Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science



Étude de l'évolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable Study of the Evolution of Total Amino Acids in two Water Treatment Plants

L. Hureïki, C. Gauthier et M. Prévost

Volume 9, numéro 3, 1996

URI : https://id.erudit.org/iderudit/705254ar DOI : https://doi.org/10.7202/705254ar

Aller au sommaire du numéro

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN 0992-7158 (imprimé)

1718-8598 (numérique)

Découvrir la revue

Citer cet article

Hureïki, L., Gauthier, C. & Prévost, M. (1996). Étude de l'évolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 9(3), 297–318. https://doi.org/10.7202/705254ar

Résumé de l'article

Cette étude présente un suivi de l'élimination des acides aminés totaux par les différentes étapes de traitement de deux usines canadiennes de Ville de Laval (Québec, Canada). L'influence des saisons sur l'efficacité de l'abattement ainsi que le devenir des acides aminés dans les réseaux de distribution de ces usines ont aussi été étudiés.

D'une manière générale, l'étape de coagulation-floculation-décantation permet une élimination important d'acides aminés totaux (34-72%), l'effet de la filtration sur sable et anthracite est peu prononcé et varie avec les saisons, l'ozonation provoque une augmentation (20-100%) et la filtration sur charbon actif biologique (CAB) permet un abattement en eau tiède (25-34%), mais semble relarguer en eaux froides (35%). Finalement, la post-désinfection au chlore permet une élimination supplémentaire (47%) à cause de la réactivité de cet oxydant envers les acides aminés. La post-désinfection au bioxyde de chlore permet elle aussi d'abattre les teneurs en acides aminés (12-39%) et ce, malgré le fait que cet oxydant soit moins réactif envers les acides aminés. L'élimination des acides aminés totaux avant la chloration est préférable afin de limiter la formation de sous-produits de chloration.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 1996

érudit

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter en ligne.

https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/

Cet article est diffusé et préservé par Érudit.

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche.

https://www.erudit.org/fr/

Etude de l'évolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable*

Evolution of total aminoacids in two drinking water treatment plants

L. HUREÏKI, C. GAUTHIER et M. PRÉVOST¹

Reçu le 2 septembre 1994, accepté le 20 janvier 1995**.

SUMMARY

Low concentrations of free and combined amino acids are found at every stage of water treatment (LE CLOIREC-RENAUD, 1984; SCULLY et al., 1988; BERNE et al., 1994). A decrease in amino acid concentration has been observed after settling (LE CLOIREC et al., 1983; LE CLOIREC et RENAUD, 1984), while ozonation has been shown to increase free amino acid concentrations. Biological activated carbon (BAC) filtration may also decrease the concentration of total amino acids (JADAS-HÉCART, 1989, BERNE, 1994).

Total amino acids represent a small fraction of dissolved organic matter (1 to 3% of DOC), but account for an important part of the chlorine demand of treated water (JADAS-HÉCART, 1989; HUREIKI *et al.*, 1994). Moreover, recent work by HUREIKI *et GAUTHIER* (1994) has suggested that some amino acids found in surface waters may represent a significant fraction of the precursors of some organohalogenated disinfection by-products (DBP). It is also possible that total amino acids amount to an important fraction of biodegradable organic carbon (BOC). These characteristics of the amino acids suggest that removing them by treatment will improve water quality, both from a biological and a chemical (DBP) stability standpoint.

The objectives of the research described in this paper were to:

(1) assess the seasonal variability of the removal of free and combined amino acids by different treatment processes in two Canadian water treatment plants from Laval City (Québec, CANADA);

(2) monitor the fate of total amino acid in the distribution systems of these two plants with the objective of correlating total amino acids, with biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) and fixed bacterial density.

Génie Civil, Section Environnement, Chaire Industrielle CRSNG sur l'Eau Potable, Ecole Polytechnique de Montréal, CP 6073, succ. Centre -Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3A7.

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

^{**} Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 juin 1997.

Sampling was conducted in two water treatment plants: the St. Rose water treatment plant (100 000 m³/d) which uses conventional treatment (dynamic settling and dual-media filtration on sand and anthracite) followed by ozonation, pH adjustment, and post-chlorination using either chlorine of chlorine dioxide. The second plant studied is the Chomedey water treatment plant (180 000 m³/d) in which the following processes are used: conventional treatment (dynamic settling and dual-media filtration on sand and anthracite) followed by ozonation, second stage filtration on sand and anthracite. Samples were collected in the two distribution systems according to the residence time of the water calculated by a hydraulic model. Samples were taken directly from small diameter (15 cm. internal dia) ductile iron pipes.

Results of the monitoring of the treatment plants show a very strong decrease of total amino acids by coagulation-floculation-settling (34-72%). First stage dual-media filtration may increase or decrease the concentrations of total amino acids present depending on the time of the year. Ozonation increases, in all but one case, the concentration of total amino acids (20-100%). To document the source of this increase, we verified the yields of hydrolysis of amino acids found in natural matrix under different conditions of hydrolysis. The objective of this experiment was to verify if more drastic hydrolysis conditions would free some amino acids linked to more complex structures found in natural waters. If such was the case, this would explain why higher concentrations of total amino acids were obtained after ozonation. Results showed that the conditions of hydrolysis used by BERNE (1994) are optimal for recovery of amino acids in the natural water studied (sand and anthracite filter effluent).

Total amino acids were decreased by BAC filtration in warm water (24 to 34%) but increased in cold water (+35%). This could either be related to the slower kinetics of the hydrolysis of combined amino acids by the fixed biomass or by the form in which amino acids were present in the winter matrix. The expected effect of chlorination on total amino acids was observed with a decrease of 47% at the post-chlorination step. Some impact of chlorine dioxide was noted although it is believed that chlorine dioxide will not readily react with free and combined amino acids. This effect was more pronounced in cold water and could be related to the fact that chlorine dioxide in full-scale plants is produced in the presence of excess chlorine (less than 10%).

The analysis of the composition of total amino acids present in the Mille-Iles River showed that the amino acids most commonly found were glycine, serine, alanine, leucine, lysine, aspartic acid and glutamic acid. We observed that the trends of major amino acids present followed the trends observed for total amino acids. This concordance of trends does not reflect the individual characteristics of each amino acid or the ability of a treatment process to remove or transform them. It most probably reflects the ability of each treatment process to remove or transform complex bounded forms of amino acids.

In the St. Rose distribution system (DS), we observed stable concentrations of total amino acids regardless of the residence time. In the case of the Chomedey distribution system, concentrations decreased slightly with residence time, suggesting a greater stability of amino acids in the DS fed by biologically treated water. In both cases, levels of amino acids were very low close to the detection limit. In the case of the St. Rose DS, these low levels were attributed to biological removal, while in the case of the Chomedey DS this was associated to post-chlorination.

No direct correlation between biodegradable organic carbon (BDOC) and total amino acids was observed. This may come from the fact that total amino acids represent a variable fraction of the total pool of biodegradable organic carbon depending on the source water composition and on the treatment process applied. In the case of the source water studied, total amino acids represented a major fraction of the biodegradable organic carbon pool: more than 42% in raw water and more than 45% in BAC filter effluent. These high proportions In conclusion, amino acids represent an important fraction of biodegradable organic carbon which can be removed most efficiently by optimized coagulation-floculation and settling, biological treatment and chlorination. It is preferable to remove total amino acids before chlorination in order to limit the formation of undesirable DBPs.

the method of BDOC measurement used.

Key words : amino acids, biodegradable organic carbon, drinking water treatment, distribution systems.

RÉSUMÉ

Cette étude présente un suivi de l'enlèvement des acides aminés totaux par les différentes étapes de traitement de deux usines canadiennes de Ville de Laval (Québec, CANADA). L'influence des saison sur l'efficacité de l'abattement ainsi que le devenir des acides aminés dans les réseaux de distribution de ces usines ont aussi été étudiés.

D'une manière générale, l'étape de coagulation-floculation-décantation permet un enlèvement important d'acides aminés totaux (34-72 %), l'effet de la filtration sur sable et anthracite est peu prononcé et varie avec les saisons, l'ozonation provoque une augmentation (20-100 %) et la filtration sur charbon actif biologique (CAB) permet un abattement en eau tiède (25-34 %), mais semble relarguer en eaux froides (35 %). Finalement, la post-désinfection au chlore permet une élimination supplémentaire (47 %) à cause de la réactivité de cet oxydant envers les acides aminés. La post-désinfection au bioxyde de chlore permet elle aussi d'abattre les teneurs en acides aminés (de 12 à 39 %) et ce malgré le fait que cet oxydant soit moins réactif envers les acides aminés. L'enlèvement des acides aminés totaux avant la chloration est préférable afin de limiter la formation de sous-produits de chloration.

Mots-clés : acides aminés, carbone organique biodégradable, traitement des eaux potables, réseaux de distribution.

INTRODUCTION

Bien que présents en faibles concentrations dans les eaux de surface, les acides aminés libres et combinés sont retrouvés à toutes les étapes de traitement de l'eau potable (LE CLOIREC et RENAUD, 1984 ; SCULLY et al., 1988 ; BERNE et al. 1994).

Les effets de différentes étapes de traitement sur la teneur en acides aminés ont été rapportées dans quelques études, mais l'évolution récente des techniques analytiques permet de mieux évaluer les concentrations réelles se trouvant dans les eaux potables. Une diminution des acides aminés libres a été observée après floculation-coagulation (LE CLOIREC *et al.*, 1983; LE CLOIREC *et RENAUD*, 1984). Lors d'une étape d'ozonation, une augmentation de la teneur en acides aminés libres a déjà été rapportée (JADAS-HÉCART, 1989; LE CLOIREC-RENAUD, 1984). Par ailleurs, JADAS-HÉCART (1989) a noté une diminution de la teneur en acides aminés libres au niveau de la filtration sur charbon actif biologique (CAB) de l'usine de production d'eau potable de Choisy-le-Roi. Ce phénomène pourrait être attribué à une assimilation biologique. Une diminution des acides aminés totaux a été également notée sur l'eau de l'usine de Méry-sur-Oise lors d'une étape de filtration biologique (BERNE, 1994).

Les acides aminés totaux, présents à de faibles concentrations, soit de 1 à 3 % du carbone organique dissous (COD), constituerait une fraction importante de la demande en chlore des eaux traitées (JADAS-HÉCART, 1989 ; HUREIKI *et al.*, 1994). De plus, des travaux réalisés par HUREIKI *et al.*, (1994) ont montré que certains acides aminés retrouvés dans les eaux de surface sont fortement précurseurs de composés organohalogénés.

La mesure des acides aminés dans les filières de traitement d'eau potable revêt un nouvel intérêt en raison de leur aptitude à la biodégradation. Les acides aminés libres, et les acides aminés combinés après hydrolyse, constituent des substrats rapidement assignilables. Le rendement de croissance des acides aminés libres est plus élevé, par un facteur d'environ 0,8, comparativement à ceux des alcools, des alcanes, des sucres et des acides organiques (CONNOLLY *et al.*, 1992). Leur présence à la sortie d'usine, surtout sous la forme d'acides aminés libres, représente donc un potentiel de recroissance élevé même en faibles concentrations, qui pourrait affecter l'évolution de la qualité de l'eau dans le réseau.

En conséquence, cette étude présente donc le suivi de la teneur en acides aminés totaux dans deux filières de traitements d'eau potable et l'enlèvement de cette fraction du carbone organique biodégradable en fonction des variations saisonnières.

Notre deuxième objectif a consisté à suivre l'évolution de cette fraction de la matière organique biodégradable dans le réseau de distribution tout en essayant de la corréler à l'évolution du CODB en tenant compte de celle des densités bac-

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Description des deux filières de traitement et des réseaux de distribution étudiés

La figure 1 illustre les différentes étapes de traitement des deux usines étudiées : Chomedey et Sainte-Rose (Ville de Laval, Québec, CANADA).

L'usine Chomedey puise son eau brute dans la rivière des Prairies. La teneur en carbone organique dissous des eaux de cette rivière varie saisonnièrement de 5 à 8 mg C/l de COD. Cette filière de traitement présente les étapes suivantes : coagulation (alun et silice activée) et décantation dynamique, filtration bi-couche sur sable et anthracite suivie d'une ozonation et d'une post-désinfection par le chlore ou le bioxyde de chlore. Le débit nominal de cette usine est de 180 000 m³/j.

L'usine de Sainte-Rose puise son eau brute dans la rivière des Mille-Îles. Les eaux de cette rivière ont une teneur en carbone organique qui varie avec les saisons (5-10 mg C/l de COD). La caractéristique majeure de cette usine est la présence d'un traitement biologique combinant une ozonation et une filtration sur charbon actif biologique. La désinfection finale est effectuée par ajout du bioxyde de chlore. Cette usine, d'un débit nominal de 110 000 m³/j, traite un débit moyen annuel de 65 000 m³/j.





Description of the two treatment plants of the city of Laval (Québec).

Les réseaux de ces deux usines, quoique reliés en leurs extrémités, possèdent des zones d'influence bien déterminées. Les temps de séjour de l'eau aux différents points d'échantillonnage sont estimés à l'aide du logiciel PICCOLO (SAFEGE, France) en simulation statique à partir d'une base de données ORACLE avec 27 000 nœuds. Les échantillons sont prélevés directement sur des conduites secondaires de fonte grise de 15 cm de diamètre, offrant ainsi un rapport « surface de conduite/volume d'eau » (S/V) élevé. Les échantillons sont prélevés avec un tube de Pitot modifié permettant d'échantillonner sur toute la section de la conduite. L'eau circule à travers un tube de teflon préalablement désinfecté et rincé abondamment par l'eau du réseau. Les points d'échantillonnage sont répartis sur le réseau selon avant temps de séjour (0,5 à 15 heures). Des prélèvement additionnels sont effectués dans les culs-de-sac à des temps de séjour indéfinis mais supérieurs à 14 heures (Ste-Rose) et 25 heures (Chomedey). Le choix de ne pas échantillonner chez l'usager est justifié par la démonstration récente de l'importance de l'influence de l'entrée de service sur la qualité de l'eau prélevée (PRÉVOST et al., 1996).

Procédures générales d'échantillonnage et de laboratoire

Toute la verrerie utilisée lors des expériences est préalablement lavée à l'acide chlorhydrique 6 N, puis rincée à l'eau milli Q produite par une unité Millipore. De plus, toute la verrerie nécessaire pour l'étape d'hydrolyse des acides aminés et les flacons en verre teinté utilisés pour les prélèvements des échantillons sont passées au four à 500 °C pendant au moins 4 heures afin d'enlever toute trace de matière organique. Des gants sans poudre sont utilisés pour éviter toute contamination.

Les échantillons prélevés sont rapportés au laboratoire dans les plus brefs délais dans une glacière à 4 °C. Les analyses des acides aminés, de densité de biofilm et de CODB sont réalisées la journée même de l'échantillonnage. Les analyses (acides aminés, COD, CODB) sont réalisées au moins en triplicats d'échantillons.

Analyse des acides aminés

L'analyse des acides aminés libres est effectuée par chromatographie liquide haute performance (CLHP) suivant la technique de dérivation pré-colonne à l'orthophtadialdéhyde (OPA). Le principe de cette méthode est la réaction de l'OPA avec les acides aminés primaires en présence de mercapto-2 éthanol par laquelle sont formés des dérivés isoindoliques chromatographiables sur une phase stationnaire apolaire et-détectables par fluorimétrie.

La chaîne HPLC utilisée comprend un injecteur automatique WATERS 717 WISP, programmé en mode auto-addition permettant la dérivation dans la boucle d'injection, et une pompe (système contrôleur WATERS 600 E) à gradient d'élution. La détection est assurée par un spectrofluoromètre (M-470 WATERS) ajusté à une longueur d'onde d'excitation de 345 nm et une longueur d'onde d'émission de 455 nm. La séparation des acides aminés est réalisée sur une colonne C18 Delta-Pack WATERS. L'acquisition des données est traitée par un logiciel Millenium (WATERS).

Conditions d'élution

Les choix de la colonne et des conditions d'élution ont été déterminés par BERNE (1994) dans le cadre de ses travaux de thèse de doctorat. Quelques modifications sont apportées aux conditions d'élution.

Le gradient d'élution utilisé est présenté dans le tableau 1. L'éluant A correspond à une solution tampon acétate (0,5 M) – phosphate (0,5 M) à pH = 7,4 réalisée à partir des sels d'acétate de sodium et dihydrogénophosphate de sodium.

Le maintien de la température de la colonne à 37 °C est nécessaire afin d'obtenir une meilleure résolution des pics des différents acides aminés analysés, et plus particulièrement pour la résolution des acides aminés suivants ; la méthionine, la valine et la phénylalanine. Le tableau 1 présente le gradient d'élution utilisé lors de nos analyses. Un profil chromatographique de 15 acides aminés libres séparés dans nos conditions d'analyse est présenté dans la figure 2.

Analyse chromatographique et quantification

Les profils chromatographiques peuvent varier légèrement suivant l'utilisation de la colonne. En conséquence, chaque série d'analyse d'acides aminés est accompagnée de la préparation d'une gamme étalon.

Les solutions étalons d'acides aminés sont préparées par dilution d'une solution étalon de 15 acides aminés libres (Sigma et Fluka, de haute pureté) dans de l'eau milli Q et analysées dans les mêmes conditions que les échantillons.

Hydrolyse

L'analyse des acides aminés totaux (acides aminés libres et acides aminés combinés tels les peptides et les protéines) nécessite une étape d'hydrolyse. La libération des acides aminés combinés en vue de leur dosage constitue la phase la plus délicate de leur détermination. Certains acides aminés sont transformés ou même détruits selon les conditions d'hydrolyse utilisées. Le tryptophane est particulièrement affecté par l'hydrolyse (LYTLE et PERDUE, 1981).

Tableau 1	Gradient d'élution utilisé pour l'analyse des acides aminés.
Table 1	Elution gradient used to analyse amino acids.

Temps (minutes)	Débit (ml/mín)	% Eluant A	% Eluant B				
0,0	1	75	25				
2,5	1	75	25				
8,0	1	65	35				
15,0	1	65	35				
27,0	1	25	75				
33,0	1	25	75				
39,0	1	0	100				
49,0	1	0	100				
50,0	1	50	50 [°]				
54,0	1	75	25				
60,0	1	75	25				







Dans notre étude, l'hydrolyse est réalisée à l'aide d'une station Picotag (WATERS). Les échantillons de 100 µl, sont séchés sous vide puis hydrolysés par l'acide chlorhydrique 6 N. L'hydrolyse est effectuée à 120 °C pendant 3 heures, conditions permettant une hydrolyse optimale (HUREIKI, 1993, BERNE, 1994). L'excès d'acide est alors évaporé sous vide. L'échantillon hydrolysé est ensuite repris avec 100 µl d'eau milli Q. Les acides aminés libres ainsi obtenus sont soumis à la même procédure d'analyse que celle détaillée précédemment.

L'ozonation pourrait entraîner la destruction de certaines molécules organiques complexes, rendant plus accessibles les acides aminés incorporés dans leur structure à l'hydrolyse et favorisant leur détection à l'analyse. Si cette hypothèse était valide, une hydrolyse plus rigoureuse d'une eau n'ayant pas subi d'ozonation, comme l'eau filtrée sur sable et anthracite en amont de l'étape d'ozonation, pourrait se traduire par une augmentation de la concentration d'acides aminés mesurés. En d'autres mots, nous croyions que les conditions d'hydrolyse étaient insuffisantes pour libérer tous les acides aminés dans cette eau.

C'est pourquoi l'effluent des filtres sable-anthracite à l'usine de Ste-Rose a été prélevé le 28/10/93 (9 °C), enrichi de solutions étalons de 15 acides aminés et soumis aux trois conditions d'hydrolyse suivantes :

- 3 heures à 120 °C, conditions optimales déterminés par BERNE (1994) sur des eaux des filières de traitement françaises,

- 50 minutes à 150 °C, conditions plus rigoureuses (VOLK, 1994),

 – 22 heures à 115 °C, conditions conseillées et généralement utilisées pour l'hydrolyse des protéines.

Les résultats obtenus avec les différentes conditions d'hydrolyse ainsi que l'effet de ces différentes conditions sur l'ensemble des 15 acides aminés libres sont décrits à la figure 3. Ces résultats montrent bien que les conditions optimales d'hydrolyse sont de 3 heures à 120 °C pour des solutions étalons préparées dans de l'eau milliQ. Cet effet des conditions d'hydrolyse est vérifié pour un effluent de filtration bi-couche sur sable et anthracite à l'usine de Ste-Rose, comme le montre la figure 4. En outre, l'hydrolyse dans les deux autres conditions semble affecter la structure de certains acides aminés et plus particulièrement la méthionine.

Limites de détection

La limite de détection des différents acides aminés analysés a été calculée à partir d'une solution étalon de 15 acides aminés libres préparée dans de l'eau milliQ. Chaque mesure a été répétée 7 fois. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 2.



Figure 3 Pourcentage de récupération de la totalité des 15 acides aminés libres après les différentes conditions d'hydrolyse.





Figure 4 Effet des deux conditions d'hydrolyse sur la teneur en acides aminés totaux de l'effluent sable/anthracite à l'usine de Ste-Rose (température de l'eau à 9 °C, 28.10.93).

Effect of two hydrolysis conditions on the measured concentrations of total amino acids in the effluent of the sand-anthracite filters of the Ste-Rose plant (temperature of water: 9°C; 10.28.93).

Tableau 2	Limites de détection ((LD)	calculées po	our 15	acides	aminés libres
		/				

Acides aminés libres	LD (uM)	LD (mg C/I)	Nature des acides aminés	
Alanine	0,026	0,0010		
Valine	0,023	0,0014		
Glycine	0,029	0,0007		
Isoleucine	0,019	0,0014	acides aminés	
Leucine	0,023	0,0017	neutres	
Sérine	0,026	0,0009		
Thréonine	0,018	0,0009		
Méthionine	0,021	0,0012		
Acide aspartique	0,036	0,0017	acides aminés	
Acide glutamique	0,034	0,0020	acides	
Lysine	0,018	0,0013		
Histidine	0,022	0,0016	acides aminés	
Arginine	0,018	0,0013	basiques	
Phénylalanine	0,049	0,0053	acides aminés	
Tyrosine	0,024	0,0025	aromatiques	

Table 2 Computed detection limits (DL) for 15 free amino acids.

Mesures du carbone organique dissous (COD) et du carbone organique dissous biodégradable (CODB)

Les analyses du COD et du CODB sont effectuées sur un appareil Dorhman DC 180 par oxydation UV-persulfate après filtration sur une membrane de 0,45 µm. La méthode suivie pour l'analyse du CODB est celle décrite par SERVAIS *et al.* (1987, 1989). L'inoculum utilisé est de l'eau brute filtrée sur membrane de

porosité de 3,0 μ m. Pour s'assurer que le carbone soit l'élément limitant la croissance bactérienne hétérotrophe, une solution de sels minéraux (PO₄, NO₃) est ajoutée aux incubations.

Activité exoprotéolytique

Les analyses de densité de biomasse ont été effectuées par la méthode de mesure de l'activité exoprotéolitique (AEP) en présence d'une concentration saturante de L-Leucine- β -Naphtylamine, telle que décrite par Laurent et Servais (1995) et utilisée par SERVAIS *et al.* (1994). La mesure de fluorescence est effectuée à l'aide d'un spectrofluorimètre (M-470 WATERS).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Effets des différents procédés de traitement sur la teneur en acides aminés totaux

L'analyse des acides aminés totaux après hydrolyse a été réalisée après chaque étape de traitement afin de montrer l'influence de ces différents procédés sur leur teneur. Les résultats de la teneur en acides aminés totaux, exprimés en mg C/I, à différentes étapes de traitement de la filière de traitement de Chomedey sont présentés à la figure 5. Le suivi des acides aminés totaux a d'abord été réalisé sur une eau chaude à 16 °C (21.09.93). Un deuxième échantillonnage a eu lieu en eaux froides (< 2 °C) le 31.01.94.

De même, les résultats des mesures effectuées sur la filière de Ste-Rose sont présentés à la figure 6. Deux échantillonnages ont été effectués en eaux





Seasonal variations of the concentrations of total amino acids in the treatment train of the Chemodey plant (EB: raw water, ED: setted water, EFSA: effluent of sand-anthracite filter, EO3: ozonated water, EU: plant effluent). chaudes : un premier le 25.08.93 (22 °C) et un deuxième le 28.09.93 (16 °C). Pour ce deuxième échantillonnage, l'analyse des acides aminés totaux n'a alors été réalisée que pour un effluent de la filtration bi-couche sable et anthracite, un effluent de l'ozonation et un effluent de la filtration CAB. Deux échantillonnages additionnels ont été complétés en eaux froides les 25.01.94 et 13.03.94 (< 2 °C).





Seasonal variations of the concentrations of total amino acids in the treatment train of the Ste-Rose plant (EFCAB: effluent of BAC filters, for others abbreviations: see fig. 5).

Les résultats obtenus pour la teneur en acides aminés totaux après les différentes étapes de traitement sont présentés pour les deux filières. La teneur en acides aminés totaux des eaux prélevées aux différentes étapes de traitement varie de 0,057 à 0,251 mg C/I et représente entre 1,8 et 4,3 % du carbone organique dissous. La proportion du CODB que représenteraient les acides aminés totaux est beaucoup plus élevée (13 à 81 %). Cette proportion élevée est partiellement attribuable à la méthode de mesure de CODB utilisée pour nos mesures : la méthode en incubation batch de Servais-Billen qui peut sous-estimer la concentration en CODB par un facteur variant entre 1,2 et 2 (MATHIEU, 1992; VOLK, 1994).

Eau brute

Dans l'eau brute, on note que la concentration en acides aminés totaux est relativement stable (117 à 141 μ g C/I), à l'exception de l'échantillonnage d'hiver du 25.01.94 à Sainte-Rose, avec une valeur élevée de 251 μ g C/I. Ces concentrations dans les eaux brutes sont caractéristiques de celles d'eaux de rivière eutrophes. En effet, pour des eaux de rivières, les concentrations en acides aminés totaux dissous varient de 50 à 1 000 μ g C/I. Ces concentrations sont du même ordre que celles mesurées par BERNE (1994) qui rapporte des concentrations dans les eaux brutes de l'usine de Méry-sur-Oise s'échelonnant entre 100 et 150 μ g C/I. LYTLE et PERDUE (1981) ont aussi mesuré des concentrations élevées d'acides aminés plus importantes durant les périodes d'hiver et de printemps dans des lacs.

Eau décantée

Des diminutions importantes (34-72 %) en acides aminés totaux ont été observées après coagulation-floculation avec ajout d'alun et de silice activée suivie d'une décantation dynamique. Cette tendance a été signalée par LE CLOIREC et al. (1983) concernant la teneur en acides aminés libres. D'après ces mêmes auteurs, cette étape pourrait surtout favoriser l'élimination des acides aminés combinés. L'augmentation de la charge ionique et l'abaissement du pH à une valeur d'environ 6,5 suite à l'ajout du Al_2 (SO₄)₃, favoriserait la neutralisation des protéines et leur précipitation ou leur adsorption dans les flocs. D'ailleurs plusieurs techniques biochimiques de précipitation des protéines font appel à une combinaison de méthodes dont l'ajout de sels ou de coagulants, de polymères, et le recours à la floculation (BAILEY et OLLIS, 1986).

Eau filtrée sur sable et anthracite

La filtration bi-couche en premier étage a un effet faible et variable sur la concentration en acides aminés totaux. Généralement, on note une augmentation, de l'ordre de 20 %, qui pourrait résulter de la décomposition et de l'utilisation des matières algales accumulées par ces filtres. Les algues peuvent, en effet, relarguer des concentrations mesurables de substrats rapidement biodégradables, comme des acides aminés et des matières protéiniques (CONNOLLY *et al.*, 1992), ce relarguage étant attribuable à l'excrétion extracellulaire, à la lyse ou encore aux pertes lors du broutage par les protozoaires.

Eau ozonée

L'ozonation augmente, à l'exception d'un seul cas à l'usine Ste-Rose le 25.01.94, la concentration mesurable en acides aminés. Cette augmentation varie de 20 à 100 % et elle est observée pour les deux périodes estivale et hivernale. Comme certains acides aminés libres ou combinés dans des structures peptidiques sont détruits par l'ozonation, cette observation peut paraître surprenante (HUREIKI *et al.*, 1994). Cette augmentation pourrait être liée à l'effet de l'ozonation sur certaines matières organiques présentant des structures assez complexes ou des matières algales. L'application d'une étape d'hydrolyse plus rigoureuse ne permet pas d'augmenter la concentration d'acides aminés détectés, car elle amène aussi sans doute une perte d'acides aminés libres.

Eau filtrée sur charbon actif biologique (CAB)

Dans la majorité des cas, les résultats ont montré une diminution de la teneur en acides aminés totaux au niveau de la filtration sur charbon actif biologique de l'usine de production d'eau potable de Ste-Rose, du moins en eaux chaudes et tièdes. Cette diminution varie de 24 à 34 %. En eaux froides (1 °C, le 25.01.94), on note une augmentation de 54 % de la teneur en acides aminés totaux. La diminution en eaux chaudes et tièdes peut être attribuée à un phénomène d'assimilation biologique des acides aminés par la biomasse fixée. En effet, les filtres CAB étudiés étaient en service depuis plus de 5 ans et le charbon actif les garnissant ne possédait plus de capacité d'adsorption.

308

L'étape limitant le taux d'assimilation des acides aminés est l'hydrolyse des peptides et protéines en acides aminés directement utilisables par la biomasse bactérienne (BILLEN et SERVAIS, 1988). On pourrait donc s'attendre à ce que le taux d'hydrolyse des protéines soit plus lent en eaux très froides qu'en eaux chaudes, ce qui se traduirait par une diminution de l'enlèvement total des acides aminés totaux dans les filtres CAB, puisque le temps de contact y est constant. Les acides aminés constituent plus de 45 % du CODB dans l'effluent des filtres CAB, ce qui suggère qu'avec un plus long temps de contact, une hydrolyse bactérienne plus complète et une plus grande assimilation des acides aminés totaux pourraient être obtenues.

En eaux très froides, nous avons observé une augmentation de la teneur en acides aminés. La source de ce relarguage en eaux froides demeure inexpliquée.

Eau désinfectée par le bioxyde de chlore ou par le chlore

La post-désinfection à l'usine de Chomedey durant la période estivale s'effectue par ajout de chlore. Les résultats de la teneur en acides aminés totaux analysés à la sortie de l'usine le 29.09.93 montrent un abattement de plus de 60 %. Ces résultats s'expliquent par la grande réactivité de la plupart des acides aminés avec le chlore (HUREIKI *et al.*, 1993).

L'abattement d'acides aminés à l'étape de post-désinfection par le bioxyde de chlore des usines Ste-Rose (19-39 %) et Chomedey (12 %) est surprenante étant donné leur faible réactivité avec cet oxydant. Ceci pourrait s'expliquer par les éléments suivants : (1) dans les usines étudiées, le bioxyde de chlore est produit à partir du chlorite de sodium en présence d'un excès de chlore (d'environ 10 %), il y a donc du chlore dans l'eau désinfectée ; la formation de faibles concentrations de composés organohalogénés totaux adsorbables (AOX) dans les eaux désinfectées au bioxyde de chlore en usine a déjà été rapportée ; (2) avant d'atteindre la post-désinfection, l'eau ozonée séjourne dans un bassin de relèvement (usine Ste-Rose) ou dans le premier bassin du bassin de désinfection (usine Chomedey). Le temps de séjour dans le bassin de relèvement peut atteindre 30 minutes pendant lesquelles subsiste un résiduel d'ozone mesurable en hiver. La destruction des acides aminés libres par l'ozonation pourrait donc se poursuivre dans ces bassins. Par ailleurs, la formation des aldéhydes ne se poursuit pas dans ce bassin en eaux froides (GLAZE et WEINBERG, 1993).

Les résultats réalisés concernant la demande en bioxyde de chlore de onze acides aminés et d'un peptide (HUREIKI et GAUTHIER, 1994) ont confirmé la très faible réactivité des acides aminés envers cet oxydant. Les demandes en bioxyde de chlore obtenues dans des conditions similaires à celles utilisées à l'usine de traitement (pH 8, tampon phosphate) sont négligeables à l'exception des acides aminés présentant un cycle aromatique activé (tyrosine) ou un groupement soufré (méthionine).

Nature des acides aminés analysés : évolution dans les filières de traitement

Les acides aminés dissous et particulaires présentent une place non négligeable dans les phénomènes biologiques de l'écosytème. Ils constituent une source potentielle d'azote importante dans le processus du développement des phytoplanctons. Assimilés, relargués par les planctons et les bactéries, les acides aminés sont susceptibles de présenter des variations de leur teneur et de leur nature en fonction du milieu et des saisons. La bibliographie souligne la prédominance dans les eaux des rivières de la glycine, de l'alanine et de l'acide aspartique (THURMAN, 1985).

Les rivières des Mille-Iles et des Prairies dérivent d'une source commune : la rivière Outaouais qui se jette dans le lac des deux-Montagnes. Les acides aminés majoritaires retrouvés dans les deux rivières pour les périodes hivernales et estivales étudiées sont les suivants : la glycine, l'alanine, la leucine, la sérine (acides aminés neutres), l'acide glutamique, l'acide aspartique (acides aminés acides) et la lysine (acide aminé basique).

La figure 7 présente les teneurs des eaux brutes en acides aminés totaux majoritaires, exprimés en mg C/I, en fonction des périodes de prélèvement.

La discussion des résultats est orientée vers l'évolution des teneurs en acides aminés et de leur nature. L'interprétation des teneurs en chaque acide aminé, exprimés en mg C/I, reste assez délicate en raison des faibles concentrations présentes. La présentation des limites de détection, à la section Matériel et Méthodes, soutient cette analyse.

Les figures suivantes illustrent l'évolution des teneurs totales en acides aminés majoritaires analysés après les différentes étapes de traitement dans les deux usines étudiées Ste-Rose (*fig. 8a et 8b*) et Chomedey (*fig. 9a et 9b*) durant les périodes estivale et hivernale. En général, on observe que l'évolution des concentrations de chaque acide aminé selon les étapes de traitement, suit les tendances observées pour les acides aminés totaux (*fig. 3 et 4*).

Ces résultats nous permettent de constater que la plupart des acides aminés majoritaires sont enlevés en grande partie à l'étape de la décantation. Une légère augmentation est toutefois notée pour la glycine et la sérine dans la période estivale, alors que durant la période hivernale la filtration sur sable conduit à une légère diminution de la concentration de ces acides aminés. L'ozonation augmente la teneur individuelle de ces différents acides aminés. Néanmoins, cette variation est plus notable dans le cas de la glycine, l'acide glutamique et de la sérine pour les deux saisons étudiées. Ces mêmes acides aminés libérés après





Major amino acids found in raw waters at different sampling periods.





Evolution des acides aminés totaux prédominants dans la filière de traitement de l'usine de Ste-Rose durant la période d'été le 25.08.93 (EU : effluent usine post désinfecté au CIO₂, autres abréviations : voir fig. 6).







Evolution of the concentrations of major amino acids in the treatment train of the Chomedey plant in summer, 09.21.93 (EU: plant effluent disinfected with Cl₂; for others abbreviations: see fig. 5).

ozonation sont enlevés en partie sur les filtres biologiques. L'ajout du chlore en fin du traitement (usine de Chomedey, période estivale) conduit à une réduction importante de la concentration des différents acides aminés majoritaires analysés.

En contrepartie, la désinfection réalisée par l'ajout du bioxyde de chlore n'affecte que légèrement la teneur en ces acides aminés. Ces constatations sont confirmées dans la littérature par la grande réactivité des acides aminés libres et combinés vis-à-vis du chlore (HUREIKI *et al.*, 1994) et leur très faible réactivité, à l'exception de la tyrosine et de la méthionine, vis-à-vis du bioxyde de chlore (BEN AMOR *et al.*, 1984; HUREIKI et GAUTHIER, 1994).



Figure 9a Evolution des acides aminés totaux prédominants dans la filière de traitement de l'usine de Ste-Rose durant la période d'hiver le 13.03.94 (abréviations : voir fig. 5).









L'absence d'un enlèvement sélectif de certains acides aminés par certaines étapes de traitement apparaît à première vue surprenante. En effet, les différences de réactivité avec l'ozone et le chlore des acides aminés présents sont marquées, et les charges de certains acides aminés au pH d'usine devraient en favoriser l'enlèvement durant l'étape de coagulation-décantation. Cette absence de spéciation est probablement attribuable au fait que la plupart des acides aminés présents sont inclus dans des structures protéiniques complexes ou liés à des substances humiques ou fulviques. L'effet des différents traitements s'exerce surtout sur ces macromolécules et reflète peu la nature ou la réactivité de chacun des acides aminés qui en font partie.

RÉSEAUX DE DISTRIBUTION

Les acides aminés libres et combinés constituent une source de substrat carboné pour les biomasses libres et fixées présentes dans les réseaux de distribution. Pour vérifier si les concentrations d'acides aminés présents en fin de filière de traitement représentent une source importante de substrat, nous avons mesuré leur décroissance en fonction du temps de séjour.

La densité bactérienne libre, évaluée par les mesures de bactéries aérobies hétérotrophes et les dénombrements directs viables, et son activité augmentent en fonction du temps de séjour de l'éau dans les réseaux étudiés (PRÉVOST *et al.*, 1994). Un réseau alimenté par une filière biologique contient une biomasse bactérienne de densité et d'activité plus faibles que celles d'une biomasse dans un réseau alimenté par une filière sans traitement biologique (PRÉVOST *et al.*, 1995).

La figure 10 montre l'évolution de la biomasse en fonction du temps de séjour dans les réseaux de distribution étudiés.

Le suivi des acides aminés totaux dans les petites conduites du réseau de Ste-Rose a été réalisé en eaux chaudes. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 11a. La faible teneur en acides aminés totaux à la sortie de cette usine reste stable à travers le réseau, et la teneur en CODB diminue très légèrement en fonction du temps de séjour.

Les acides aminés totaux ont été également suivis le long du réseau de distribution de Chomedey (*fig. 11b*). Cette analyse a été effectuée pour une eau à 16 °C (21.09.93) sur cinq points d'échantillonnage situés sur des petites conduites du réseau. On note diminution plus marquée des acides aminés totaux en fonction du temps de séjour (jusqu'à 15 heures) que dans le cas de l'usine Ste-Rose. Cette légère diminution s'effectue surtout après la dissipation du chlore



Figure 10 Evolution de la biomasse libre en fonction du temps de séjour – Réseaux des usines Chomedey et Ste-Rose. Méthode de l'AEP, conduites de 15 cm de diamètre.

Evolution of the free biomass as a function of the residence time in the distribution system of the two studied plants (pipe diameter: 15 cm). résiduel libre qui était de moins de 0,1 mgCl₂ au temps de séjour de 4, 5 heures. Une faible augmentation de la teneur en acides aminés totaux entre l'effluent de l'usine et la conduite située à un court temps de séjour est observée. L'échantillonnage du réseau ayant été effectué le lendemain de celui de l'usine, cette différence reflète probablement une variation de la qualité de l'eau.



Figure 11a Evolution des teneurs en acides aminés totaux et en CODB exprimées en mg C/l dans la filière et le réseau de Ste-Rose : Suivi en fonction du temps de séjour h dans le réseau de distribution (autres abréviations : voir fig. 6).

Evolution of total amino acids and BDOC (mgC/l) in the treatment train and distribution system of the Ste-Rose plant, as a function of residence time h in distribution system (for abbreviations: see fig. 6).



Figure 11b Evolution des teneurs en acides aminés totaux et en CODB, exprimées en mg C/l, dans le réseau de l'usine de Chomedey en fonction du temps de séjour h dans le réseau de distribution (autres abréviations : voir fig. 5).

Evolution of total amino acids and BDOC (mgC/l) in the treatment train and distribution system of the Chomedey plant, as a function of residence time h in distribution system (for abbreviations: see fig. 5).

Ceci suggère que les acides aminés, malgré leur fort potentiel de recroissance, ne jouent pas un rôle important dans l'accroissement de la densité du biofilm des réseaux étudiés. Il est possible les formes de ces acides aminés dans le réseau ne soient pas rapidement biodégradables.

Corrélation entre la teneur en acides aminés totaux et le CODB

La tentative de corréler le CODB et la concentration en acides aminés totaux avait pour objectif d'évaluer l'intérêt de la mesure des acides aminés totaux comme indicateur (1) de la teneur en CODB; (2) du potentiel de formation de sous-produits d'oxydation que représente le CODB. En effet, les acides aminés constituent un des groupes de constituants du pool de matières organiques biodégradables, et ils comptent parmi les précurseurs de sous-produits organochlorés.

Le suivi du CODB a été effectué parallèlement aux analyses des acides aminés totaux dans la filière de traitement et le réseau de distribution à l'usine de Ste-Rose (25.08.93) et uniquement sur le réseau à l'usine de Chomedey (21.09.93). Les figures 11a et 11b illustrent les résultats obtenus pour ces deux paramètres. Une tendance similaire pour les paramètres acides aminés et CODB est observée le long des différentes étapes de traitement sur la filière de Ste-Rose. Si la tendance à l'augmentation après ozonation des acides aminés mesurés et du CODB est similaire, l'ordre de grandeur de l'augmentation exprimée en carbone est différent.

L'augmentation des acides aminés est de 0,030 mgC/L, alors que le CODB augmente de 0,55 mgC/L. De même, la diminution du CODB dans les filtres CAB est de 0,40 mgC/L alors que l'enlèvement des acides aminés totaux es de 0,036 mgC/L. La faible variation des acides aminés et du CODB dans les réseaux ne permet pas d'établir des corrélations.

Il est peu probable qu'une corrélation valable puisse être établie entre la concentration de CODB et la concentration en acides aminés à travers une usine ou même à travers un même procédé (eg : filtre CAB) pour les raisons suivantes :

(1) La proportion du CODB que représentent les acides aminés varie selon la source d'eau utilisée. Pour une même eau brute, elle varie en fonction des saisons. L'effet du traitement sur les différents groupes de composés qui forme la matière organique biodégradable, à savoir les sucres, les alcools, les acides organiques et les acides aminés libres et combinés, et dans une certaine mesure, les acides fulviques et humiques, n'est pas le même. Il est très probable que la proportion du CODB associée à chacune de ces classes de composés varie suite à l'effet des différents procédés de traitement appliqués.

(2) Les acides aminés représentent une partie importante du CODB dans certains types d'eau (eaux brutes et eaux filtrées CAB des eaux étudiées) mais ne représentent qu'une petite partie du CODB à d'autres étapes du traitement.

Pour ces raisons, nous croyons que les acides aminés en fin de filière ne représentent pas une source majeure de substrat pour la croissance du biofilm dans les réseaux de distribution. Enlevés efficacement par la coagulation-décantation et par la filtration biologique et oxydés par le chlore, ils ne représentent qu'une faible partie du CODB entrant dans le réseau de distribution. D'autres classes de substrat, comme les sucres, représentent peut-être une source plus abondante de substrat carboné.

CONCLUSIONS

Le premier objectif de cette étude était d'évaluer l'effet de chaque étape de traitement sur la teneur en acides aminés totaux dans deux usines de traitement d'eau potable ainsi que dans leurs réseaux de distribution.

Les résultats obtenus ont permis de suivre l'évolution de la teneur en acides aminés totaux au cours des différentes étapes de traitement des usines Sainte-Rose et Chomedey (Ville de Laval, Québec, CANADA). Cette analyse a été réalisée pour différentes températures de l'eau pour mettre en évidence les variations saisonnières en teneur et en composition.

L'étape de la floculation-coagulation contribue à une élimination de 34 à 72 % des acides aminés totaux présents dans l'eau brute. L'ozonation augmente généralement la concentration mesurable en acides aminés. Cette augmentation varie de 20 à 100 %. Comme certains acides aminés libres ou combinés dans des structures peptidiques sont détruits par l'ozonation, cette observation peut paraître surprenante. Cette augmentation est plus marquée en eaux chaudes. Cette augmentation pourrait être liée à l'effet de l'ozonation sur certaines matières organiques présentant des structures assez complexes ou sur des matières algales. L'ozonation pourrait entraîner la destruction de certaines de ces molécules, rendant les acides aminés incorporés dans leur structure plus accessibles à la détection. La filtration sur CAB élimine 24 à 34 % de la teneur en acides aminés totaux par rapport à l'étape précédente. L'efficacité d'élimination diminue avec la température et la teneur en acides aminés totaux augmente en eaux froides (moins de 1 °C). La chloration diminue significativement la teneur en acides aminés totaux en raison de leur réactivité élevée avec le chlore.

Les acides aminés totaux peuvent représenter une fraction importante du CODB dans les eaux brutes et à l'effluent des filtres CAB, mais ne sont pas de bons indicateurs de la concentration en CODB au long de la filière de traitement. Les acides aminés en fin de filière de traitement représentent une fraction mesurable du CODB (généralement < 20 %) mais leur concentration dans le réseau reste relativement constante.

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche décrits dans cette publication ont été réalisés dans le cadre du stage post-doctoral de Madame Lina Hureiki à la Chaire Industrielle CRSNG (Conseil Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada) en Eau Potable de l'Ecole Polytechnique de Montréal. Les auteurs désirent remercier les organismes qui ont soutenu financièrement les travaux de la Chaire nommément : la Ville de Montréal, Ville de Laval, le groupe John Meunier-Compagnie Générale des Eaux, la firme d'Ingénieurs-conseils Vallée Lefebvre et le CRSNG. Le candidat au M. Sc.A., Carl Gauthier, est aussi soutenu financièrement par le FCAR. Nous voudrions également remercier P. Laurent, C. Poirier et J. Mailly pour leur collaboration au laboratoire et S. Perron et S. Desaultels pour les échantillonnages. Enfin, les auteurs désirent remercier l'équipe de chercheurs de l'ESIP de Poitiers pour leur soutien et leur ouverture à partager des méthodes analytiques développées dans leurs laboratoires.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BAILEY J.E., OLLIS D.F., 1986. Bioehemical Engineering Fundamentals, McGraw Hill, 984 p.
- BEN AMOR H., DE LAAT J., DORÊ M., 1984. Mode d'action du bioxyde de chlore sur les composés organiques en milieu aqueux ~ Consommations de bioxyde de chlore et réactions sur les composés phénoliques. Wat. Res., 18, 1545-1560.
- BERNE F., 1994. Analyse des acides aminés dans les eaux. Développement et applications : Incidence sur la consommation en chlore et la teneur en matières organiques biodégradables des eaux potables – Étude du mécanisme d'oxydation des peptidés. Thèse de Doctorat, Laboratoire de Chimie des Eaux et des Nuisances, Université de Poitiers, France.
- BERNE-DOSSIER F., PANAIS B., MERLET N., CAUCHI B., LEGUBE B., 1994. Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement. Environ. Sci. Technol., 15,901-916.
- BILLEN G., SERVAIS P., 1988, Modélisation des processus de dégradation bactérienne de la matière organique en milieu aquatique. Dans : Micro-organismes dans les écosystèmes océaniques, B.M. Masson edt., 219-245.
- CONNOLLY J.P., COFFIN R.B., LANDECK R.L., 1994. Modeling carbon Utilization by Bacteria in Natural Water Systems. dans : Modelling the Metabolic and Physiologic and Activities of Microorganisms, HURST C.J., USEPA edt., John Wiley and Sons Inc., USA.
- GLAZE W., WEINBERG H., 1993. Identification and Occurence of Ozonation By-Products in Drinking Water. AWWARF Report, AWWARF, Denver, Co., ISBN 0-89867-691-6, 170.
- HUREIKI L., 1993. Etude de la chloration et de l'ozonation d'acides aminés libres et combinés en milieu aqueux dilué. Thèse

de Doctorat, Université de Poitiers, n° d'ordre 21.

- HUREIKI L., CROUÉ J.P., LEGUBE B., DORÉ
 M. Ozonation of amino acids : Ozone demand and aldehyde formation potential.
 11^e Congrès Mondial de l'Ozone, IOA, San Francisco, Août-Septembre 1993.
- HUREIKI L., CROUÉ J.P., LEGUBE B., 1994. Chlorination studies of free and combined amino acids. Wat. Res., 28 (12) 2521-31.
- HUREIKI L., GAUTHIER C., 1994. Evolution des acides aminés totaux dans les filières de traitement d'eau potable et dans les réseaux de distribution. Rapport d'avancement. Chaire CRSNG en eau Potable, Département de Génie Civil, Ecole Polytechnique de Montréal, 28 p.
- JADAS-HÉCART A., 1989. Contribution à l'étude de la demande en chlore à long terme d'une eau potable. Modélisation et identification de précurseurs organiques. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, n° d'ordre 282.
- LAURENT P., SERVAIS P., 1995. Attached bacterial biomass estimated by potential exoproteolytic activity. *Canad. J. Microbiol.*, 41 (8) 749-752.
- LE CLOIREC C., LE CLOIREC P., MOR-VAN J., MARTIN G., 1983. Evolution des produits organiques azotés (P.O.A.) dans différentes filières de potabilisation. Journal Français d'Hydrologie, 14, 59-74.
- LE CLOIREC-RENAUD C., 1984. Analyse et évolution de la micropollution organique azotée dans les stations d'eau potable : Effet de la déchloration sur les acides aminés. Thèse Université Rennes I, École Nationale Supérieure de Chimie, n° d'ordre 174.
- LYTLE M.S., PERDUE E.M., 1981. Free, proteinaceous and humic-bound amino acids in river water containing high concentrations of aquatic humus. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 224-228.

- MATHIEU L., 1992. La matière organique et la stabilité biologique des eaux au cours de leur distribution. Thèse, Université de Nancy I, Nancy, France.
- PRÉVOST M., ROMPRÉ A., ALLARD D., 1995. Étude de l'évolution de la qualité de l'eau dans les réseaux de distribution, vol. 4, étape 5 : Étude de l'impact d'interventions sur la recroissance. Publications du Ministère de l'Environnement et de la faune du Québec, Canada, 96 p.
- PRÉVOST M., ROMPRÉ A. BARIBEAU H., COALLIER J., LAFRANCE P., 1996. Impact of Service Lines on the Microbiological Quality of Drinking Water. Sous presse J. AWWA.
- SERVAIS P., BILLEN G., HASCOET M.C., 1987. Determination of the Biodegradable Fraction of Dissolved organic Matter in Waters., *Wat. Res.*, 21, 445-450.
- SERVAIS P., ANZIL A., VENTRESQUE C., 1989. A Simple Method for Determination

of Biodegradable Organic Carbon in Water. *Appl. Environ. Microbol.*, 55, 2732-2734.

- SERVAIS P., LAURENT P., RANDON G., 1994. Comparison of the Bacterial Dynamics in Various French Distribution Systems. AQUA., 44 (1) 10-17.
- SCULLY F.E., HOWELL G.D., KRAVITZ R., JEWELL J.T.,HAHN V., SPEED M., 1988. Proteins in natural waters and their relation to the formation of chlorinated organics during water desinfection. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 537-542.
- THURMAN E.M., 1985. Developments in Biochemistry: Organic geochemistry of natural waters, NIJHOFF M., JUNK W. Publishers, DORDRECHT.
- VOLK C., 1994. Contrôle de la matière organique biodégradable au cours des traitements d'oxydation et de la distríbution des eaux d'alimentation. Thèse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées.

A THE PARTY OF THE