ₂₀ H ₄₂	9-Méthylnonadécane
86	43,54	C ₂₀ H ₄₂	Eicosane
87	44,50	C ₁₈ H ₃₆	1-Octadecène
88	46,01	C ₁₈ H ₃₈	Octadecane ou isomère voisin

l'aération souvent utilisée dans le traitement des effluents chargés en composés organiques volatils (COV), permet en règle générale de déplacer ceux-ci de l'eau vers l'atmosphère [29]. Aussi, il a été démontré que grâce à son apport d'oxygène, l'aération permet aux bactéries contenues dans les eaux à traiter d'oxyder les composés organiques dissous outre les COV [30]. Ces observations sont appuyées par celles de Baker et Mayfield [31] et Malam Alma et al. [32] qui ont observé que les composés phénolés sont rapidement éliminés, à une température de 23°C, en présence d'oxygène par les bactéries. En conclusion nous pouvons noter, au regard de ces données bibliographiques et des résultats obtenus, l'effet bénéfique du post-traitement, par aération, des eaux dénitrifiées brutes. Cet effet se traduit par une réduction notable de la demande en chlore (environ 5,7 mg Cl₂/L) et du taux de THM (17,8 µg/L, [7]) vraisemblablement due à un enlèvement des précurseurs de sous produits de chloration.

lisation, d'acides gras saturés en C₁₅, C₁₆ et C₁₈ ; cet auteur a par ailleurs observé un accroissement brutal de la concentration des acides saturés bactériens notamment en C₁₅, C₁₆ et C₁₈ dans les eaux traitées. Les acides gras et dérivés identifiés au tableau 8 semblent donc caractéristiques d'une activité biologique induite par les bactéries dénitrifiantes connues, même en présence de faibles teneurs en nitrates, pour leurs capacités métaboliques et adaptatives importantes ; en effet, il a été récemment observé, la production de certains esters lourds isoprénoides lors de croissances de bactéries dénitrifiantes sur du phytol [24]. Ces composés qui résultent de la condensation du phytol avec certains de ses métabolites semblent constituer des substances de réserve de ces bactéries.

Quoiqu'il en soit, la contribution des hydrocarbures à la demande en chlore d'une eau est très négligeable, soit parce qu'ils ne présentent pas de consommation en chlore (cas des alcanes [28]), soit parce que leur réaction est trop lente pour avoir une importance significative dans le domaine de la chloration des eaux naturelles (cas des alcènes [19]). Les acides gras, sauf cas particuliers, sont de faibles consommateurs de chlore [13]. Pour les autres composés aliphatiques oxygénés, seules quelques structures présentent des consommations non négligeables (>1 mole Cl₂/L). Il s'agit principalement de composés où deux groupements oxygénés attracteurs d'électrons cumulent leurs effets inductifs sur un même carbone. Autrement, les composés aliphatiques oxygénés sont en général peu réactifs avec le chlore [13]. Par ailleurs,

semblablement due à un enlèvement des précurseurs de sous produits de chloration.

Au niveau de la filtration sur charbon actif en grains et sable, on assiste à une diminution significative des sites consommateurs de chlore. Les principaux composés identifiés (tableau 9) sont des acides gras et/ou des esters méthyliques d'acides gras ; des hydrocarbures aliphatiques saturés identiques à ceux identifiés dans les eaux aérées sont également identifiés. Ils représentent l'essentiel des composés organiques non éliminables par la filière, pourtant dans des conditions optimales de fonctionnement.

La participation de ces classes de composés organiques

Tableau 9 : Produits identifiés par couplage CPG-SM dans l'extrait phénolique des eaux dénitrifiées aérées et filtrées (EDAF)

N°	Temps de rétention	Formule brute	Nom du composé
73	10,95	C ₉ H ₁₈ O ₂	Octanoate de méthyle
74	17,10	C ₉ H ₁₈ O ₂	Isomère voisin de l'octanoate de méthyle
60	22,16	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	Bis (2-éthylhexyl) phtalate
89	23,50	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Palmitate de méthyle
52	28,63	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Acide oléique
90	29,98	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Isomère voisin du palmitate de méthyle
79	36,39	C ₁₆ H ₄₀ O ₂	Hexadécanoate de butyle
80	36,60	C ₂₂ H ₄₆	Docosane
82	39,76	C ₁₈ H ₄₄ O ₂	Octadécanoate de butyle
83	39,94	C ₁₈ H ₃₈	Octadécane
84	41,52	C ₂₄ H ₅₀	Tetracosane
85	43,04	C ₂₀ H ₄₂	9-méthylnonadécane
86	43,54	C ₂₀ H ₄₂	Eicosane
88	46,01	C ₁₈ H ₃₈	Octadecane

(acides gras, esters d'acides gras et hydrocarbures) à la demande en chlore des eaux naturelles étant très négligeable [13], le taux réduit de THM (12 µg/L [7]) et la faible demande en chlore des eaux traitées filtrées sur CAG/sable (environ 1,4 mg Cl₂/L) peuvent être attribués à une élimination importante des précurseurs de sous produits de chloration (entre autres des composés phénolés). Cet effet est vraisemblablement dû à une assimilation biologique des précurseurs et à une adsorption sur le charbon actif ou sur les floccs et particules accumulés dans le filtre, améliorant ainsi l'enlèvement de certains composés peu biodégradables mais propices à l'adsorption comme les précurseurs de chloroforme [33]. Quoiqu'il en soit, les substances responsables de la demande en chlore des eaux naturelles filtrées sur sable, comme des eaux naturelles filtrées sur charbon actif en grains étant à la fois des molécules de masse moléculaire apparentes inférieures et supérieures à 1 kilodalton [13], la valeur de la demande en chlore déterminée sur les eaux dénitrifiées filtrées, pourrait être due à de multiples composés qui, comme les acides gras individuellement peu consommateurs, provoquent une consommation non négligeable due à leur nombre, comme à plusieurs autres produits non identifiés dans le cadre de cette étude qui, quoique minoritaires, sont individuellement grands consommateurs de chlore.

CONCLUSION

L'objectif principal de cette étude était de déterminer les composés à structures phénolées présents dans l'eau produite à différentes étapes de la filière de dénitrification et pouvant être responsables de la consommation en chlore et du potentiel de formation des THM dans les eaux dénitrifiées. Les résultats obtenus sur les eaux traitées en réacteur dénitrifiant (ED) ont révélé la présence de multiples composés aromatiques. La relation entre ces composés analysés et leur origine demeure encore insatisfaisante. Certains d'entre eux sont des produits de dégradation de la lignine constitutive de la canne de Provence, les autres sont des micro-polluants d'origine anthropique de l'effluent à traiter ou formés dans le réacteur. Quoiqu'il en soit, les composés identifiés dans les eaux dénitrifiées brutes sont pour la plupart de forts consommateurs de chlore et peuvent donc faire partie des précurseurs de THM. L'aération des eaux dénitrifiées brutes semble avoir beaucoup d'influence sur l'enlèvement des précurseurs de THM et sur la réduction de la demande en chlore des eaux aérées. En effet, sur l'extrait phénolique de ces eaux, seules quelques structures aromatiques ont été identifiées, les autres composés organiques extraits sont principalement des hydrocarbures aliphatiques saturés et des dérivés d'acides gras de consommation en chlore faible. Après filtration, la qualité de l'eau produite est meilleure. Les deux étages de filtration (filtre au CAG suivi du filtre au sable) enlèvent beaucoup plus de précurseurs que l'aération. Les composés identifiés dans les eaux filtrées sont en majorité des acides gras et des esters méthyliques d'acides gras de consommation en chlore négligeable.

En conclusion, nous retiendrons que les substances aromatiques dérivées de phénol semblaient éliminables par le traitement d'affinage couplant l'aération à la filtration sur CAG/sable ; la rareté de telles structures voire leur absence dans les eaux traitées se traduit par une faible teneur en THM (18 et 12 µg/L respectivement dans les eaux aérées et les eaux aérées filtrées [7]). À l'inverse, leur présence en abondance pourrait entre autres expliquer la forte demande en chlore ainsi que le taux relativement élevé de THM (67 µg/L [7]) observés dans les eaux traitées en réacteur dénitrifiant.

En conséquence, si les composés phénoliques dissous n'expliquent pas à eux seuls les demandes en chlore observées pour les eaux traitées, leur intérêt est clairement mis en évidence. Pour optimiser le traitement et assurer le maintien de la qualité de l'eau produite, les recherches devront se poursuivre dans cette voie et s'orienter vers la réalisation d'une étude quantitative permettant d'estimer les concentrations des composés analysés, dans le cadre de cette étude, et leur participation au carbone organique dissous et au potentiel de demande en chlore.

*Rabaa Fdil, E. K. Lhadi

Université Chouaib Doukkali - Faculté des sciences, département de chimie, Laboratoire de l'eau et de l'environnement - B.P. 20 - El Jadida - Maroc

**J. Morvan

ENSCR, avenue du Général Leclerc - 35700 Rennes-Beaulieu - France

***L. Khamliche

Université Chouaib Doukkali - Faculté des sciences, Laboratoire de chimie organique et bioorganique - B.P. 20 - El Jadida - Maroc

Référence

- [1] Glass C. et Silverstein J., 1999. *Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater*. *Wat. Res.* 33,1, 223-229.
- [2] Mirvish S. S., 1991. *Formation properties and significance for human health of nitrate, nitrite and n-nitroso compounds*. In *Nitrate Contamination : Exposure, Consequences, and Control*. Nato ASI series, vol. G30, eds. Bogardi and R.D. Kuzelska. Springer Verlag, Berlin.
- [3] Morales Suarez Varela M. M., Liopis Gonzales A. et Tejerizo Perez M. L., 1995. *Impact of nitrates in drinking water on cancer mortality in Valencia, Spain*. *Eur. J. Epidemiol.* 11, 1, 15-21.
- [4] Fan A. M. et Steinberg V. E., 1996. *Health implication of nitrate and nitrite in drinking water : an update on methemoglobinemia occurrence and reproductive and development toxicity*. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 23, 1, Part 1, 35-43.
- [5] Lhadi E.K. et Mountadar M., 1990. *Qualité des eaux souterraines dans la zone littorale de la province d'EL Jadida*. Coll. Int. « Développement, environnement, pollution ». 17, 18, et 19 Mai 1990, Rabat (Maroc) .
- [6] Lhadi E.K. et Mountadar M. et Younsi A., 1993. *Pollution des eaux souterraines par les sels et les nitrates dans la frange littorale entre Oued Oum-er-Rbia et Bir Jdid*. Séminaire de recherche nationale : Eau et environnement LPEE, le 18 et 19 février 1993.
- [7] El Fakihi N., 2000. *Étude de la dénitrification biologique hétérotrophe sur substrat cellulosique naturel- Post-traitement et qualité de l'eau*. Thèse de Doctorat. Université choaib Doukkali. EL Jadida (Maroc).
- [8] Norwood D. L., Johnson J.D., Christman R. F., Hass J. R. et Bobenrieth M. J., 1980. *Reactions of chlorine with selected aromatic models of aquatic humic material*. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 2, 187-190.

[9] Legube B., Xiong F., Croue J.P., et Dore M., 1990. *Études sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises (extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore)*, Revue des sciences de l'eau, 3, 399-424.

[10] Apha – Awwa – Wpcf, 1989. 17^e édition, *standard methods for the examination of water and wastewater*.

[11] Afnor, 1994. *Recueil de normes françaises. Qualité de l'eau. Environnement*.

[12] Roberts J. D., et Caserio A. M.C., 1968. *Chimie organique moderne*, Paris, Ediscience, .

[13] Jadas-Hecart A., 1989. *Contribution à la demande en chlore à long terme d'une eau potable. Modélisation et identification de précurseurs organiques*. Thèse de Docteur de l'Université de Poitiers. N° d'ordre : 282.

[14] Boussaïd F., 1987. *Etude de la dénitrification in situ à l'aide de substrats celluloseux*. Thèse de Docteur de l'Université de Rennes I. N° d'ordre : 157.

[15] Brière T., 1987. *Valorisation chimique de la bagasse à sucre-Synthèse de l'hydroxy-méthyl-furfural*. Thèse de Docteur en chimie de l'Université de La Réunion. UST .L. Montpellier.

[16] Arnaud P., 1990. *Cours de chimie organique*. 15^e édition. Bordas, Paris.

[17] Bruneton J., 1993. *Pharmacognosie - Phytochimie - Plantes médicinales*. 2^e édition. Technique et documentation - Lavoisier.

[18] Stitou M., 1995. *Cinétique de la demande en chlore des eaux de consommation. Effet de la déchloration par le soufre tétravalent*. Thèse de Docteur de l'Université de Poitiers. N° d'ordre 306.

[19] Morris J. C., 1978. *The chemistry of aqueous chlorine in relation to water chlorination*. Water Chlorination : Environmental impact and health effects, Jolley R.L., Brungs W.A., and Cumming R.B., Eds. (Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science Publishers, Inc.), 1, 21-35

[20] De Laat J., 1981. *Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes-Incidence de l'azote ammoniacal et des traitements de pré-oxydation*. Doctorat de 3^{ème} cycle, Université de Poitiers. N° 818.

[21] Onodera S., Udagawa T., Tabata A. M., Ishikura S. et Suzuki S., 1984. *Isotachophoretic determination of chlorinated carboxylic acids formed during chlorination of phenol with hypochlorite in diluted aqueous solution*. J. of Chromat., 287, 176-182.

[22] Morris J. C. et Baum B., 1978. *Precursors and mechanisms of haloform formation in the chlorination of water supplies*. Water Chlorination : Environmental Impact and Health Effects, Jolley R.L., Brungs W.A., and Cumming R.B., Eds.(Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc.),

2, 29-48.

[23] Sato T., Mukaida M., Ose Y., Nagase A. H ; et Ishikawa T., 1985. *Chlorinated by products from structural compounds of soil humic substances*. The Sci. of the Total Environ. 43, 127-140.

[24] Mouzahir A., 2001. *Devenir biologique et abiotique des hydrocarbures insaturés biogènes dans le milieu marin*. Thèse de Doctorat d'état ès Sciences physiques. Université Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences.

[25] Mille G., Jawwad A. I., et Bertrand J. C., 1992. *Hydrocarbon distributions in low polluted surface sediments from Kowait, Bahrain and Oman coastal zones (before the gulf war)*. Mar. Pollut. Bull., 24, 622-626.

[26] Blumer M., Guillard R. R. L. et Chase T., 1971. *Hydrocarbons of marine phytoplankton*. Mar. Biol., 8, 183-189.

[27] Volkman J. K., Farrington J. W., Gagosian R. B. et Wakeham S. G., 1981. *Lipid composition of coastal marine sediment from the Peru up welling region*. In *Advances in Org. Geochem.*, 228-240.

[28] Fielding .M., Haley J., Watts C.D., Corless C. et Perry R., 1987. *Investigations into the effects of chlorine and ozone on selected organic substances in water*. The Role of Ozone in Water and Wastewater Treatment : Proceedings of the Second International Conference, Edmonton, Alberta, 28-29 april, D.W.Smith and Finch G.R. Ed.

[29] Ball B.R. et Edwards M.D., 1992. *Air Stripping Voccs from Groundwater: Process Design Considerations*. Envir. Progress., 11,39.

[30] Lykins B.W.Jr., Clark R.M. et Goodrich J.A., 1992. *Point-of-use/ Point-of-entry for drinking water treatment*. Lewis publishers. Boca Raton. pp 344.

[31] Baker M. et Mayfield C.I., 1980. *Microbial and non-biological decomposition of chlorophenols and phenol in soil*, Water Air Soil Pollut., 13, 411-424.

[32] Malam Alma M., Matejka G., et Chazal P., 1997. *Cinétique d'élimination du phénol et de l'ortho-chlorophénol*. L'Eau, l'industrie, les nuisances, 201, 31-36.

[33] Niquette P., Prevost M., Merlet N. et Lafrance P., 1999. *Influence de facteurs contrôlant l'enlèvement de la demande en chlore et de précurseurs de sous-produits de chloration dans des filtres biologiques*. Wat. Res., 33, 10, 2329-2344.

DÉCHETS SCIENCES & TECHNIQUES

REVUE FRANCOPHONE D'ÉCOLOGIE INDUSTRIELLE

NOTE AUX AUTEURS

Déchets, Sciences & Techniques revue francophone d'écologie industrielle publie les résultats de travaux réalisés dans le domaine de l'écologie industrielle, principalement consacrés aux déchets, aux sols pollués et aux impacts environnementaux. Les articles peuvent être proposés par des laboratoires scientifiques ou relater des expériences industrielles. La revue est ainsi le lieu privilégié des échanges entre recherche et expertise.

Les thématiques abordées sont les suivantes :

- 1) Approche bio-physico-chimique du déchet;
- 2) Procédés de traitement des déchets;
- 3) Caractérisation et traitement des sols et sites pollués;
- 4) Évaluation environnementale et management des systèmes et des procédés;
- 5) Ecotoxicologie, toxicologie et santé;
- 6) Économie, droit, sociologie, évaluation des politiques publiques;
- 7) Communication, formation.

CONDITIONS GÉNÉRALES DE PUBLICATION

1 - La langue de rédaction est le français. Les articles doivent être accompagnés d'un résumé en français de 100 mots environ, et d'un résumé en anglais plus conséquent (200 mots environ).

2 - Présentation des articles. L'article type comportera environ 5 pages imprimées incluant textes, figures et références sont l'équivalent de 15 000 signes. Les textes originaux doivent être expédiés sur disquette en mentionnant les logiciels utilisés.

3 - L'auteur doit adresser une version papier en 3 exemplaires pour le comité scientifique, comportant tableaux, figures, ou photographies éventuels. Les fichiers de tableaux ou de figures existants doivent être joints sur la disquette avec originaux papier.

L'article doit impérativement comporter les éléments suivants :

- Titre;
- Nom, qualité et coordonnées de l'auteur ou des auteurs;
- Résumés en français et anglais;
- Mots clés;
- Texte principal;
- Références;
- Nomenclatures (symboles et unités).

4 - L'article doit être accompagné d'une note précisant, la ou les thématique(s) souhaitée(s) par l'auteur, selon la répartition de la revue (de 1 à 7).

5 - Les mises au point et revues bibliographiques sont acceptées dans les mêmes conditions que les articles.

6 - La revue est également ouverte :

- aux résumés de thèse;
- aux résumés de mémoires de DEA et DESS;
- aux rapports de stage de Mastère;
- aux informations sur les colloques et séminaires relatifs aux thématiques de la revue.

ENVOI DES ARTICLES

Coordinatrice et contact: Frédérique Dutel - Insa de Lyon - Domaine scientifique de la Doua - Bâtiment Sadi Carnot - LAEPSI, 9 rue de la Physique - 69621 Villeurbanne cedex - Tél: (33) 4 72 43 82 42 - Fax: (33) 4 72 43 87 17 - Mél: fdutel@insa-lyon.fr

Les articles de la revue sont consultables sur le site pro-environnement.com

Rédacteur en Chef: Pierre Moszkowicz, Directeur du Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et des systèmes industriels (Laepsi) à l'Insa de Lyon.