

JULIEN PARINET

**SUIVI DES MOLÉCULES ODORANTES DEPUIS LA
SOURCE JUSQU'AU ROBINET:
ANALYSE, MODÉLISATION ET ÉVOLUTION SPATIO-
TEMPORELLE DE GÉOSMINE ET 2-MÉTHYLISOBORNÉOL.**

Thèse présentée
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de doctorat en génie civil
pour l'obtention du grade de philosophiae doctor (Ph.D.)

DEPARTEMENT DE GÉNIE CIVIL

UNIVERSITÉ LAVAL

QUÉBEC

2010

SUIVI DES MOLÉCULES ODORANTES DEPUIS LA SOURCE JUSQU'AU ROBINET:

ANALYSE, MODÉLISATION ET ÉVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DE GÉOSMINE ET 2-MÉTHYLISOBORNÉOL

RÉSUMÉ

Cette thèse a pour objectif d'améliorer la compréhension et les connaissances des problèmes liés à l'occurrence de molécules odorantes présentes dans les eaux brutes et les eaux traitées. Les cas à l'étude sont trois réseaux d'eaux potables dans les villes de Québec et Lévis (Canada).

Cette thèse est divisée en quatre chapitres:

Le premier chapitre porte sur la mise au point d'une méthode d'analyse pour détecter certaines molécules odorantes. Il introduit une nouvelle méthode analytique pour quantifier cinq composés odorants: géosmine, 2-méthylisobornéol, 2-isopropyl-3-méthoxypyrazine, 2-isobutyl-3-méthoxypyrazine et 2, 4, 6-trichloroanisole. Cette méthode utilise une micro-extraction sur phase solide en espace de tête, combinée à une analyse chromatographique en phase gazeuse (CG) et un spectromètre de masse (SM), de type trappe ionique. La double fragmentation (tandem SM/SM) a été optimisée pour les composés ciblés. Cette méthode a permis d'obtenir des limites de détection inférieures à 1 ngL^{-1} . Elle a été appliquée avec succès pour l'analyse des composés conférant des odeurs de "terre et moisi" aux sources d'eaux municipales, riches en matières organiques, ainsi qu'aux eaux traitées correspondantes.

Le second chapitre concerne les relations entre deux composés odorants (géosmine et 2-méthylisobornéol) et 39 paramètres de qualité d'eau (chimiques, physiques et microbiologiques) dans trois sources d'alimentations très différentes en termes de qualité, lesquelles alimentent en eau potable les villes de Québec et Lévis (Canada). Cette étude a été menée par analyse en composantes principales (ACP). L'objectif de cette étude a été de montrer qu'une approche multidimensionnelle par analyse en composantes principales utilisant la matrice des composantes permettait de différencier les processus à l'origine de l'occurrence de ces composés odorants, de

ceux qui n'en étaient pas ou peu la cause et ainsi d'extraire les variables les plus représentatives de ces processus.

Le troisième chapitre se focalise sur la modélisation des concentrations de géosmine dans les eaux brutes par des méthodes linéaires et non-linéaires telles que : la régression linéaire multiple, la régression par composantes principales et les réseaux de neurones artificiels. Les méthodes de sélection des variables ont également fait l'objet d'une étude: "pas à pas", d'analyse de sensibilité, d'analyse en composantes principales. Le développement d'outils d'aide à la décision pour de telles problématiques semble une solution rapide et économique pour le remplacement des méthodes analytiques.

Le quatrième et dernier chapitre porte sur l'évolution spatiale et temporelle des concentrations de géosmine et 2-méthylisobornéol dans les eaux brutes, les eaux en cours de traitement en usine et les eaux potables des villes de Lévis et Québec. Une attention particulière a été donnée à l'enlèvement des ces deux molécules par les procédés de clarification et d'ozonation ainsi qu'au devenir de ces molécules dans les réseaux d'eaux potables.

Mots clés: chromatographie en phase gazeuse, tandem spectrométrie, géosmine, 2-méthylisobornéol, qualité des eaux, analyse en composantes principales, régression linéaire multiple, réseaux de neurones artificiels, traitements.

FOREWORD

This thesis contains four chapters, each of which constitutes a journal article. The first chapter has already been published in a scientific journal. The second chapter has been submitted for publication, whereas the third and fourth will be submitted soon. The presentation order of the four chapters follows the chronological development of research activities.

Although the four chapters together form one whole document, the thesis organization allows the reader to focus on one specific article without being forced to read the entire thesis. That is why a certain amount of redundancy is tolerated deliberately in some sections of chapters.

The article's first author is the author of the thesis, whereas the other authors are the thesis co-supervisors. The third is the thesis supervisor and the fourth author is the director of the Division of Laboratories, a branch of the Quebec City Environmental Service. Abstracts in English and in French are available for each chapter, in addition to the abstracts of the thesis itself. A list of references is provided after each of the chapters and after the general introduction. Brief sections explaining the links between the different chapters of the thesis are also included.

CHAPTER 1

Automated analysis of geosmin, 2-methylisoborneol, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 2-isobutyl-3-methoxypyrazine and 2, 4, 6-trichloroanisole in water by SPME-GC-ITDMS/MS

Julien Parinet, Manuel J. Rodriguez, Jean-Baptiste Sérodes, François Proulx

Published in the International Journal of Environmental Analytical Chemistry

CHAPTER 2

Influence of water quality on the presence of off-flavour compounds (geosmin and 2-MIB) in the Feedwater of Three Drinking water Plants in the Region of Quebec City

Julien Parinet, Manuel J. Rodriguez, Jean-Baptiste Sérodes

Submitted to Water Research in February 2010

CHAPTER 3

Modélisation des concentrations de géosmine dans trois sources d'eaux potables de la région de Québec city

Julien Parinet, Manuel J. Rodriguez, Jean-Baptiste Sérodes

To be submitted to Water Research

CHAPTER 4

Suivi de la source jusqu'au robinet des teneurs en molécules odorantes dans trois réseaux d'eaux potables de la région de Québec

Julien Parinet, Manuel J. Rodriguez, Jean-Baptiste Sérodes

To be submitted to Water Science and Technology

SUIVI DES MOLÉCULES ODORANTES DEPUIS LA SOURCE
JUSQU'AU ROBINET:
ANALYSE, MODÉLISATION ET ÉVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DE
GÉOSMINE ET 2-MÉTHYLISOBORNÉOL

ABSTRACT

This thesis is devoted to improving the understanding and knowledge about off-flavor compounds in raw and treated waters. The cases under study are three waterworks in Quebec City and Lévis (Canada).

The thesis is divided into four chapters.

The first chapter is an analytical method to detect off-flavor compounds. It introduces a new analytical approach to quantify five off-flavor compounds: geosmin, 2-methylisoborneol, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 2-isobutyl-3-methoxypyrazine and 2, 4, 6-trichloroanisole. The method is carried out using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) combined with gas chromatography (GC) and ion trap mass spectrometry (ITMS). Double fragmentation (tandem MS/MS) was optimized on the target compounds. The method provided detection limits of approximately below 1 ngL^{-1} . This method was successfully applied to the analysis of earthy and musty odours in municipal raw source waters with high concentrations of natural organic matter and in the corresponding treated waters.

The second chapter concerns the relationship between two off-flavour compounds (geosmin and 2-methylisoborneol) and 39 parameters of water quality (chemical, physical and biological) for three different water sources, which supply drinking water to Quebec City and Lévis (Canada). This was studied using principal component analysis (ACP). The objective of this study was to show that a multidimensional approach with principal component analysis using the component matrix allowed to differentiate the processes involved in the appearance of the olfactory compounds from those that are not involved or little involved, and to extract the most representative of these processes.

The third chapter focuses on the modeling of geosmin concentrations in the raw waters

by linear and non-linear methods such as: multi-linear regression, principal component regression and artificial neural networks. The selecting methods to choose the best input variables have been also investigated: stepwise, sensibility, principal component analysis. The development of decision-making tools as forecasting models seems to be an economic and fast solution for replacement of the analytical methods.

The fourth chapter deals with the spatial and temporal variation of geosmin and 2-methylisoborneol concentrations in raw, clarified and treated waters and the impact of treatments in the water plants.

Keywords: gas chromatography, tandem spectrometry, geosmin, 2-methylisoborneol, water quality, principal component analysis, multi-linear regression, artificial neural network, water treatment.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé.....	2
Foreword	4
Abstract	6
Remerciements.....	12
Liste des Tableaux.....	13
Liste des Figures.....	15
Introduction Générale	17
Références générales	26
CHAPITRE 1	30
Automated analysis of geosmin, 2-methylisoborneol, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 2-isobutyl-3-methoxypyrazine and 2, 4, 6-trichloroanisole in water by SPME-GC-ITDMS/MS	
Main abbreviations	32
1.1. Introduction.....	34
1.2. Materials and Methods.....	37
1.2.1 Reagent and Materials	37
1.2.2 Apparatus.....	37
1.2.3 SPME Procedure	38
1.2.4 Tandem MS/MS Procedure	38
1.3. Results and Discussion	40
1.3.1 Optimization of Extraction Conditions	40
1.3.2. Tandem MS/MS Optimization	43
1.3.3. Detection Limits of the Method, Precision, Linearity and Comparison with the Literature	45
1.3.4. Recovery and Applicability to Drinking Water and Natural Water	46
1.4. Conclusion	48
References	49

Transition entre les chapitres 1 et 2.....	52
CHAPITRE 2	53
Influence of water quality on the presence of off-flavour compounds (geosmin and 2-MIB) in the Feedwater of Three Drinking Water Plants in the Region of Quebec City	
Main Abbreviations.....	55
2.1. Introduction.....	56
2.2. Materials and Methods.....	59
2.2.1. Study Area.....	59
2.2.2 Data	60
2.2.3. Statistical Analysis	62
2.3. Results and Discussion	63
2.3.1. Study of average values of a few water quality parameters under study.....	66
2.3.2. Time tendencies for off-flavour compounds in the water sources under study.....	67
2.3.3. Identification of variables involved in OFCs using PCA	69
2.3.4. Discussion of observations based on PCA	73
2.4. Conclusion	78
References	80
Transition entre les chapitres 2 et 3.....	84
CHAPITRE 3	85
Modélisation des concentrations de géosmine dans trois sources d'eaux potables de la région de Québec	
Abréviations principales.....	87
3.1. Introduction.....	89
3.2. Matériels et méthodes.....	92
3.2.1 Description du site d'étude.....	92
3.2.2 Prélèvements et mesures	92

3.2.3 Développement de modèles.....	94
3.3. Résultats et discussions.....	101
3.3.1 Étude des qualités des eaux	101
3.3.2 Concentrations de géosmine.....	105
3.3.3 Corrélations entre la géosmine et certains paramètres de qualité d'eau	106
3.3.4 Performances des modèles	107
3.4. Conclusion	120
Références	121
Transition entre les chapitres 3 et 4.....	126
CHAPITRE 4	127
Suivi de la source jusqu'au robinet des teneurs en molécules odorantes dans trois réseaux d'eaux potables de la région de Québec	
Abréviations principales.....	129
4.1. Introduction	130
4.2. Matériels et Méthodes	134
4.2.1. Cas à l'étude	134
4.2.2. Fréquence d'échantillonnage.....	137
4.2.3. Analyses physico-chimiques, microbiologiques et paramètres de traitements dans les usines...	137
4.2.4. Analyse des données	138
4.3. Résultats et discussion	139
4.3.1. Eaux brutes	139
4.3.2. Les stations de traitement d'eau potable	144
4.3.3. Les réseaux d'eau potable	155
4.4. Conclusion	159
Références	160

Conclusion Générale.....	165
Annexe	172

REMERCIEMENTS

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à mes directeurs de thèse, les professeurs Jean Sérodes et Manuel Rodriguez, pour m'avoir offert la possibilité de réaliser mon doctorat au sein de la Chaire de recherche en eau potable de l'Université Laval à Québec. Messieurs Sérodes et Rodriguez m'ont donné les moyens financiers et matériels pour me permettre d'effectuer cette recherche dans les meilleures conditions. La grande liberté dont j'ai pu jouir durant ce doctorat, que cela soit lors de l'élaboration de mon sujet de recherche, dans sa mise en place, ainsi que durant la réalisation des campagnes de mesures et par la suite lors du traitement de mes données, a été une grande chance qui m'a permis de m'accomplir en tant que futur chercheur, je les en remercie chaleureusement.

Je tenais également à exprimer plus généralement ma gratitude aux autorités québécoises de m'avoir permis d'effectuer ce doctorat et de l'avoir financé. C'est une grande chance que j'ai eue. Je voulais par ailleurs remercier le Québec de m'avoir accueilli et de m'avoir offert cette opportunité de découvrir « la belle province » et ses habitants.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur François Proulx, directeur du laboratoire de la ville de Québec, pour m'avoir permis d'accéder à un certain nombre d'analyses et de moyens mais aussi pour m'avoir conseillé sur l'analyse chromatographique. Je le remercie également pour la grande disponibilité et sympathie dont il a su faire preuve à mon égard. Je tiens à remercier également tout le personnel du laboratoire de la ville de Québec pour leur gentillesse et pour leur aide durant ces long mois de prélèvements.

Je remercie mes parents et ma compagne Tiphaine pour leurs conseils, leur soutien indéfectible, pour l'amour qu'ils me transmettent et qui m'a énormément aidé durant ces quatre années d'expatriation. Je remercie et embrasse plus particulièrement mon père qui m'a beaucoup appris. Nos conversations m'ont beaucoup enrichi, tant sur le plan scientifique qu'humain. Ses conseils avisés, son expérience et son intelligence ont été d'une grande aide.

Je tiens à remercier les étudiant(e)s et personnels de la Chaire de recherche en eau potable de l'Université Laval pour leur gentillesse et leur aide: Michel Bisping, Sabrina, Bertrand, Alexandre, Christelle et Alex. Je remercie aussi Pierre « la kakaille » pour son amitié.

LISTE DES TABLEAUX

Table 1. 1: Parameters for mass spectrometer (MS/MS mode) for the determination of analytes	39
Table 1. 2: Coefficient of determination (R^{2a}); relative standard deviation (R.S.D.) ^b ; and method detection limits (MDLs) ^c for the analysis of earthy and musty odors compounds in deionised water with headspace SPME-GC-ITDMSMS.	45
Table 1. 3: Concentration and recovery of earthy and musty odors compounds in tap water and river water.	47
Table 2. 1: Water quality parameters under investigation	61
Table 2. 2: Parameters of the gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of geosmin and 2-methylisoborneol	61
Table 2. 3: Portrait of water quality parameters for Lévis, Ste-Foy and Beauport.	64
Table 2. 4: Component's matrix	71
Table 2. 5: Correlation coefficients of different parameters with geosmin and 2-methylisoborneol	73
Tableau 3. 1: Paramètres de qualité d'eau mesurés au cours de l'étude	93
Tableau 3. 2: Paramètres du chromatographe en phase gazeuse et du spectromètre de masses pour l'analyse de la géosmine	93
Tableau 3. 3: Portrait de la qualité des eaux de Lévis, Ste-Foy et Beauport.	103
Tableau 3. 4: Performances des modèles testés.	115
Tableau 3. 5: Matrice des composantes (coefficients>0.3) pour les modèles stepwise-RCP et ACP-PMC.	116
Tableau 3. 6: Matrice des composantes (coefficients>0.3) pour les modèles <i>ACP-var1-PMC</i> et <i>ACP-var2-PMC</i>	117
Tableau 4. 1: Paramètres analytiques mesurés	138
Tableau 4. 2: Moyenne (min-max) des paramètres analytiques	140
Tableau 4. 3: Performances moyennes d'enlèvement des molécules odorantes dans les usines à l'étude	145

Tableau 4. 4: Enlèvements saisonniers moyens de géosmine, 2-MIB, algues vertes (SGA), diatomées (SD), Carbone organique total (TOC) et SUVA par clarification avec ou sans pré-ozonation	148
Tableau 4. 5: Valeurs moyennes saisonnières des paramètres analytiques	149
Tableau 4. 6: Enlèvements saisonniers moyens de géosmine, 2-MIB, Somme des diatomées (SD) et Somme des algues vertes (SGA) par désinfection (ozonation-chloration)	154

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1: Relative extraction efficiencies of <i>musty and earthy</i> compounds for three different extraction temperatures. Concentration, 100 ngL ⁻¹ ; extraction time, 20 min; desorption temperature, 250°C ; desorption time, 2 min ; stirring rate, 250 rpm.	41
Figure 1. 2: Relative extraction efficiencies of <i>musty and earthy</i> compounds for different extraction times. Concentration, 100 ngL ⁻¹ ; extraction temperature, 60°C; desorption temperature, 250°C; desorption time, 2 min; stirring rate, 250 rpm.	42
Figure 1. 3: Comparison between MS scan and MS/MS chromatograms in tap water and raw water.....	44
Figure 2. 1: Quebec city area (Canada)	59
Figure 2. 2 : Mean values of the OFC in each sampling point (bars represent standard deviations).....	67
Figure 2. 3: Boxplots for concentrations of (A) Geos and (B) 2-MIB during the study.....	68
Figure 2. 4: Seasonal evolution for concentrations of (A) Geos and (B) 2-MIB.....	69
Figure 3. 1: Carte de la ville de Québec (Canada).....	92
Figure 3. 2: Architecture d'un perceptron multi-couches (PMC).....	97
Figure 3. 3: Moyenne des comptes des diatomées (A) et des algues vertes (B) dans les trois eaux brutes à l'étude en fonction des saisons.	102
Figure 3. 4 : Boîtes à moustaches des concentrations de Géosmine mesurées durant toute la durée de l'étude	105
Figure 3. 5: Evolution saisonnière de la concentration de Géosmine dans les eaux brutes à l'étude.	106
Figure 3. 6: Coefficients de corrélation de la géosmine avec les paramètres explicatifs.....	107
Figure 3. 7: Valeurs des Bêtas standardisés pour les variables explicatives du Modèle 1 (stepwise-RLM).	108
Figure 3. 8: Valeurs des Bêtas standardisés pour les variables explicatives (Composantes principales) du Modèle 2 (stepwise-RCP).....	108
Figure 3. 9: Représentation des concentrations modélisées de la géosmine en fonction des valeurs mesurées de géosmine.	109

Figure 3. 10: Valeurs des importances normalisées (%) des variables explicatives du Modèle 3 (ACP-var1-PMC).	109
Figure 3. 11: Valeurs des importances normalisées (%) des variables explicatives du Modèle 4 (ACP-var2-PMC).	110
Figure 3. 12: Valeurs des importances normalisées (%) des variables explicatives du Modèle 5 (ACP-PMC).	111
Figure 3. 13: Valeurs des importances normalisées (%) des variables explicatives du Modèle 6 (AS-PMC).	111
Figure 3. 14: Valeurs des importances normalisées (%) des variables explicatives du Modèle 7 (Stepwise-PMC).	112
Figure 3. 15: Evolution saisonnière moyenne comparée de géosmine et Phaeophytine sur toutes les stations.	118
Figure 4. 1: Carte de la région de Québec (Canada)	134
Figure 4. 2: Filières de traitement de l'eau potable dans les usines de Lévis (A), Ste-Foy (B) et Beauport (C).	136
Figure 4. 3: Concentrations moyennes en géosmine (Geos) et 2-MIB dans les eaux brutes à l'étude.	141
Figure 4. 4: Evolution saisonnière des concentrations moyennes de géosmine (Geos) et 2-MIB dans les trois eaux brutes à l'étude.	142
Figure 4. 5: Evolution saisonnière des populations algales (diatomées, algues vertes et cyanobactéries) dans les eaux brutes à l'étude.	143
Figure 4. 6: Concentrations moyennes en géosmine (Geos) et 2-MIB dans les eaux de Lévis (A), Ste-Foy (B) et Beauport (C), pendant toute la période d'étude.	144
Figure 4. 7: Concentrations moyennes de chlore total (Clt), chlore libre (Clf) et de monochloramine (monoCl) dans les eaux traitées (Tw) et les eaux de fin de réseau (Ew) des réseaux d'alimentation en eau potable de Lévis (A), Ste-Foy (B) et Beauport (C).	157

INTRODUCTION GENERALE

A l'heure actuelle la pénurie d'eau touche une personne sur trois dans le monde, 1,2 milliards de personnes n'ont pas accès à l'eau potable et 2,2 millions d'individus meurent chaque année de maladies hydriques (Assemblée Générale des Nations Unies EF/3266, 2009; www.who.int/fr). Ce phénomène s'accroît avec l'urbanisation et la croissance démographique. Dans ce contexte d'urgence et de dénuement d'une partie de la population mondiale, la problématique des goûts et odeurs de l'eau potable, qui fait l'objet de cette thèse, pourrait apparaître anecdotique et même superflue. En tout état de cause, elle ne semble *a priori* être un enjeu que pour les pays riches ayant déjà résolu les problèmes majeurs d'approvisionnement en eau potable.

En réalité, il n'en est rien, car la présence de molécules odorantes dans les eaux, n'est en grande partie, qu'une manifestation de la dégradation généralisée des eaux naturelles servant de ressource à la production d'eau potable. Cette dégradation de la ressource affecte de nos jours, de manière diverse, l'ensemble des milieux aquatiques de la planète. La présence de ces molécules ne constitue en fait que la manifestation « visible » ou « odorante » des pressions anthropiques qui génèrent directement ou indirectement bien d'autres nuisances dont les conséquences ne sont pas négligeables en terme de santé humaine. L'introduction directe dans le milieu aquatique de composés toxiques minéraux, organiques et bactériologiques, les processus indirects liés à ces apports et en particulier les processus d'eutrophisation sont souvent accompagnés d'émissions de composés ayant des propriétés olfactives décelables par le système sensoriel humain.

La prise de conscience des méfaits de l'anthropisation croissante des milieux aquatiques passe donc souvent par la détection de composés olfactifs dans les eaux de consommation humaine.

D'un autre point de vue, les procédés de traitement d'eaux issues de ressources très altérées, qui sont nécessairement plus sophistiqués, sont économiquement peu rentables. Ils contribuent donc à augmenter le prix de l'eau distribuée sans pour autant éliminer de manière satisfaisante l'ensemble des composés odorants. Parfois même, ils en génèrent. En cela, ils contribuent à la désaffection croissante du public pour la consommation d'eau des réseaux de distribution. Il est même assez curieux de constater que dans les pays en développement, la mise

en place de systèmes collectifs de production et de distribution d'eau potable, n'a dans de nombreux cas, pas rencontré le succès attendu; la présence de composés odorants (majoritairement chlorés) détournant les populations de ces eaux et les renvoyant à l'utilisation d'eaux bactériologiquement impropres à la consommation. Il est même rapporté que certains consommateurs en Afrique mélangent les eaux du réseau avec de la terre afin d'en dissiper les odeurs de chlore ou parce qu'ils les trouvent trop limpides!

La problématique des molécules odorantes n'est donc pas, selon nous, une problématique mineure mais la conséquence d'une problématique environnementale majeure qui est la dégradation de la qualité des eaux. C'est donc dans cet esprit que nous avons conçu et organisé cette thèse. Dans ces conditions, la méthodologie retenue sera essentiellement basée sur une approche multidimensionnelle mettant en jeu, sans n'en exclure *a priori* aucun, l'ensemble des paramètres décrivant ces eaux. Elle cherchera à montrer comment de « la source au robinet » en passant par les étapes de traitement, la qualité de la ressource est impliquée.

Si la qualité de la ressource constitue, selon nous, le dénominateur commun de cette recherche sur les causes de l'apparition de composés odorants dans les eaux potables, la problématique adoptée devra prendre en compte l'aspect multiforme de l'anthropisation des milieux aquatiques. Cet aspect multiforme dû à la diversité des facteurs environnementaux qui sont climatiques, géographiques et humains fait que les observations réalisées seront spécifiques d'un milieu donné. Nous avons donc choisi d'étudier trois eaux différentes pour montrer ce qui pouvait les rassembler et les différencier du point de vue des composés odorants.

Au Canada, depuis les années 1990, les exigences des consommateurs d'eau du robinet se sont accrues en raison de tragédies telles que celles de Milwaukee (1993) et plus récemment de Walkerton (2000). Les médias, mais également les scientifiques ont contribué à relayer la prise de conscience des populations sur le rôle de l'activité humaine et des impacts anthropiques allant même jusqu'à impliquer le réchauffement climatique. Tout cela a eu pour conséquence de détourner les consommateurs de l'eau du robinet vers les eaux embouteillées. Or, la consommation d'eaux embouteillées qui, pour certaines d'entre elles, ont parcouru des milliers de kilomètres avant d'être consommées, constitue également une aberration écologique.

Dans l'esprit du consommateur, la perception sanitaire est associée à la qualité organoleptique de l'eau (Grondin *et al.*, 1995; Jardine *et al.*, 1999). Selon Turgeon *et al.* (2004), le consommateur confronte qualité esthétique et perception du risque. L'odeur et le goût sont, avec la vue, les premiers organes sensoriels dont dispose l'être humain, pour se faire une idée plus ou moins objective du risque sanitaire associé à une eau (Jardine *et al.*, 1999; Turgeon *et al.*, 2004). Au Québec, 71% des personnes qui rejettent l'eau du robinet, le font pour des raisons organoleptiques et 29% pour des raisons sanitaires (Levallois *et al.*, 1999). Face à cette désaffection croissante du public et à l'augmentation des coûts incombant aux municipalités, il est apparu nécessaire de mieux comprendre les causes de l'apparition d'épisodes odorants dans l'eau, d'identifier leurs origines au niveau de la ressource, des procédés de traitements en usine et de leurs évolutions spatio-temporelles en réseau de distribution. C'est donc plus précisément, dans ce contexte géographique et humain, qu'il convient de replacer cette étude.

La littérature scientifique rapporte un grand nombre de molécules qui peuvent être responsables de la présence d'odeurs dans l'eau. Les molécules les plus connues et les plus répandues à l'heure actuelle sont la géosmine et le 2-méthylisobornéol, lesquelles confèrent à l'eau une odeur de « terre et moisi ». Ces molécules ont des seuils olfactifs extrêmement bas, de l'ordre de quelques ngL^{-1} (Suffet *et al.*, 1999). Les techniques analytiques à mettre en œuvre pour les détecter sont donc très complexes. Ces molécules sont supposées le plus souvent être produites par divers microorganismes, tels que certaines cyanobactéries et actinomycètes (Juttner et Watson, 2007), mais également par des protozoaires (Hayes *et al.*, 1991) et des champignons (Larsen et Frisvad, 1995). On les retrouve dans divers types d'eaux (Suffet *et al.*, 1995). Les processus d'apparition de ces molécules ne sont pas encore bien maîtrisés mais les caractéristiques environnementales telles que la présence de nutriments (Rashash *et al.*, 1995), de lumière (Tsuchiya et Matsumoto, 1999), la température (Blévins *et al.*, 1995), et les interactions entre bactéries appelées aussi *quorum sensing* (Zaitlin et Watson, 2006) semblent avoir un impact sur la production de ces molécules odorantes. Plus généralement, le rôle joué par l'eutrophisation des eaux (Park *et al.*, 2001) et les rejets anthropiques (Zaitlin et Watson, 2006) sont invoqués pour expliquer la présence de ces composés. Il est à noter que les microorganismes susceptibles également d'être à l'origine de ces molécules sont présents dans de nombreux habitats: sols, sédiments, biofilms et contribuent à rendre encore plus complexe l'identification de l'origine terrestre ou aquatique de ces molécules (Zaitlin et Watson, 2006). La multiplicité possible de ces

origines devient alors un handicap majeur quand on cherche à élaborer des modèles de prédiction des concentrations de ces molécules dans le but d'anticiper les épisodes odorants.

Lors des étapes de traitement dans les filières de production d'eaux potables, les procédés classiques de clarification sont peu, voire pas efficaces, pour l'enlèvement de ces molécules (Savenhed *et al.*, 1987; Velzeboer *et al.*, 1995; Liang *et al.*, 2007). En revanche, l'ozonation (Terashima, 1988; Glaze *et al.*, 1990; Von Gunten, 2003; Peters et Von Gunten, 2007) est un procédé qui apparaît très efficace. Quant à la chloration, elle n'a aucun effet sur l'enlèvement de ces molécules (Huang *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2009); elle peut cependant entraîner la lyse des cellules algales et induire la présence de molécules odorantes sous formes dissoutes dans l'eau et donc l'émission d'odeurs (Bruchet et Duguet, 2004). Là encore, l'efficacité de ces procédés est conditionnée par la qualité initiale des eaux de la ressource (Von Gunten, 2003). En effet, selon Glaze *et al.* (1990) et Singer (1990), les composés tels que la géosmine et le 2-méthylisobornéol sont davantage susceptibles de réagir avec les radicaux libre OH° qu'avec l'ozone (Suffet *et al.*, 1995; Westerhoff *et al.*, 2006; Liang *et al.*, 2007). La décomposition de l'ozone est une chaîne complexe qui peut être initiée et amplifiée par divers types de composés tels que les ions hydroxydes (à pH élevé), la matière organique naturelle et ses caractéristiques comme son aromaticité. Ainsi, Huang *et al.* (2006) ont montré que plus une eau avait de fortes teneurs en matière organique et un SUVA élevé et plus la géosmine et le 2-méthylisobornéol étaient oxydés rapidement par les radicaux OH° . L'augmentation de température ainsi que des concentrations en ions ferreux favorisent la production de radicaux OH° (Langlais *et al.*, 1991; Westerhoff *et al.*, 2006). A l'inverse, les ions bicarbonates et carbonates peuvent quant à eux servir de barrière et ainsi arrêter la chaîne de production des radicaux OH° , permettant de rallonger la durée de vie de l'ozone (Glaze *et al.*, 1988). Ainsi, l'oxydation des molécules odorantes par les radicaux OH° est affectée par la présence de matières organiques, l'aromaticité de celle-ci, le pH, la température, les ions ferreux et l'alcalinité (Glaze *et al.*, 1990; Langlais *et al.*, 1991; Huang *et al.*, 2006; Liang *et al.*, 2007). La qualité des eaux avant la désinfection par l'ozone est donc prépondérante concernant l'efficacité d'enlèvement des molécules odorantes et des algues.

Bien qu'étant souvent mises en cause dans l'apparition d'épisodes de goûts et d'odeurs dans les eaux, les molécules de géosmine et de 2-méthylisobornéol ne sont pas les seules molécules qui peuvent induire une désaffection de la part du consommateur. D'autres composés tels que le 2-isobutyl-3-méthoxy-pyrazine et le 2-isopropyl-3-méthoxy-pyrazine (Sung *et al.*, 2005)

se retrouvent dans les eaux de surface et confèrent également une odeur de « terre et moisi ». Les seuils olfactifs de ces composés sont également de l'ordre de quelques ngL^{-1} et les microorganismes supposés en être à l'origine sont des actinomycètes et des bactéries présentes dans les sols (Bagheri et Salemi, 2006). Il existe également des molécules qui apparaissent lors de l'étape de désinfection. Parmi elles, le 2, 4, 6-trichloroanisole, qui est probablement formé lors de la bio-méthylation du trichlorophénol, sous l'action d'un grand nombre possible de microorganismes (Karlsson *et al.*, 1995). La formation de trichloroanisoles fait suite à la réaction des substances humiques avec le chlore lors de l'étape de chloration. Là encore, les caractéristiques des eaux, leurs qualités, et les caractéristiques de la matière organique dissoute ont un impact certain sur l'occurrence de ces molécules. Le chlore libre et les chloramines confèrent de manière quasi systématique à l'eau traitée des odeurs de « chlore » pour le chlore libre et de « piscine » pour la monochloramine (Bruchet et Duguet, 2004). En revanche, leurs seuils olfactifs sont nettement plus élevés que la géosmine, le 2-méthylisobornéol, le 2-isobutyl-3-méthoxy-pyrazine, le 2-isopropyl-3-méthoxy-pyrazine et le 2, 4, 6-trichloroanisole. Ainsi, le seuil olfactif du chlore libre est compris entre 0,28 et 0,36 mgL^{-1} , celui de la monochloramine est de 0,65 mgL^{-1} (Krasner et Barrett, 1984). On admet néanmoins, qu'une concentration en chlore libre supérieure à 0,15 mgL^{-1} entraîne des plaintes de la part des consommateurs (Bruchet et Duguet, 2004). Du fait des pratiques de désinfection qui ont cours au Québec, ces seuils sont régulièrement dépassés, particulièrement en ce qui concerne le chlore libre. Si il est couramment admis que le chlore permet de masquer les odeurs de « terre et moisi » dans les eaux potables certains auteurs tels que Oestman *et al.* (2004) ont pu affirmer le contraire.

Afin de circonscrire le problème des odeurs dans l'eau, les scientifiques ont mis en place un certain nombre d'instruments, tels que la roue des goûts et des odeurs (Suffet *et al.*, 1999) permettant d'harmoniser entre scientifiques la notion un peu floue de « goûts et odeurs » mais aussi d'établir des molécules standards comme référence d'odeurs et de goûts. Des panels de dégustation des eaux ont également été créés afin de définir des seuils olfactifs mais aussi afin de permettre la détection d'événements odorants. En effet, la perception et l'intensité des odeurs ne sont pas les mêmes d'un individu à l'autre, il faut donc harmoniser les perceptions au sein du panel et avoir un panel représentatif de la population. On peut citer comme méthode, le « Flavor Profile Analysis » (Standard Methods, 1992) qui permet d'avoir, à la fois, un type d'odeur et une intensité, alors que la méthode « Threshold Odor Number » (Standard Methods, 1992) ne permet

d'avoir qu'une idée de l'intensité de l'odeur présente. Un autre instrument mis en place pour mieux identifier les causes de l'occurrence d'odeurs dans les eaux est appelé « règles de l'évidence ». En effet, la littérature est remplie de présomptions à propos des causes possibles de problèmes de goûts et odeurs.

Ainsi, les règles de l'évidence précisent que:

- Au niveau écologique, on doit mesurer l'occurrence des organismes et de l'odeur dans l'eau, *in situ*.
- Au niveau sensoriel, l'organisme doit être isolé et cultivé. Dans ces conditions de culture, il doit développer la même odeur que celle qui a été identifiée précédemment *in situ*.
- Au niveau chimique, le composé odorant doit être isolé de l'organisme et de l'eau originale puis identifié chimiquement.

Ces présomptions et ces règles ont cependant certaines limites qui peuvent induire en erreur les industriels du traitement des eaux ou les chercheurs. A titre d'exemple, il serait erroné d'associer systématiquement un problème de goûts et odeurs à de forte teneur en algues ou actinomycètes, d'autant plus que la présence d'odeurs de « terre et moisi » dans l'eau n'est pas nécessairement due à la géosmine ou au 2-méthylisobornéol et cela, même en présence d'algues ou d'actinomycètes (Suffet *et al.*, 1995). Ainsi, Zaitlin et Watson (2006) notent que plusieurs organismes présents dans l'eau peuvent être à l'origine de la présence d'une odeur particulière. Les actinomycètes sont considérées dans la littérature comme étant les principales causes de la présence de géosmine et de 2-méthylisobornéol alors que d'autres organismes tels que les cyanobactéries et les champignons (« fungi ») sont également proposés comme étant à l'origine de ces molécules (Hayes *et al.*, 1991; Watson, 2003). De plus, il n'existe pas toujours de lien entre la population d'algues ou de bactéries et l'intensité de l'odeur. La molécule odorante peut provenir du ruissellement des eaux sur les sols avoisinants ou du fait de pollutions ponctuelles, il ne sera alors pas possible d'isoler dans l'eau l'organisme responsable de la présence de la molécule. Cette dernière limite est particulièrement réaliste dans le cas de la géosmine et du 2-méthylisobornéol, du fait de l'origine terrestre de certains microorganismes responsables de leurs occurrences (Zaitlin et Watson, 2006). Il faut ajouter à ces limites les divers problèmes qu'implique la mise en culture. En effet, comme le mentionnent Zaitlin et Watson (2006), il est particulièrement difficile de quantifier les actinomycètes, certaines d'entre elles ne poussant pas

sur tous les substrats. De plus, la répétition des mises en culture peut impliquer une perte de capacité à la production de molécules odorantes (Zaitlin et Watson, 2006). Une étude de Schrader et Blévins (2001) a montré qu'en fonction de la composition du milieu, de la nature des substrats carbonés et des métaux présents (K, Zn, Fe, Cu), les actinomycètes pouvaient produire en plus ou moins grande quantité de la géosmine. Une étude de Dionigi *et al.* (1996) va dans le même sens. Schrader et Blévins (1999) ont montré, quant à eux, que lorsqu'on mettait des actinomycètes en présence de cyanobactéries (*Oscillatoria tenuis*), les actinomycètes produisaient plus de géosmine. Il est donc probable, que certaines molécules odorantes, dont la géosmine, soient utilisées pour le *quorum sensing*, ce dernier permettant une « communication » entre bactéries et la synchronisation du comportement de ces dernières face à un danger ou un stress.

Toutes ces observations confirment l'importance et le rôle de la qualité des eaux et la nécessité de ne pas limiter les études sur l'origine des composés odorants à quelques paramètres généralement admis par la littérature. Il convient par conséquent d'utiliser pour une telle étude, un panel le plus large possible de paramètres physico-chimiques et microbiologiques. Par ailleurs, il faut noter que les règles de l'évidence énoncées plus haut se heurtent à certaines limites tenant particulièrement à la volonté de recréer *in vitro* des conditions physico-chimiques et microbiologiques qui ne sont pas, dans le milieu naturel, parfaitement maîtrisées et comprises à l'heure actuelle.

On a appliqué la même démarche à la problématique de la présence et de l'enlèvement des molécules odorantes dans les usines de production d'eau potable ainsi que dans les réseaux de distribution. L'efficacité des traitements de clarification ou de désinfection réalisés en usine dépend, de manière très significative, de la qualité des eaux à chaque étape du traitement. En réseau d'eau potable, l'occurrence de molécules odorantes (géosmine, 2-méthylisobornéol, le 2-isobutyl-3-méthoxy-pyrazine, le 2-isopropyl-3-méthoxy-pyrazine et 2, 4, 6-trichloroanisole, ainsi que le chlore libre et la monochloramine), est très dépendante de la qualité de l'eau et en particulier de la contrainte de qualité associée à la reviviscence bactérienne.

L'approche méthodologique que nous avons adoptée dans ce document a donc été dictée en grande partie par l'ensemble des considérations précédemment énoncées et s'articule selon quatre chapitres autour des principes suivants:

- Afin de comprendre, sans biais possibles, comment la qualité de l'eau pouvait intervenir sur l'apparition d'épisodes odorants, nous avons donc choisi d'étudier *in situ*, et non *in vitro*, des systèmes réels et différents de production et distribution d'eau potable. Nous avons alors fait le choix de suivre trois réseaux d'eaux potables des villes de Québec et Lévis alimentés par trois cours d'eau différemment anthropisés.

- Afin de comprendre le rôle des influences saisonnières une trentaine de campagnes de prélèvement et d'analyses ont été réalisées trois fois par mois entre septembre 2006 et août 2007.

- Afin de n'exclure aucune hypothèse concernant les causes de l'apparition de composés odorants, nous avons fait le choix de suivre trente-sept paramètres physico-chimiques et microbiologiques auxquels s'est ajoutée une étude exhaustive portant sur le dénombrement et la nature des algues présentes. Certaines mises au point analytiques délicates, en particulier l'analyse des molécules odorantes par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masses en tandem, ont été rendues nécessaires pour réaliser cette étape. Ainsi, le premier chapitre de la thèse présente la méthode d'analyse chromatographique qui a permis la quantification, dans les sources comme dans les eaux d'usines ou potables, des composés odorants suivants: géosmine, 2-méthylisobornéol, le 2-isobutyl-3-méthoxypyrazine, le 2-isopropyl-3-méthoxypyrazine et le 2, 4, 6-trichloroanisole. Cette méthode analytique a été publiée dans la revue *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*.

- Afin de mettre en évidence les liens existant entre les molécules odorantes étudiées et la qualité des eaux suivies, il a été nécessaire de traiter l'ensemble des données analytiques selon une approche statistique multidimensionnelle. En effet, nous pensons que ce sont ces liens qui traduisent le fonctionnement du milieu et vont de ce fait, permettre d'identifier les processus expliquant l'occurrence de ces molécules. Cette partie de l'étude fait l'objet du deuxième chapitre qui a été soumis dans la revue *Water Research* et qui a été révisé avec des corrections mineures.

- Afin de valider les résultats de l'approche multidimensionnelle et de les rendre utilisables par les gestionnaires de stations de traitement d'eau potable, il a été nécessaire de montrer qu'une modélisation de l'occurrence de la géosmine était possible à partir d'un nombre réduit de paramètres analytiques. Deux approches ont été comparées, une approche linéaire classique par régression linéaire multiple et une approche non linéaire par réseaux de neurones

artificiels. Les résultats de ces modélisations font l'objet du troisième chapitre de cette thèse qui sont en cours de publication dans la revue *Water Research*.

- La dernière partie du doctorat qui est également une partie à finalité appliquée a porté sur le devenir des molécules odorantes au niveau des différentes étapes de traitements et dans les réseaux de distribution des trois stations de traitement d'eau potable. L'objectif a été d'évaluer dans l'espace et dans le temps, l'efficacité des procédés de clarification, de pré- et post-ozonation ainsi que de chloration en fonction de la qualité des eaux. Le rôle du réseau a également été investigué. Ce quatrième chapitre est également présenté sous forme d'une publication qui sera soumise prochainement à la revue *Water Science and Technology*.

REFERENCES GENERALES

Assemblée Générale des Nations Unies EF/3266 (2009). La gravité des problèmes liés à l'eau exige une meilleure gouvernance et d'avantage d'investissements dans ce domaine, selon une table ronde de la deuxième commission, New York.

Bagheri, H. and Salemi, A. (2006). Headspace solvent microextraction as a simple and highly sensitive sample pretreatment technique for ultra trace determination of geosmin in aquatic media. *J. Sep. Sci.* **29**, 57-65.

Blévins, W. T., Schrader, K. K., Saadoun, I. (1995). Comparative physiology of geosmin production by *Streptomyces Halstedii* and *Anabaena* sp. *Water Sci. and Tech.* **31**(11), 127-133.

Bruchet, A. and Duguet, J.P. (2004). Role of oxidants and disinfectants on the removal, masking and generation of tastes and odours. *Water Sci. and Tech.* **49**(9), 297-306.

Chen, J.-J., Yeh, H.-H., Tseng, I.-C. (2009). Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – Pilot and bench scale tests. *Chemosphere* **74**, 840–846.

Dionigi, C.P., Ahten, T.S., Wartelle, L.H. (1996). Effect of several metals on spore, biomass, and geosmin production by *Streptomyces tendae* and *Penicillium expansum*. *J. Industrial Microbiology* **17**(2), 84-88.

Glaze, W.H. (1987). Drinking-Water Treatment With Ozone. *Envir. Sci. and Tech.* **21**(3), 224-230.

Glaze, W.H., Schep, R. and Chauney, W. (1990). Evaluating Oxidants for the Removal of Model Taste and Odor Compounds From a Municipal Water Supply. *Jour. AWWA* **82**(5), 79-84.

Grondin, J., Levallois, P., Morel, S. et Gingras, S. (1995). La consommation d'eau potable provenant du Saint-Laurent dans la région de Québec : comportement, connaissances et attitudes, Equipe santé et environnement, Centre de santé publique de Québec, Québec.

Hayes, S. J., Hayes, K. P., Robinson, B. S. (1991). Geosmin as an odorous metabolite in cultures of the free-living amoeba *Vanella* species (*Gymnoamoebia*, *Vanellidae*). *J. Protozool.* **38**(1), 44-47.

Huang, W.-J., Cheng, B.-L., Hu, S.-K. and Chu, C. (2006). Ozonation of Algae and Odor Causing Substances in Eutrophic Waters. *Jour. Envi. Sci. and Health Part A* **41**, 1587-1605.

Jardine, C.G., Gibson, N. and Hrudey, S.E. (1999). Détection of odour and health risk perception of drinking water, *Water Sci. and Tech.* **40**(6), 91-98.

Juttner, F. and Watson, S.B. (2007). Biochemical and ecological control of geosmin and 2-methylisoborneol in source waters. *J. Applied and Environmental Microbiology*, **73**(14), 4395-4406.

Karlsson, S., Kaugare, S., Grimvall, A., Boren, H. and Savenhed, R. (1995). Formation of 2,4,6-trichlorophenols and 2,4,6-trichloroanisole during treatment and distribution of drinking water. *Wat. Sci. and Tech.* **31**(11), 99-103.

Krasner, S.W. and Barrett, S.E. (1984). Aroma and Flavor Characteristics of Free Chlorine and Chloramine. *Proc. AWWA WQTC*, AWWA, Denver, Colo.

Langlais, B., Reckhow, D. and Brink, D. (1991). *Ozone in Water Treatment : Application and Engineering*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Mich.

Larsen, T. O. and Frisvad, J. C. (1995). Characterization of volatile métabolites from 47 *Penicillium* taxa. *Mycol. Research*. **99**(10), 1153-1166.

Levallois, P., Grondin J., Gingras, S. (1999). Evaluation of consumer attitudes on taste and tap water alternatives in Quebec. *Water Sci. and Tech.* **40**(6), 135-139.

Liang, C., Wang, D., Chen, J., Zhu, L., Yang, M. (2007). Kinetics Analysis on the Ozonation of MIB and geosmin. *Ozone: Sci. and Eng.* **29**, 185-189.

Oestman, E., Schweitzer, L., Tombouliau, P., Corado, A. and Suffet, I.H. (2004). Effects of chlorine and chloramines on earthy and musty odors in drinking water. *Wat. Sci. and Tech.* **49**(9), 153-159.

Peter, A. and Von Gunten, U. (2007). Oxidation Kinetics of Selected Taste and Odor Compounds During Ozonation of Drinking Water. *Wat. Sci. and Tech.* **41**(2), 626-631.

Rashash, D.M.C., Hoehn, R.C., Dietrich, A.M., Grizzard, T.J., Parker, B.C. (1996). *Identification and Control of Odorous Algal Metabolites*. AWWA Research Foundation, Denver, CO.

Savenhed, R., Boren, H., Grimvall, A., Lundgren, B.V., Balmer, P. and Hedberg, T. (1987). Removal of individual off-flavour compounds in water during artificial groundwater recharge and during treatment by alum coagulation/sand filtration. *Wat. Res.* **21**(3), 277-283.

Schrader, K. K. and Blévin, W. T. (2001). Effect of carbon source, phosphorous concentration, and several micronutrients on biomass and geosmin production by *Streptomyces halstedii*. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **26**(4), 241-247.

Singer, P.C. (1990). Assessing Ozonation Research Needs in Water Treatment. *Jour. AWWA* **82**(10), 78.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1992). APHA, AWWA, and WPCF, Washington, D.C.

Suffet, I.H., Khiari, D., Bruchet, A. (1999). The drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol. *Water Sci. Technol.* **40**(6), 1-13.

Suffet, I.H., Ho, J., Chou, D., Khiari, D. and Mallevalle, J. (1995). Taste-and-Odor Problems Observed During Drinking Water Treatment. AWWARF, Lyonnaise des Eaux, Denver, CO, USA.

Sung, Y.H., Li, T.Y. and Huang, S.D. (2005). Analysis of earthy and musty odors in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/ion trap mass spectrometry, *Talanta.* **65** (2), 518-524.

Terashima, K. (1988). Reduction of Musty Odor Substances in Drinking Water-A Pilot Plant Study. *Wat. Sci. and Tech.* **20**(8/9), 275-281.

Tsuchiya, Y. and Matsumoto, A. (1999). Characterization of *Oscillatoria* f. *granulata* producing 2-methylisoborneol and geosmin. *Water Sci. and Tech.* **40**(6), 245-250.

Turgeon, S., Rodriguez, M.J., Thériault, M., Levallois, P. (2004). Perception of drinking water in the Quebec City region (Canada): the influence of water quality and consumer location in the distribution system. *J. Environmental Management* **70**(4), 363-373.

Velzeboer, R., Drikas, M., Donati, C., Burch, M. and Steffensen, D. (1995). Release of geosmin by *Anabaena Circinalis* following treatment with aluminium sulphate. *Wat. Sci. and Tech.* **31**(11), 187-194.

Von Gunten, U. (2003). Review Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Wat. Res.* **37**, 1443–1467.

Watson, S.B., Ridal, J., Zaitlin, B., Lo, A. (2003). Odours from pulp mill effluent treatment ponds: the origin of significant levels of geosmin and 2-methylisoborneol (MIB). *Chemosphere*, **51**(8), 765-773.

Westerhoff, P., Nalinakumari, B. and Pei, P. (2006). Kinetics of MIB and geosmin oxidation during ozonation. *Ozone: Science and Engineering* **28**, 277–286.

Zaitlin, B. and Watson, S.B. (2006). Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: Myths, tenets and truths. *Water Res.* **40**(9), 1741-1753.

CHAPTER 1

AUTOMATED ANALYSIS OF GEOSMIN, 2-METHYLISOBORNEOL, 2-ISOPROPYL-3-METHOXYPIRAZINE, 2-ISOBUTYL-3-METHOXYPIRAZINE AND 2, 4, 6-TRICHLOROANISOLE IN WATER BY SPME-GC-ITDMS/MS

Résumé

Cet article décrit une méthode permettant de déterminer les concentrations des composés suivants dans des eaux caractérisées par une matrice complexe (eaux brutes et eaux potables): géosmine (Geos), 2-méthylisobornéol (2-MIB), 2-isobutyl-3-méthoxy-pyrazine (IBM), 2-isopropyl-3-méthoxy-pyrazine (IPM) et 2, 4, 6-trichloroanisole (TCA). Cette méthode a été réalisée grâce à l'emploi d'une micro-extraction en phase solide réalisée en espace de tête, combinée à une analyse chromatographique en phase gazeuse et une détection par spectrométrie de masse, l'architecture du spectromètre de masse étant de type trappe ionique. Différents paramètres d'extraction et de désorption ont été optimisés sur l'auto-échantillonneur Combi PAL, permettant l'automatisation des tâches (température d'extraction, temps d'extraction, vitesse d'agitation). Les quantités de NaCl et le rapport volume de liquide/volume total ont aussi été optimisés. La double fragmentation (tandem MS/MS) a été optimisée sur les composés cibles. La méthode a permis d'obtenir de bonnes limites de détection, approximativement inférieures à 1 ngL⁻¹. La précision a été comprise entre 1 et 8%. Cette méthode a été appliquée avec succès sur l'analyse des composés conférant des odeurs de "terre et moisi" aux sources d'eaux municipales riches en matière organique naturelle, ainsi que dans les eaux traitées correspondantes. C'est la première fois que le mode MS/MS a été employé pour l'analyse de composés odorants dans des eaux destinées à une consommation humaine. De plus, la méthode développée est simple d'emploi et permet une interprétation aisée des chromatogrammes.

Mots clés: Composés odorants; Micro-extraction en phase solide; Chromatographie en phase gazeuse; Trappe ionique.

Abstract

This paper describes a method of determining the following compounds in water characterized by complex matrices (raw waters and drinking waters): geosmin (Geos), 2-methylisoborneol (2-MIB), 2-isobutyl-3-methoxypyrazine (IBM), 2-isopropyl-3-methoxypyrazine (IPM) and 2, 4, 6-trichloroanisole (TCA). The method is carried out using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) combined with gas chromatography (GC) and ion trap mass spectrometry (ITMS). Several parameters of extraction and desorption were optimized through the use of a Combi PAL autosampler to automate various tasks (temperature extraction, extraction time, stir speed). Quantities of NaCl and the liquid volume/total volume ratio were also optimized. Double fragmentation (tandem MS/MS) was optimized on the target compounds. The method resulted in good linearity obtained for concentrations of 1 to 100 ngL⁻¹ and provided detection limits of approximately below 1 ngL⁻¹. Good precision (1-8%) was obtained. This method was successfully applied to the analysis of earthy and musty odours in municipal raw source waters with high concentrations of natural organic matter and in the corresponding treated waters. This is the first time MS/MS has been used to analyze odorous compounds in waters destined for human consumption. In addition, the method as developed is simple to use and lends itself to easy interpretation of chromatograms.

Keywords: Off-flavour compounds; Solid Phase Micro-Extraction; Gas chromatography; Ion trap mass spectrometry.

MAIN ABBREVIATIONS

AGC: automatic gain control
AMD: automatic method development
CI: chemical impact ionization
CLSA: closed-loop stripping analysis
DI: direct immersion
EI: electronic impact ionization
FC-43: perfluorotributylamine
GC: gas chromatography
Geos: geosmin
HS: headspace
IBM: 2-isobutyl-3-methoxypyrazine
IPM: 2-isopropyl-3-methoxypyrazine
ITMS : Ion trap mass spectrometry
LLE: liquid-liquid extraction
MDL: method detection limit
2-MIB: 2-methylisoborneol
MS/MS: tandem mass spectrometry
PA: polyacrilate
PDMS: polydimethylsiloxane
PDMS\CAR: polydimethylsiloxane\carboxene
PDMS\DVB: polydimethylsiloxane\divinylbenzen
PDMS\DVB\CAR: polydimethylsiloxane\divinylbenzen\carboxene
PT : purge and trap
QUAD: quadripole mass spectrometer
RSD: relative standard deviation
SBSE: stir bar sorptive extraction
SCAN: full-scan mass mass spectrum
SDE : simultaneous distillation extraction
SIM: selected ion monitoring
SIS: selected-ion-storage
SPME : solid-phase microextraction

TCA: 2,4,6-trichloroanisole

1.1. INTRODUCTION

The odorant compounds most often detected in surface or drinking water are geosmin (Geos) and 2-methylisoborneol (2-MIB) (Mallevalle *et al.*, 1987; Jensen *et al.*, 1994; Bruchet, 1999). Other compounds are 2,4,6-trichloroanisole (TCA), 2-isobutyl-3-methoxypyrazine (IBM) and 2-isopropyl-3-methoxypyrazine (IPM) (Sung *et al.*, 2005). All of these compounds give water an earthy or musty flavour. Their olfactory threshold concentrations are very low (in the order of 10 ngL⁻¹ or less) (Bruchet, 1999), resulting in a significant number of complaints from drinking water consumers (Krasner *et al.*, 1983; Persson, 1983; Mallevalle *et al.*, 1987).

Potential causes underlying the occurrence of geosmin and 2-MIB in water include the presence of cyanobacteria, actinomycetes and fungi (Watson *et al.*, 2000). In addition, TCA, IPM and IBM have also been reported to contribute to odours in water (Shin and Ahn, 2004). TCA is probably formed through bio-methylation of trichlorophenol (Nystrom *et al.*, 1992) and IPM and IBM are metabolites of actinomycetes and soil bacteria (Bagheri and Salemi, 2006). Given this problem, the identification and quantification of these compounds is essential because their impact on customer perception is critical. In fact, many citizens abandon tap water, replacing it with bottled water despite the fact that investments by municipalities in drinking water production have never been greater (Levallois *et al.*, 1999).

There are currently a large number of extraction processes for odorant molecules such as liquid-liquid extraction (LLE) (Bao *et al.*, 1997), steam distillation extraction (SDE) (Anselme *et al.*, 1985), purge and trap (PT) (Johnsen and Lloyd, 1992), closed-loop stripping analysis (CLSA) (McGuire *et al.*, 1981) and stir bar sorptive extraction (SBSE) (Benanou *et al.*, 2004). The most widely used method by far for the analysis of geosmin and of 2-MIB is the CLSA method. However, most of these methods require lengthy and careful sample preparation. Sometimes, they require large volumes of samples (100-1000 mL) or the use of solvents. Quantities extracted during the concentration phase are sometimes low and eventually require a high-resolution mass spectrometer. For the vast majority of these methods, automation at various stages is not available at the present time. Consequently, the frequency of samples that can be analyzed is limited.

The solid-phase microextraction (SPME) is a method developed by Pawliszyn and colleagues (Belardi and Pawliszyn, 1989). SPME is used in the extraction of a large number of odorant compounds present in water, aside from those mentioned in this study. This method is applied with success in other fields such as water chemistry, notably in the agro-processing industry and in œnology (Penton, 2004). It eliminates most of the disadvantages associated with the preparation of water samples. SPME integrates sampling, extraction, concentration and introduction into a simple process without resorting to the use of a solvent. It also requires small sample volume (15 mL in this present work), contrary to other methods mentioned previously. It can be conducted manually or by automation. The SPME method presented in this paper uses the Combi PAL autosampler type. The use of an autosampler eliminates constraints induced by various phases of the SPME by combining heating, sample stirring, penetration depth in the sample fibre and the injection in the GC column in an automated manner. Furthermore, the fact of adopting this type of autosampler serves to optimize repeatability, reduce random factors resulting from multiple human handlings and increase the number of the analyzed samples. Also, the Combi PAL ensures a greater stability in extraction conditions and is very useful when a high number of samples must be analysed. Once SPME is completed, it is most often coupled with gas or liquid chromatography analysis.

According to the literature, detection and quantification of the molecules targeted in this study are generally made using a quadripole mass spectrometer (QUAD) in selected ion monitoring (SIM) mode (Zhang *et al.*, 2005). Methods carried out on an ion-trap mass spectrometer are less common, as is the case in SIM mode or in complete spectrum (SCAN) (McCallum *et al.*, 1998). This latter mode allows identification, but detection limits are inferior to those of other previously mentioned modes. There are some methods targeting molecules in tandem MS/MS mode carried out on an ion-trap mass spectrometer, yet their operational conditions are rarely revealed. Furthermore, the SIM mode is not always available for most ionic trap mass spectrometers and the SCAN mode does not allow threshold limits of detection as low as those obtained in the tandem MS/MS and SIM modes.

In this study, we describe a method of analyzing odorant compounds in drinking water based on headspace solid-phase microextraction, (HS-SPME) automated on a Combi PAL autosampler coupled with GC-ITMS analysis with electronic impact (EI). This method was selected mainly because MS/MS allows for enhanced selectivity and sensitivity and ensures a high reproducibility

in complex matrices.

Different parameters of SPME extraction are optimized: extraction temperature, extraction time, headspace volume/sample volume ratio and stir speed. Optimization of the SPME parameters of extraction, detection and recovery and the precision and limits of detection of the method to analyse geosmin, 2-MIB, IBM, IPM and TCA are presented. The tandem MS/MS mode is tested on the target molecules.

1.2. MATERIALS AND METHODS

1.2.1 REAGENT AND MATERIALS

Water serving to prepare the solutions used in the study was obtained by means of the Milli-Q purification system (Millipore, Bedford, MA, USA). Sodium chloride added to the samples prior to extraction was conditioned by heating at 450°C for 4 hours prior to its use. The tap water tested originated from the Quebec City (Canada) distribution system and the raw water from the Saint-Lawrence River, also in the Quebec City area. These waters were used as samples. geosmin, 2-MIB, IBM, IPM and TCA standards were purchased from Supelco (Bellefonte, PA, USA). All of the standards were prepared in methanol at 100 µg*mL⁻¹. All of the chemical products used in this project were of analytical grade.

1.2.2 APPARATUS

The Combi PAL SPME autosampler model was obtained from CTC Analytics (Zwingen, Switzerland). The Stable Flex 50/30 µm DVB/ CAR/PDMS SPME type fibres were obtained from Supelco (Bellefonte, PA, USA). The fibres were conditioned according to manufacturer instructions at 250°C for 1 hour in the port provided for this purpose on the Combi PAL autosampler. The choice of these fibres was made based on available literature (McGuire *et al.*, 1981; Belardi and Pawliszyn, 1989; Benanou *et al.*, 2004). The analyses were performed on a Varian 3900 gas chromatography attached to a Varian mass spectrometer (Walnut Creek, CA, USA) Saturn 2100T in tandem MS/MS mode. Table 1.1 presents the parameters of the mass spectrometer in tandem MS/MS mode for each of the analytes. A 30-m long and 0.25 mm internal diameter DB-5 capillary column (silicon film thickness of 0.25 µm) from J&W Scientific (Folsom, CA, USA) was used. The oven temperature was maintained at 60°C for 2 min and raised to 200°C at 5°C/min, for a total runtime of 30 min. The carrier gas was 99.9995% helium, delivered at a constant flow of 1 mL/min. A 1079 universal capillary injector fitted with a 0.75 mm internal diameter low- volume glass liner was held at 260°C for 3 minutes in splitless mode. Then the split was opened at 10:1. The transfer line was set at 250°C and the ion trap at 200°C. The ion-trap mass spectrometer was used in EI positive mode (70 eV) and the

perfluorotributylamine (FC-43) was used to obtain the best work sensitivity with the automatic gain control (AGC).

1.2.3 SPME PROCEDURE

For the purpose of optimizing extraction conditions, experiments were conducted to observe the impact of the extraction temperature, exposure time, sample volume, stir speed during extraction and the quantity of added NaCl. Parameters such as mode of extraction and choice of fibre were selected based on available literature (Sung *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2006).

For each optimization test of the extraction parameters, four replicats containing 100 ngL⁻¹ of Geos, 2-MIB, IBM, IPM and TCA were analyzed. The analyses were conducted in SCAN mode. When optimum parameters of extraction were found, optimization of detection was made in tandem MS/MS mode.

The first experiments in the optimization of extraction were conducted with 20 mL vials containing 10 mL of standard solutions, to which was added 3g of NaCl. The extraction time was 20 min and the stir speed was 250 rpm. Optimization dealt with the extraction temperature. The following temperatures were tested: 40, 50 and 60°C. Then four periods of exposure of the fibre were tested: 20, 40, 60 and 80 min. Following this, the headspace/sample volume ratio was tested for a constant vial volume of 20 ml. Then 1/2 and 1/4 ratios were explored. The quantity of NaCl and the stir speed were also optimized: 3g and 5g of NaCl were tested in 20 mL vials containing 10 or 15 mL of standard sample. Two stir speeds were tested: 250 rpm/min and 500 rpm/min.

1.2.4 TANDEM MS/MS PROCEDURE

The steps in the tandem MS/MS process involve ionizing analytes using CI or EI, isolating parent ions (like SIM or SIS) and dissociating parent ions. Dissociating parent ions consist of a collision with an inert atom (He). Collision energy must be determined experimentally using the automating method development (AMD). Ions produced are analyzed using the same procedure as with collection of a full-scan mass spectrum. In this work, we used EI mode to ionize analytes. All final parameters are presented in the results and Table 1.1.

TABLE 1. 1: PARAMETERS FOR MASS SPECTROMETER (MS/MS MODE) FOR THE DETERMINATION OF ANALYTES.

Compound	Retention time (min)	Segment (min)	Quantitative ion MSMS (m/z)	Parent ion (m/z)	Excitation storage level (m/z)	Excitation Amplitude (V)	Scan (m/z)
IPM	12.9	12.5-13.5	109	137	60.2	56	50-150
IBM	15.5	15-15.8	95	124	54.5	53	50-150
2-MIB	16.1	15.8-16.5	67	95	41.6	0.30	50-150
TCA	19.9	19.5-20.5	169	196	86.3	0.63	50-200
Geos	22.3	22-23	97	112	49.1	37	50-150

1.3. RESULTS AND DISCUSSION

1.3.1 OPTIMIZATION OF EXTRACTION CONDITIONS

1.3.1.1 Extraction Mode (DI or HS)

Two modes of extraction are available when using SPME, direct immersion (DI-SPME) and headspace (HS-SPME). The difference resides in either direct contact or no contact with the aqueous medium. The choice of HS-SPME or DI-SPME mode depends on the molecules to be analyzed. A study conducted by McCallum *et al.* (1998) dealing with Geos and 2-MIB showed the greater efficiency of the headspace mode compared to the DI mode. HS sampling (35% extraction) proved to be more efficient than DI sampling (12% extraction). The addition of NaCl even increased extraction to 50% in HS-SPME. It should be noted that the fibre used is of the PDMS-DVB type for an extraction time of 20 min at 60°C. More recently, the same type of study was conducted by Zhang *et al.* (2005) on Geos, 2-MIB and TCA but with a DVB/CAR/PDMS fibre for 30 min at 60°C. Zhang *et al.* (2005) showed that the HS-SPME mode is 30% more efficient than the DI-SPME mode for 2-MIB and TCA, and that this efficiency can be up to 10 times greater with regard to Geos.

1.3.1.2 Choice of Fibre

The choice of fibre for the extraction is important because the affinity of analytes with the fibre varies on the basis of their composition. McCallum *et al.* (1998) tested several fibres for the extraction of 2-MIB and Geos with exposure times of 30 min. Polydimethylsiloxane/divinylbenzene fibre (PDMS/DVB) and the fibre in polydimethylsiloxane/carboxene (PDMS/CAR) have extraction efficiencies quite superior to those of polydimethylsiloxane (PDMS) alone, or polyacrilate (PA). The percentages extracted by PDMS and PA are approximately 50% and 90% for PDMS/DVB and PDMS/CAR. On the other hand, with shorter exposure times (<10 min), the PDMS has extraction kinetics much faster than the other fibres. More recent studies undertaken by Sung *et al.* (2005) and Zhang *et al.* (2005) compared the extraction efficiency of Geos, 2-MIB, IBM, IPM and TCA with new fibres. Thus, the divinylbenzene/carboxene/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) fibre was compared with those mentioned in the previous study. It appears in the studies of Sung *et al.* (2005) and

those of Zhang *et al.* (2005) that the DVB/CAR/PDMS fibre is far from the most efficient when the extraction time is 30 min or greater, at an extraction temperature of 50°C.

1.3.1.3 Effect of the Extraction Temperature

Extraction temperature plays an important role on the extraction of analytes because it influences the quantity of analytes transferred onto the SPME fibre by means of two equilibriums: the partition coefficient of the analytes between the gaseous phase and the aqueous phase and the equilibrium existing between the fibre and the gas phase (Zhang and Pawliszyn, 1995). Therefore, it is important to heat sufficiently in order to increase the proportion of analytes in the gas phase; but at the same time, one must not overheat the analytes adsorbed on the fibre, otherwise they are desorbed.

The literature provides different optimal values of extraction temperatures for the analytes chosen. Some like Sung *et al.* (2005) promote a temperature of 50°C for an exposure time of 30 min with a DVB/CAR/PDMS fibre, whereas a publication by Supelco (Supelco, 1998) recommends a temperature of 65°C for the same exposure time as for the same fibre. Finally, Penton (2004) recommends a temperature of 40°C to best extract TCA in wine. Figure 1.1 shows that among these three extraction temperatures, the optimum temperature seems to be 60°C, which corresponds to the average temperature recommended in scientific literature.

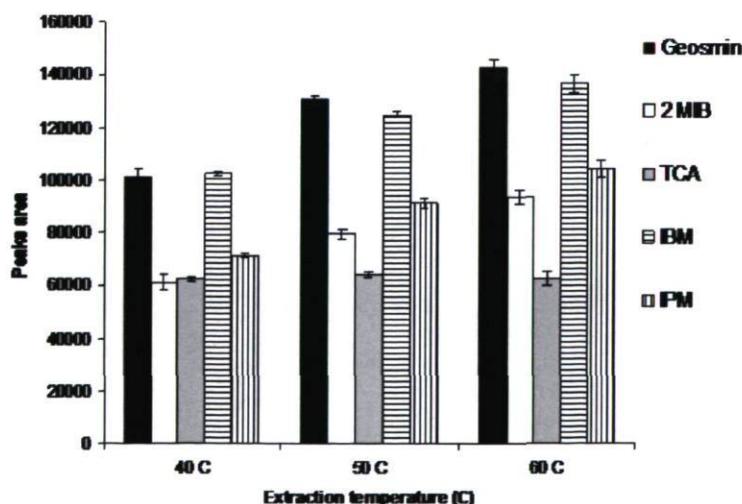


FIGURE 1. 1: RELATIVE EXTRACTION EFFICIENCIES OF *MUSTY AND EARTHY* COMPOUNDS FOR THREE DIFFERENT EXTRACTION TEMPERATURES. CONCENTRATION, 100 NGL⁻¹; EXTRACTION TIME, 20 MIN; DESORPTION TEMPERATURE, 250°C; DESORPTION TIME, 2 MIN; STIRRING RATE, 250 RPM.

1.3.1.4 Effect of the Fibre Run Through Time

Analyte extraction efficiency increases with the exposure time of the fibre until equilibrium is reached. We studied extraction times between 20 and 80 minutes. As illustrated in figure 1.2, at a run through time of 60 min., we nearly approached equilibrium for most of the analytes. However, the objective of the method is to achieve optimum performances in the shortest possible time. The run through time selected was 60 min.

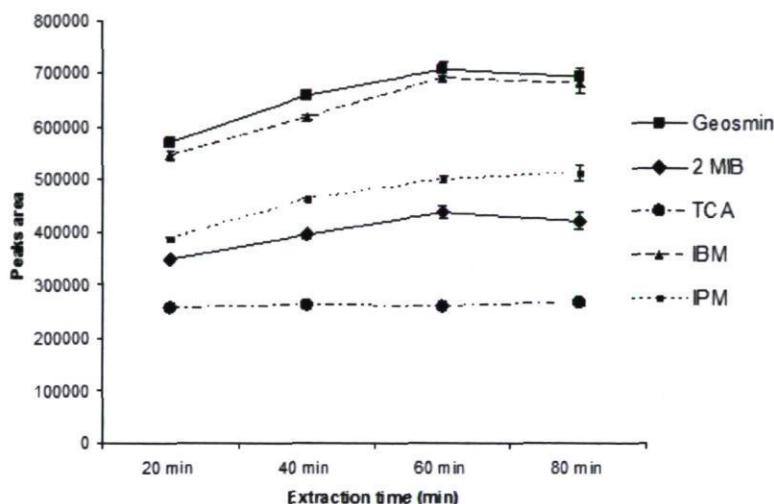


FIGURE 1. 2: RELATIVE EXTRACTION EFFICIENCIES OF *MUSTY AND EARTHY* COMPOUNDS FOR DIFFERENT EXTRACTION TIMES. CONCENTRATION, 100 NGL⁻¹; EXTRACTION TEMPERATURE, 60°C; DESORPTION TEMPERATURE, 250°C; DESORPTION TIME, 2 MIN; STIRRING RATE, 250 RPM.

1.3.1.5 Effect of the Headspace Volume/Sample Volume Ratio and NaCl Mass

The headspace volume/sample volume ratio plays an important role in the partition coefficient of the analytes between the gaseous and liquid phases. An increase in sample volume decreases the percentage of analytes extracted. McCallum *et al.* (1998) propose a ratio of 1/3 as being the optimum for sensitivity (which corresponds to a 30 mL sample for a 40 mL vial with 10.5 g of NaCl). Lloyd *et al.* (1998) indicate that the optimum headspace volume/total volume should be 25% or less. Sung *et al.* (2005) propose a vial volume of 60 mL containing 45 mL of sample with 30% of NaCl used to saturate the liquid phase and send the analytes in the gaseous phase.

In our study 20 mL vials were used because this is required for the Combi Pal autosampler. Various tests were conducted, with 10 ml and 15 mL samplings placed in the 20 mL vials. Tests

were carried out with the addition of 3 or 5 g of NaCl under various stir rates (250 and 500 rpm). It appears quite clear that a volume of 15 mL with 5 g of NaCl mixed at 500 rpm achieves superior extraction conditions than other conditions. This is in agreement with Sung *et al.* (2005) and McCallum *et al.* (1998).

1.3.1.6 Effect of the Desorbing Temperature and Desorbing Time

The desorbing temperature and desorbing time were selected from the literature, in particular the study of Sung *et al.* (2005) recommending a temperature of 265°C. However, other authors suggest 250°C (Zhang *et al.*, 2005). A temperature of 260°C was selected for desorption at the injector level. The desorbing time was the one recommended by Sung *et al.* (2005), i.e., 3 minutes.

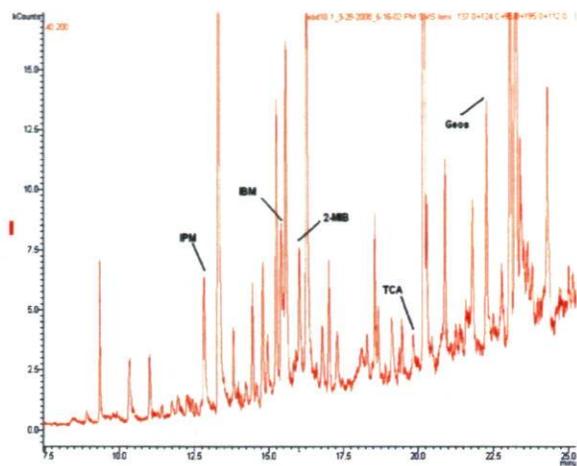
1.3.2. TANDEM MS/MS OPTIMIZATION

Tandem MS/MS optimization was conducted using AMD to find the best parameters. In AMD, different parameters must be optimized: scan time, multiplier voltage, emission current, excitation storage level and excitation amplitude.

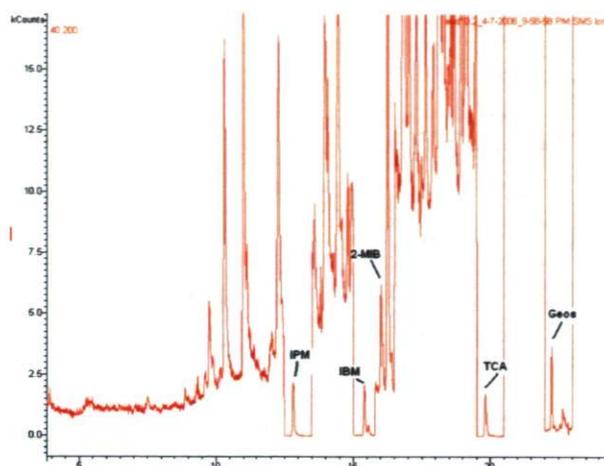
The aim of AMD is to find the parameters that fragment parent ions into products. In the final spectra, parent ions should be present at approximately 5% and product ions should have an intensity of 100%. At the onset, the scan time was established at 0.1 s/scan, the multiplier voltage at 200V and the emission current at 50 μ A (Varian GC-MS 2100 T User's Manual).

The excitation storage level was calculated using the MS "q" calculator for the ion parent m/z. The best excitation amplitude was found by looking at the spectra. As mentioned above, parent ions should be present at approximately 5% and daughter ions should have an intensity of 100%. When all the excitation amplitudes were determined, the optimization was completed and we conducted the analysis in MS/MS mode retaining the AMD parameters except for the scan time, which was set at 0.55 s/scan.

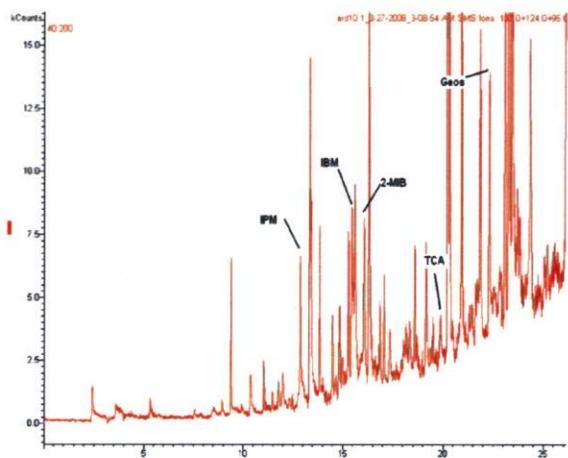
All of the parameters are presented in table 1.1. The chromatograms of figure 1.3 show that the chromatographic resolution and the shape of the peaks are perfectly acceptable. The comparison of MS scan and MS/MS (Figure 1.3) shows definite proof of the benefits of the latter, in particular with regard to its capacity to improve the resolution and the interpretation of the chromatographic picks.



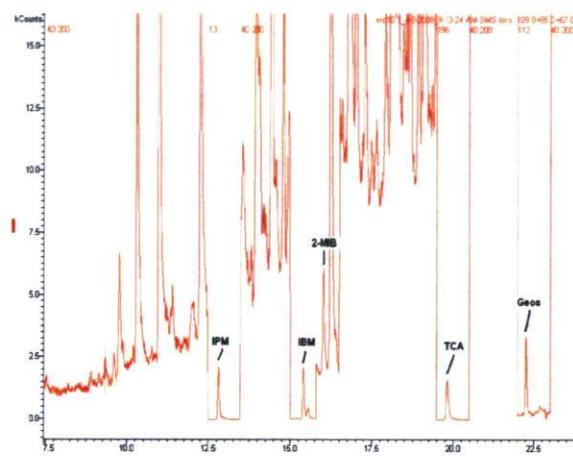
(A)



(B)



(C)



(D)

(A): Raw water spike 10 ngL^{-1} (MS scan), (B): Raw water spike 10 ngL^{-1} (MS/MS), (C): Drinking water spike 10 ngL^{-1} (MS scan), (D): Drinking water spike 10 ngL^{-1} (MS/MS)

FIGURE 1. 3: COMPARISON BETWEEN MS SCAN AND MS/MS CHROMATOGRAMS IN TAP WATER AND RAW WATER.

1.3.3. DETECTION LIMITS OF THE METHOD, PRECISION, LINEARITY AND COMPARISON WITH THE LITERATURE

Optimum conditions of extraction and of desorption are as follows: a Stable Flex PDMS/CAR/DVB fibre; extraction temperature of 60°C; extraction time of 30 min, a stir speed rate of 500 rpm; desorbing temperature of 260°C; desorbing time of 3 min; vial volume of 20 mL; liquid volume of 15 mL; NaCl mass of 5g. The coefficient of determination (R^2), precision (RSD), and limits of detection of the method as well as the recovery in drinking water and in natural water are indicated in tables 1.2 and 1.3.

The precision calculation is based on the USEPA SW-846 method. It was calculated as being three times the standard deviation of seven replicats of a standard solution (5 ngL⁻¹). Relative standard deviations are included between 1% and 8%. The linearity of this method for the analysis of musty and earthy odours was evaluated over a range of 1 to 100 ngL⁻¹. Correlation coefficients exceeded 0.997 (Table 1.2). The detection limits of the method were calculated (based on the weakest analyzed concentration, 5 ngL⁻¹) as three times the standard deviation of seven replicats made from deionized water (Table 1.2).

TABLE 1. 2: COEFFICIENT OF DETERMINATION (R^{2A}); RELATIVE STANDARD DEVIATION (R.S.D.)^B; AND METHOD DETECTION LIMITS (MDLS)^C FOR THE ANALYSIS OF EARTHY AND MUSTY ODORS COMPOUNDS IN DEIONIZED WATER WITH HEADSPACE SPME-GC-ITDMSMS.

compound	(R^2) ^a	RSD ^b (%)	MDL ^c (ngL ⁻¹)
IPM	0.998	5.3	0.7
IBM	0.999	4.5	0.6
2-MIB	0.997	7.5	1.4
TCA	0.998	15	2.4
Geos	0.999	3.2	0.4

^a Calibration curves with compounds concentration : 1, 5, 10, 20, 50, 75, 100 ngL⁻¹.

^b RSD is obtained by seven replicats runs of sample.

^c MDLs are calculated as three times the standard deviation of seven replicated runs of sample (without internal standard).

As a comparison, the method conducted by McCallum *et al.* (1998) in HS-SPME with detection on GC-ITMS and ionization by electronic impact for the geosmin and chemical ionization (CI) with acetonitrile for the 2-MIB achieved detection limits in the order of 1 ngL⁻¹ for the two compounds. The use of CI in the McCallum *et al.* (1998) method is due to the necessity of introducing an internal standard to compensate for the extraction time of 20 min at 60°C, which is lower than the time needed to reach equilibrium. The type of fibre used was polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB). Detection on an ion-trap detector was

performed in SCAN mode. The recovery of the analytes on natural water and tap water was between 93% and 110% with a precision of 2% to 12%. It should be noted that SPME extraction was carried out manually.

More recently, a method developed by Sung *et al.* (2005) in SPME-GC-MS in SIM mode on an ion-trap mass spectrometer was used to analyze Geos, 2-MIB, TCA, IBM and IPM with detection limits between 0.34 and 0.59 ngL⁻¹. The fibre used was DVB/CAR/PDMS, extraction occurred at 50°C for 30 min in a 60 mL vial containing 45 mL and 30% of NaCl. The precision of the analysis was between 8% and 20% without an internal standard and between 5% and 10 % with an internal standard (internal standard: IBM).

Detection limits and the precision obtained in the tandem MS/MS mode with a Combi PAL autosampler for the SPME extraction were similar in the case of Geos, 2-MIB, TCA, IBM and IPM, to the results obtained in SIM mode by Sung *et al.* (2005).

1.3.4. RECOVERY AND APPLICABILITY TO DRINKING WATER AND NATURAL WATER

Application of the method to drinking water from a distribution network and to natural waters (raw water) is feasible, since recoveries ranged between 80% and 105% (Table 1.3). This suggests that the proposed method, which is based on a simple calibration curve, may be used routinely to analyze musty and earthy odours in samples of drinking water and river water. Recoveries were calculated based on the average of four replicats at 10 and 50 ngL⁻¹ in drinking water and in water from the Saint-Lawrence River. As shown in table 1.3, IPM, IBM, 2-MIB and TCA were not detected in the drinking water and natural water. On the other hand, Geos was detected in the river water.

As shown in figure 1.3, the identification of the analytes in the real water (drinking and natural) was based on the retention time of various analytes, as well as by the mass spectrum.

TABLE 1. 3: CONCENTRATION AND RECOVERY OF EARTHY AND MUSTY ODORS COMPOUNDS IN TAP WATER AND RIVER WATER.

Compound	Concentration added (ngL ⁻¹)	Tap water		River water	
		Concentration measured (ngL ⁻¹)	Recovery (%)	Concentration measured (ngL ⁻¹)	Recovery (%)
IPM	0	ND ^a	-	ND ^a	-
IBM	0	ND ^a	-	ND ^a	-
2-MIB	0	ND ^a	-	ND ^a	-
TCA	0	ND ^a	-	ND ^a	-
Geos	0	ND ^a	-	2.1	-
IPM	10	8.4	85	9.5	95
IBM	10	9.0	90	9.3	93.5
2-MIB	10	8.1	80	7.9	80
TCA	10	8.9	90	9.9	99.5
Geos	10	9.8	99	11.8	118
IPM	50	43.9	88	43.9	88
IBM	50	46.3	93	47.4	95
2-MIB	50	38.9	78	39	78
TCA	50	49.5	99	52.7	105
Geos	50	48.9	98	52.3	104

ND^a: not detected.

1.4. CONCLUSION

The method presented in this paper is simple. Given the automation of tasks by means of the auto-sampler, a large number of samples may be analyzed in series. Moreover, the Combi Pal allows standardization of the tasks and enhances reproducibility.

Many parameters of extraction were studied and optimized (temperature and time of extraction, volume headspace ratio: sample, NaCl mass, shaking). Other, non-optimized parameters (injector temperature, desorption time, choice of fibre) were chosen based on a rigorous analysis of the literature. The tandem MS/MS mode was also studied and optimized. This method allows proper linearity over a range from 1 to 100 ngL⁻¹ and provides detection limits at approximately below 1 ngL⁻¹ for IBM, IPM, TCA, 2-MIB and Geos. Good precision was obtained (1- 8%).

In summary, this method allows great sensitivity for the analysis of musty and earthy smelling odorant compounds found in drinking water and natural waters characterized by a complex matrix.

REFERENCES

Anselme, C., Mallevalle, J., Fiessinger, F. and Suffet. I.H. (1985). Correlation between sensory analyses and chromatographic profiles: comparison of two extraction methods. AWWA WQTC. Houston, Tx.

Bagheri, H. and Salemi. A. (2006). Headspace solvent microextraction as a simple and highly sensitive sample pretreatment technique for ultra trace determination of geosmin in aquatic media. *J. Sep. Sci.* **29**, 57-65.

Bao, M.-L., Barbieri, K., Burrini, D., Griffini, O. and Pantani F. (1997). Determination of trace levels of taste and odor compounds in water by microextraction and gas chromatography-ion-trap detection-mass spectrometry, *Water Res.* **31**, 1719-1727.

Belardi, R. P. and Pawliszyn, J. B. (1989). The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns, *Water Pollut. Res. J.Can.* **24**, 179-182.

Benanou, D., Acobas, F. and De. Roubin, M.R. (2003). Stir bar sorptive extraction : a new way to extract off-flavor compounds in the aquatic environment, Agilent publication number 5988-8900EN.

Bruchet, A. (1999). Solved and unsolved cases of taste and odor episodes in the files of Inspector Cluzeau, *Water Sci. Tech.* **40**, 15-21.

Jensen, S.E., Anders, C.L., Goatcher, L.J., Hrudey. S.E. (1994). Actinomycetes as a factor in odor problems affecting drinking water from the North Saskatchewan River, *Water Res.* **28**, 1393-1401.

Johnsen, P. B. and Lloyd, S. W. (1992). Influence of fat-content on uptake and depuration of the off-flavor 2-methylisoborneol by channel catfish (*Ictalurus Punctatus*), *J. Fish Aquat. Sci.* **49**, 2406-2411.

Krasner, S.W., Huang, C.J. and McGuire. M.J. (1983). A standard method for quantification of earthy-musty odorants in water, sediments, and algal cultures, *Water Sci. Tech.* **15**, 127-138.

Levallois, P., Grondin, J. and Gingras S. (1999). Evaluation of consumer attitudes on taste and tap water alternatives in Quebec. *Water Sci. Tech.* **40**, 135-139.

Lloyd, W., Lea, J.M., Zimba, P.V. and Grimm, C.C. (1998). Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures, *Water Res.* **32**, 2140-2146.

Mallevalle, J. and Suffet, I.H. (1987). Identification and treatment of tastes and odors in drinking water. AWWARF/Lyonnaise des Eaux. Denver, Co, 292pp.

McCallum, R., Pendleton, P., Schumann, R. and Trinh, M. U. (1998). Determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid-phase microextraction and gas chromatography-chemical ionisation/electron impact ionisation-ion-trap mass spectrometry, *Analyst* **123**, 255-260.

McGuire, M. J., Krasner, S.W., Hwang, C.J. and Izaguirre, G. (1981). Closed-loop stripping analysis as a tool for solving taste and odor problems, *J. Am. Water Works Assoc.* **73**, 530-537.

Nystrom, A., Grimwall, A., Krantz-Rulcker, C., Savenhed, R. and Akerstrand, K. (1992). Drinking-water off-flavor caused by 2,4,6-trichloroanisole. *Water Sci Tech.* **25**, 241-249.

Penton, Z. (2004). Determination of 2,4,6-Trichloroanisole in Wine with SPME and the 4000 GC/MS. Varian publication. Application note 74.

Persson, P. E. (1983). Off-flavours in aquatic ecosystems-an introduction, *Water Sci. Tech.* **15**(6/7), 1-11.

Shin, H.-S. and Ahn, H.-S. (2004). Simple, Rapid, and Sensitive Determination of Odorous Compounds in Water by GC-MS. *Chromatographia* **59**, 107-113.

Sung, Y.H., Li, T.Y. and Huang, S.D. (2005). Analysis of earthy and musty odors in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/ion trap mass spectrometry, *Talanta* **65**, 518-524.

Supelco. (1998). Solid phase microextraction of odors in drinking water, for analysis by GC/MS, Application Note **147**.

Varian GC-MS 2100 T User's Manual.

Watson, S. B., Brownlee, B., Satchwill T. and Hargesheimer E. E. (2000). Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace spme, *Water Res.* **34**, 2818-2828.

Zhang, Z. and Pawliszyn, J. (1995). Quantitative extraction using an internally cooled solid phase microextraction device. *Anal. Chem.* **67**, 34-43.

Zhang, L., Hu, R. and Yang, Z. (2005). Simultaneous picogram determination of « earthy-musty » odorous compounds in water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry coupled with initial cool programmable temperature vaporizer inlet, *Jour of Chromatography A* **1098**, 7-13.

Zhang, L., Hu, R. and Yang, Z. (2006). Routine analysis of off-flavor compounds in water at sub-part-per-trillion level by large-volume injection GC/MS with programmable temperature vaporizing inlet, *Water Res.* **40**, 699-709.

TRANSITION ENTRE LES CHAPITRES 1 ET 2

Le chapitre 1 expose le développement de la méthode permettant l'analyse des molécules odorantes : géosmine, 2-méthylisobornéol, 2-isobutyl-3-méthoxypyrazine, 2-isopropyl-3-méthoxypyrazine et le 2,4,6-trichloroanisole dans les eaux qui vont être étudiées par la suite. Ainsi, cette méthode permet d'analyser à des concentrations inférieures aux seuils olfactifs les molécules odorantes mentionnées précédemment et cela aussi bien dans des eaux brutes (resource) que dans des eaux en cours de traitement en usines et des eaux potables. Cette méthode et sa mise au point ont été indispensables pour le bon déroulement de la recherche exposée par la suite dans cette thèse. En effet, avant de pouvoir développer au chapitre 2 une méthodologie permettant de comprendre les causes de la présence de molécules odorantes dans les eaux d'alimentation (eaux brutes) des trois usines à l'étude, il était indispensable de pouvoir les quantifier à des seuils relativement bas. Cette méthode analytique a permis également le suivi routinier et spatio-temporel des concentrations en molécules odorantes présentes dans les sources, usines et réseaux d'eaux potables des villes de Lévis et Québec.

CHAPTER 2

INFLUENCE OF WATER QUALITY ON THE PRESENCE OF OFF-FLAVOUR COMPOUNDS (GEOSMIN AND 2-MIB) IN THE FEEDWATER OF THREE DRINKING WATER PLANTS IN THE REGION OF QUEBEC CITY

Résumé

La géosmine et le 2-méthylisobornéol sont des composés odorants produits par certains microorganismes (bactéries, protozoaires et champignons) dans l'eau et le sol. Ils causent de nombreuses nuisances, incluant la diminution par les consommateurs de la consommation des eaux potables produites par les municipalités. La relation entre ces composés odorants et 39 paramètres de qualité d'eau (chimiques, physiques et microbiologiques) pour trois différentes sources d'alimentation en eaux potables des villes de Quebec et Lévis (Canada) a été étudiée par analyse en composantes principales. L'objectif de cette étude a été de montrer que l'approche multidimensionnelle par analyse en composantes principales utilisant la matrice des composantes pouvait servir à différencier les processus à l'origine de l'occurrence de ces composés odorants de ceux qui ne le sont pas ou peu et ainsi d'extraire les variables les plus représentatives de ces processus. Notre étude montre que la présence de la géosmine peut être expliquée, dans le cas des eaux à l'étude, par un processus associé à l'eutrophisation des eaux et, dans une moindre mesure, à une origine allochtone. Cependant, la présence du 2-méthylisobornéol peut être reliée à deux processus ayant des origines différentes, mais d'importance égale: une origine hivernale—probablement allochtone—mettant en jeu des apports anthropiques et une origine bactérienne autochtone.

Mots clés: qualité des eaux; géosmine; 2-méthylisobornéol; analyse en composantes principales.

Abstract

Geosmin and 2-methylisoborneol are off-flavour compounds produced by certain microorganisms (bacteria, protozoan and fungi) in water and soil, and are the cause of many nuisances, including the decreased use of tap water by consumers. The relationship between these off-flavour compounds and 39 parameters of water quality (chemical, physical and microbiological) for three different water sources that supply drinking water to Quebec City and Lévis (Canada) was studied using principal component analysis. The objective of this study was to show that a multidimensional approach with principal component analysis using the component matrix serves to differentiate the processes involved in the appearance of the olfactory compounds from those not involved or little involved, and to extract the most representative data of these processes. Our study shows that the presence of geosmin can be explained, in the case of the water studied, by a process associated primarily with the eutrophication of water and, to a lesser degree, by an allochthonous origin. However, the presence of 2-methylisoborneol may be linked to two processes with different origins, but of equal importance: a winter origin—most likely allochthonous—involving anthropic contributions and an autochthonous bacterial origin.

Key words: water quality; geosmin; 2-methylisoborneol; principal component analysis;

MAIN ABBREVIATIONS

Geos: geosmin

2-MIB: 2-methylisoborneol

PCA: Principal Component Analysis

VOC: Volatile Organic Compound

OFC: Off-flavour compound

PC: Principal Component

KS: Kolmogorov-Smirnov

KMO: Kaiser-Meyer-Olkin

HS: Headspace

SPME: Solid-phase microextraction

GC: Gas chromatography

PDMS\ DVB\CAR: Polydimethylsiloxane\divinylbenzen\carboxene

2.1. INTRODUCTION

Increasing numbers of complaints have been lodged regarding taste and odour problems (Turgeon *et al.*, 2004). Concurrent with this phenomenon, users now regularly turn their backs on tap water in favour of other types of water such as bottled water (mineral water, treated water). The two main reasons for this gradual change in behaviour are health risks and organoleptic quality (Levallois *et al.*, 1999). According to Levallois *et al.* (1999), 71% of people in Quebec who reject tap water do so for organoleptic reasons and 29% for health reasons. Faced with this growing disinterest by the public and increasingly high costs falling upon the municipalities, it appears necessary for drinking water authorities to gain a better understanding of the phenomena causing these irritants. This requires better knowledge and preservation of the quality of water at the source. From this perspective, it is important to understand the origins and causes of these irritants in the water used to supply drinking water to cities. Scientific literature reports a large number of molecules that could account for taste and odour problems (Bruchet, 1999). The best known and most wide-spread are geosmin (Geos) and 2-methylisoborneol (2-MIB), which release an earthy, mouldy odour. These molecules are very well known because of their olfactory concentration thresholds which, based on various assessments, are around 5 ngL^{-1} (Suffet *et al.*, 1999). These molecules were identified in the sixties and have been the focus of many studies. Despite this substantial knowledge, geosmin and 2-MIB remain poorly understood throughout much of the water industry, and misconceptions impeding the prediction, treatment and control of these volatile organic compounds (VOCs) persist (Juttner and Watson, 2007). The studies conducted by Watson and Ridal (2004), Zaitlin and Watson (2006), and Juttner and Watson (2007) on Lake Ontario and the Saint-Lawrence River, among others, demonstrate the multiplicity of organisms and habitats that could foster the development of Geos and 2-MIB. Indeed, the production of Geos and 2-MIB may be due to the activity of benthic, pelagic and terrestrial micro-organisms (Juttner and Watson, 2007). These organisms are bacterial (actinomycetes and cyanobacteria) (Juttner and Watson, 2007), protozoan (Hayes *et al.*, 1991) and fungal (Larsen and Frisvad, 1995). The production of Geos and 2-MIB by these micro-organisms is still not very well understood. Nevertheless, environmental characteristics such as the presence of nutrients (Rashash *et al.*, 1995), brightness (Tsuchiya and Matsumoto, 1999), temperature (Dionigi and Ingram, 1994; Blévin *et al.*, 1995) and interactions between bacteria

(Aoyama *et al.*, 1995) have an impact on the production of these off-flavour compounds (OFC). A study conducted on Lake Kasumigaura in Japan (Sugiura *et al.*, 2004) clearly showed the role played by the concomitance of several parameters in the production of Geos and 2-MIB by phytoplankton. Concentrations of Geos and 2-MIB were modelled based on temperature (T), silica and chemical oxygen demand (COD) for 2-MIB, and based on phosphorous, COD and dissolved oxygen for Geos. Correlations were observed between Geos and chlorophyll-a (Rosen *et al.*, 1992; Bowmer *et al.*, 1992). Schrader and Blévin (2001) studied the impact of different micronutrients (Ca, Co, Cu, Fe, Mn, K and Zn) on the production of Geos; they showed that Zn, Fe and Cu had major effects on the biomass and the production of Geos. Thus, the literature shows that there are many causes underlying OFCs. The various mechanisms that lead to the appearance of OFCs undoubtedly depend on the general quality of the water, their level of human impact (anthropization), but also on the occupation of tributary basins and climatic conditions. The specificity of each environment and the processes that occur there will also serve to specify the relationships that link environmental parameters with OFCs.

One approach that is the focus of increasing interest and becoming popular in ecological and environmental modelling is component analysis, e.g., principal component analysis (PCA) (Barbieri *et al.*, 1999; Perkins and Underwood, 1999; Zimmerman and Canuel, 2001; Fink *et al.*, 2001; Chen and Mynett, 2003). Principal components analysis, widely used in aquatic environmental and ecological studies, offers an objective method for handling large sets of biotic and abiotic data and aid in reducing the complexity of multidimensional systems. PCA further allows the extraction of interpretable information to explain the physical-chemical parameters of a system (Barbieri *et al.*, 1999). However, most studies on off-flavour compounds in water are segmented, examining either microbiological aspects, mineral aspect or organic aspects, but no study to date has tried to assemble all parameters that can influence the occurrence of the OFC being followed (Geos and 2-MIB). Nevertheless, a study recently conducted by Peter *et al* (2008) on three lakes in Switzerland demonstrates the importance of the general quality of water in the case of OFCs. Through the use of simple and traditional measurement parameters in this study, it will be shown that the poorer the quality of the water, the more likely it is to produce Geos. However, this has not been shown for 2-MIB, with the general quality of water having no impact on its presence. Indeed, most of the studies cited in the literature were carried under laboratory controlled conditions and failed to demonstrate the links between certain water quality

parameters and the occurrence of off-flavour compounds as they are found in their natural environment. Laboratory studies that attempted to establish relationships between the presence of OFCs and certain organisms (e.g., actinomycetes) by culturing these organisms were faced with various problems. The environment and culture conditions do have an effect on the production (or non-production) of these molecules by micro-organisms, with some losing their ability to produce these molecules or, on the contrary, increasing their ability (Zaitlin and Watson, 2006). Hence, it would seem crucial to better determine the importance of physical-chemical parameters in the occurrence of off-flavour compounds.

Finally, it is important to add that few studies have been conducted over a long enough period with a sustainable sampling rate that would allow robust statistical processing of the data.

The objective of this study was to develop a method that would allow investigation of the origins and causes of the presence of Geos and 2-MIB in water used for drinking. This was done using PCA and through the study of three water sources of widely differing quality in the Quebec city region (Canada). The importance of microbiological, mineral, organic and tributary basin aspects in the presence of Geos and 2-MIB was investigated through a non-exclusive and systemic monitoring of many water quality parameters. We were able to identify, among the natural and man-made factors, those most involved in the presence of these OFCs for each of the water sources studied.

2.2. MATERIALS AND METHODS

2.2.1. STUDY AREA

Sampling points were chosen at three different water sources (one sampling point per source) that supply the municipalities of Quebec city and Lévis. They were chosen for the major differences in quality that existed between these three rivers and the type of land use within their watershed (Figure 2.1). Thus, the point called “Lévis” is located along the La Chaudière River in the Charny region, which is an urbanized and agricultural area. This river is known to have relatively poor quality water. The point called “Ste-Foy” is located to the west of Quebec city (Figure 2.1) along the Saint-Lawrence River, and is used to supply drinking water to Ste-Foy. The St. Lawrence River upstream from the sampling point chosen is affected by its many tributaries and a tributary basin inhabited by 50 million people. Lastly, the “Beauport” sampling point is located along the Montmorency River, in the eastern part of Quebec City (Figure 2.1), (Beauport neighbourhood). Water upstream of the sampling point is not very urbanized and relatively unaffected by any man-made impact. This river was considered as the reference water.

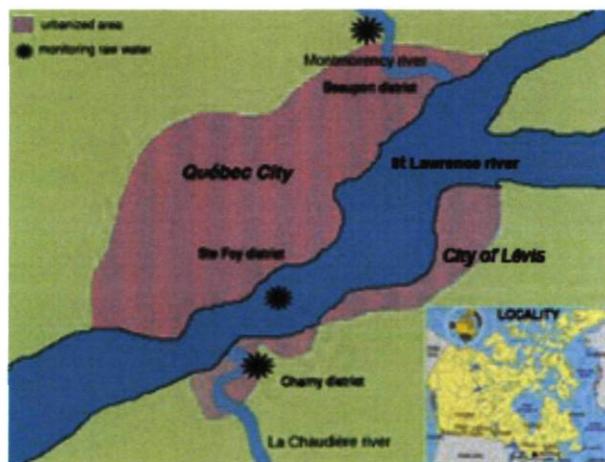


FIGURE 2. 1: QUEBEC CITY AREA (CANADA)

Major differences in water quality and the populations of the tributary basins make the Quebec City region especially interesting for the study and comparison of man-made impacts on the occurrence of off-flavour compounds in North America.

2.2.2 DATA

In this study, OFCs (Geos and 2-MIB), as well as the many physico-chemical and microbiological parameters, were measured over one year, from September 2007 to September 2008. The sampling campaigns and analyses were carried out at a rate of three samples per month (sampling of each of the raw waters sources during the first three weeks of every month). All analytical measurements are listed in table 2.1. The erratic aspect of the appearance of off-flavour compounds and the lack of data in Quebec made this sampling rate in the campaigns necessary. The choice of such a wide variety of measured parameters (physico-chemical, microbiological and algae) is justified in the data of the literature, which highlights many environmental factors, habitats and micro-organisms responsible for the presence of off-flavour compounds. In this context, we did not want to make a choice that would exclude certain variables from the onset.

TABLE 2. 1: WATER QUALITY PARAMETERS UNDER INVESTIGATION

Analytical parameters	Abbreviations	Unit
Water temperature	T	°C
pH	pH	-
Conductivity	Cond	μScm^{-1}
Dissolved oxygen	DO	mgL^{-1}
Redox potential	E	mV
Ammonia	NH ₄	mgL^{-1} de NH ₃
Color	Col	cu
Suspended solids	SS	mgL^{-1}
Turbidity	Turb	NTU
Alkalinity	Alk	mgL^{-1}
Hardness	Hard	mgL^{-1} CaCO ₃
UV Absorbency at 254 nm	UV	m^{-1}
Total Nitrogen	TN	mgL^{-1}
Organic Nitrogen	Norg	mgL^{-1}
Total Organic Carbon	TOC	mgL^{-1} C
Chlorophyll-a	Chl-a	μgL^{-1}
Phaeophytin-a	phaeo	μgL^{-1}
Atypical bacteria	AB	CFU 100 mL ⁻¹
Heterotrophic bacteria	HB	CFU mL ⁻¹
Fecal/total coliforms	FC/TC	CFU 100 mL ⁻¹
anions (chlorides, sulfates, nitrates)	Cl, SO ₄ , NO ₃	mgL^{-1}
Metals	Fe, Mn, Mg, Zn, Al, Cu, K, Na, Ca	mgL^{-1}
Off-flavours compounds	Geos; 2-MIB	ngL^{-1}
Sum of green Algae	SGA	Count mL ⁻¹
Sum of diatoms	SD	Count mL ⁻¹
Sum of cyanobacteria	SC	Count mL ⁻¹
rain	rain	mm

The operating conditions for analyzing off-flavour compounds are presented in table 2.2 and the limits for detection of these compounds are less than 1 ngL⁻¹ (Parinet *et al.*, in press). Diatoms, green algae and cyanobacteria were counted using a microscope.

TABLE 2. 2: PARAMETERS OF THE GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY FOR THE ANALYSIS OF GEOSMIN AND 2-METHYLISOBORNEOL

Instruments	Conditions
- Solid-phase microextraction (SPME): Combi PAL (CTC analytics, Zwingen, Switzerland)	- Volume vial/ volume liquid : 20 mL/ 15 mL
- GC-MS: 3900 (Varian, California, USA)	- Extraction time: 20 min
- Detector : 2100 T (Varian, California, USA)	- Extraction temperature: 60°C
- Column : DB-5 (30 m*0.25 i.d) (J&W Scientific, California, USA)	- Desorption time: 2 min
- Fiber SPME : Stable Flex 50/30 μm DVB/ CAR/PDMS (Supelco, Bellefonte, USA)	- Injector temperature: 260°C
	- Oven temperature: 60°C (2 min), 200°C (5°C*min ⁻¹)
	- Gas flow: He 1mL*min ⁻¹
	- Ionization voltage: 70 eV

HS-SPME, Headspace Solid-phase microextraction ; GC-MS, gas chromatography-mass spectrometry ; He, helium

2.2.3. STATISTICAL ANALYSIS

The consideration of a large number of variables and the comparative study of three different natural water sources obliged us to use multidimensional statistical data processing. Principal Component Analysis (PCA), which is the tool of choice for this type of study, was therefore selected.

The objective of PCA is to help differentiate between the different physical-chemical, biological or bacteriological processes involved in the appearance of off-flavour compounds in the water. PCA turns original variables (physical-chemical, biological and microbiological parameters) into new variables and principal components (PC), which are orthogonal and non-inter-correlated (Barbieri *et al.*, 1999; Shrestha and Kazama, 2007). The PCs are ordered in such a way that the first component represents the largest fraction of the total data variance. In order to evaluate the influence of each variable in the PCs, a varimax rotation is generally used to obtain rotator factor loadings that represent the contribution of each variable to each of the principal components obtained. The contribution of each variable to the construction of a component can be evaluated through the coefficient of correlation (r) between the variable and component. Together, these coefficients form the matrix of components. This matrix helps us to understand the various processes involved in re-establishing overall balances resulting from man-made disturbances.

All statistical processing of the data collected was carried out using SPSS[®] statistics software v. 17.

2.3. RESULTS AND DISCUSSION

Analytical data are summarized in table 2.3 listing average, maximum and minimum values, as well as standard deviations for each water source. Although a normal distribution of data is not required for the PCA, we carried out a Kolmogorov Smirnov (KS) test for each water source. This test showed that 70% of the data presents a normal distribution. This is the case for Geos (Lévis and Ste-Foy) and 2-MIB in the Lévis water source. After partitioning the overall database into two sub-bases defined by whether the sampling temperature was higher or lower than the median temperature ($T=10^{\circ}\text{C}$), it was observed that 92% of the data, including Geos and 2-MIB, satisfied KS for the cold period. Also, 89% of the data during the hot period, except in the case of 2-MIB for Beauport, satisfied KS. Therefore, as anticipated, the distribution for the OFCs and several other variables shows the effects of a seasonal factor.

TABLE 2. 3: PORTRAIT OF WATER QUALITY PARAMETERS FOR LÉVIS, STE-FOY AND BEAUPORT.

	T °C	pH	Cond µScm ⁻¹	DO mgL ⁻¹	NH4 mgL ⁻¹ NH ₃	E mV	Turb NTU	Color cu	UV m ⁻¹	TOC mgL ⁻¹ C	
Lévis	Mean (min-max)	10.6 (2.6-20.7)	7.2 (4.6- 8.2)	134 (54- 137)	8.76 (5.8- 14.3)	.08 (nd-.22)	311 (212-517)	6.8 (1.4-35.3)	192 (nd- 550)	32.55 (7.20-55.36)	7.59 (2.23-14.62)
	Std. Deviation	6.40	.94	53	2.23	.06	72	7.8	142	12.19	2.68
Ste-Foy	Mean (min-max)	10.5 (2.6- 20.5)	7.5 (6.8-8.1)	206 (79-266)	7.80 (5.1-12.7)	.05 (nd-.13)	349 (257-440)	7.7 (2.3-29.1)	150 (14-550)	17.30 (7.76-34)	4.61 (3.34- 6.18)
	Std. Deviation	5.64	.346	47	1.83	.03	54	5.7	107	6.57	.75
Beauport	Mean (min-max)	10.71 (2.6- 20.1)	6.9 (6.1-8.1)	48 (26-61)	7.20 (4.5-11.1)	.01 (nd-.04)	420 (320-500)	1.2 (2-4.9)	63 (nd-171)	16.08 (1.8-27.82)	4.12 (2.41- 7.15)
	Std Deviation	7.60	.40	8	1.70	.01	45	.95	41	6.23	1.24

	SUVA L(mgm) ⁻¹	TN mgL ⁻¹	Norg mgL ⁻¹	Chla µgL ⁻¹	Phaeo µgL ⁻¹	AB CFU 100 mL ⁻¹	HB CFU mL ⁻¹	TC CFU 100 mL ⁻¹	FC CFU 100 mL ⁻¹	
Lévis	Mean (min-max)	4.3 (2.6-6.6)	1.01 (.35- 3.87)	.09 (.30- 3.85)	114.7 (11.8-691.9)	82.5 (11.8- 372.6)	9785 (27-29000)	3623 (26-6000)	3116 (9-17000)	319 (2-900)
	Std. Deviation	.9	.82	.82	132.6	98.5	8410	7328	3596	266
Ste-Foy	Mean (min-max)	3.7 (1.8- 7.4)	.65 (nd- 2.840)	.60 (nd- 2.75)	80.3 (15.2-191.0)	49.9 (3.5-125.1)	10435 (550- 39000)	1373 (190-5000)	3320 (180- 17000)	135 (nd-480)
	Std. Deviation	1.2	.560	.544	41.6	28.0	10003	1091	3827	112
Beauport	Mean (min-max)	3.9 (.5- 5.2)	.35 (.135- 1.540)	.32 (0- 1.54)	34.1 (1.9- 117)	23.9 (.3- 77.1)	1894 (91-16000)	255 (9-2200)	594 (13-9400)	9 (nd-59)
	Std Deviation	.9	.260	.270	30.6	26.9	3435	452	1744	14

TABLE 2.3 (CONTINUATION): PORTRAIT OF WATER QUALITY PARAMETERS FOR LÉVIS, STE-FOY AND BEAUPORT.

	SC Count mL ⁻¹	SD Count mL ⁻¹	SGA Count mL ⁻¹	Ca mgL ⁻¹	Cu mgL ⁻¹	Hard mgL ⁻¹ CaCO ₃	Al mgL ⁻¹	Fe mgL ⁻¹	Mg mgL ⁻¹	K mgL ⁻¹
Lévis										
Mean.(min-max)	1 (nd-13)	466 (nd-2099)	10 (nd-54)	13.16 (6.02-20.70)	.02 (.01-.22)	43.94 (21.60-67.60)	2.72 (.07-45.70)	.42 (.10- 1.01)	2.50 (1.39-3.78)	1.23 (.60-2.58)
Std. Deviation	3.39	556.22	15.78	3.91	.04	12.08	8.98	.26	.63	.50
Ste-Foy										
Mean. (min-max)	1 (nd-1.3)	460 (nd-1229)	6 (nd-40)	23.05 (8.95-58)	.02 (nd- .12)	75.89 (32.2- 102)	.36 (.12- 1.14)	.40 (.13-1.14)	5.05 (2.02-7.35)	1.47 (.81- 2.05)
Std. Deviation	.2	309.63	8.30	8.28	.02	16.57	.25	.23	1.31	.33
Beauport										
Mean (min-max)	00 (nd-nd)	147 (nd-770)	1 (nd-13)	5.04 (3.43-6.23)	.002 (.002-.004)	16.32 (11.80-21.70)	.09 (.04-.15)	.33 (.18-.95)	.73 (.49-.88)	.28 (.21-.33)
Std. Deviation	00	159	3	.69	0.00	2.24	.04	.17	.09	.03

	Na mgL ⁻¹	Zn mgL ⁻¹	Alk mgL ⁻¹	SS mgL ⁻¹	Cl mgL ⁻¹	NO ₃ mgL ⁻¹	SO ₄ mgL ⁻¹	Rain mm	MIB ngL ⁻¹	Geos ngL ⁻¹
Lévis										
Mean (min-max)	6.63 (2.85-14.40)	.00 (nd-.02)	32.99 (5-63.60)	.017 (nd-.111)	7.89 (2.51-18.80)	.39 (nd-5.01)	10.62 (1.56-100.11)	19.97 (.00-63)	3.60 (nd-13.36)	3.75 (nd-13.74)
Std. Deviation	2.89	.00	15.99	.028	4.12	.97	18.44	16.17	4.11	3.36
Ste-Foy										
Mean.(min-max)	10.03 (4.19-13.10)	.003 (nd-.01)	59.08 (nd- 79.50)	.013 (nd- .074)	13.812 (4.15- 21.62)	.21 (nd- 1.75)	17.49 (4.44-98.69)	19.97 (.00- 63)	2.35 (nd-10.69)	1.68 (nd- 3.43)
Std. Deviation	2.11	.001	17.41	.016	4.997	.39	16.40	16.17	3.46	1.12
Beauport										
Mean.(min-max)	2.91 (2.15-4.78)	.003 (.003-.013)	14.43 (nd- 26.50)	.003 (nd- .043)	4.49 (nd-23.64)	.37 (nd-6.33)	3.87 (nd-29.51)	22.76 (1.10-103.60)	1.8 (nd- 16.8)	.6 (nd-3.1)
Std. Deviation	.61	.002	4.66	.008	4.34	1.28	6.37	22.81	3.7	.9

nd = not detected ; SUVA= specific UV absorbency (UV/COT)

2.3.1. STUDY OF AVERAGE VALUES OF A FEW WATER QUALITY PARAMETERS UNDER STUDY

The observation of average values for all parameters draws attention to the existence of major differences between the three water sources. However, these differences are more or less interpretable in terms of water quality. The intrinsic values of parameters first and foremost linked to man-made contributions, such as ammoniac nitrogen or those related to eutrophization processes like Chl-a or data on micro-pollutants (Geos and 2-MIB), provide only partial information on water quality.

The Lévis sampling point in the Charny region marked by the simultaneous presence of urbanized and agricultural areas, as well as industrial activities upstream from the water intake, has average chlorophyll-a, HB, NH₄ and TOC values (Table 2.3) that are higher than the other points of study. The immediate environment and probable effects of anthropization and eutrophization are potentially the underlying causes. This environment and these high values appear to have an impact on the occurrence of the molecules under study (Geos and 2-MIB) that also have comparatively higher average values than at the other study points.

The Ste-Foy sampling point has average values for chlorophyll-a, HB, NH₄ and TOC (Table 2.3) that fall between those measured for Lévis and at Beauport, which means that there is an average level of eutrophization comparable with the other two points. However, the mineral parameters (e.g., Cond, Ca, Na, Cl, SO₄) largely associated with the rocky substrate, but that may, to a certain extent, also be man-made (for example, the salt from salting the roads in the winter and spring) have average values (Table 2.3) in Ste-Foy. These observations are consistent with the environment of the Saint-Lawrence River that drains a basin with 50 million inhabitants and is affected favourably or unfavourably at its study site by the many tributaries and, in particular, by erosion. The average Geos and 2-MIB concentrations in Ste-Foy are lower than those in Lévis, but higher than those in Beauport, since the man-made impact is obvious.

The Beauport point on the Montmorency River is located in a region relatively protected from man-made impact, since it is not very built-up. Therefore, as can be seen in table 2.3, this environment has average values for most parameters linked to eutrophization (Chl-a, phaeo, SGA, SC) that are the lowest of the three water sources under study. This observation also applies to mineral parameters (Cond, Ca, Na, Cl, SO₄).

2.3.2. TIME TENDENCIES FOR OFF-FLAVOUR COMPOUNDS IN THE WATER SOURCES UNDER STUDY

The average values of off-flavour compounds (Figure 2.2) are around or above the olfactory thresholds proposed in the literature (Tondelier, 2009), and the values for Lévis are comparable to those observed in other eutrophic settings (Peter *et al.*, 2009). A drop in the 2-MIB and Geos concentrations is also observed, in decreasing order, in Lévis, Ste-Foy and Beauport. The average 2-MIB value is higher than that of Geos for Ste-Foy and Beauport. Cyanobacteria values were very low during the period of study. No cyanobacteria were counted in the Beauport waters (Table 2.3).

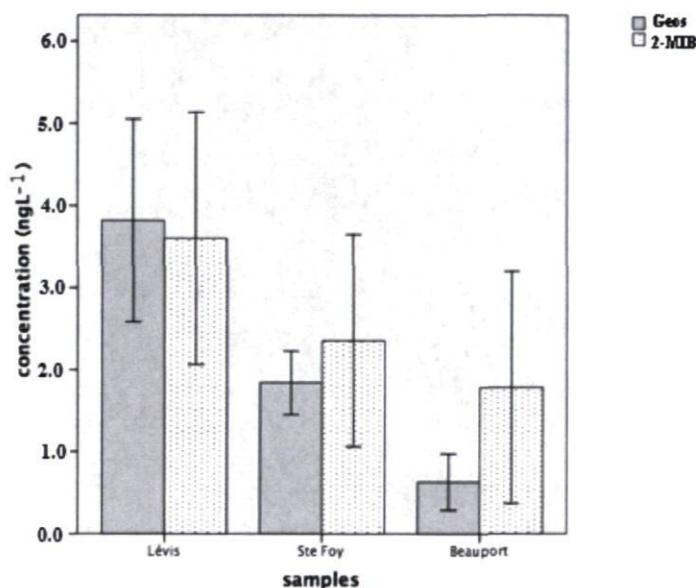


FIGURE 2. 2: MEAN VALUES OF THE OFC IN EACH SAMPLING POINT (BARS REPRESENT STANDARD DEVIATIONS)

In addition to this variability from source to source, major time variability also came into play. This is especially true for the parameters that are the most sensitive to climate change, in particular off-flavour compounds. Like average concentration values, the time variability of OFC concentrations (boxplots in Figure 2.3) shows a drop, starting with Lévis, followed by Ste-Foy and Beauport. For 2-MIB, the extreme points of Beauport are obtained paradoxically in winter, whereas this is not the case for Geos (Figure 2.4). This observation necessarily implies that the processes causing the appearance of these two types of molecules are different. The seasonal changes in Geos (Figure 2.4) seem logical when compared to the literature (Zaitilin and Watson, 2006) since the species responsible for producing off-flavour compounds include, among others,

bacteria (actinomycetes and cyanobacteria) (Bruchet, 1999). Their development in the environment is especially dependent on temperature.

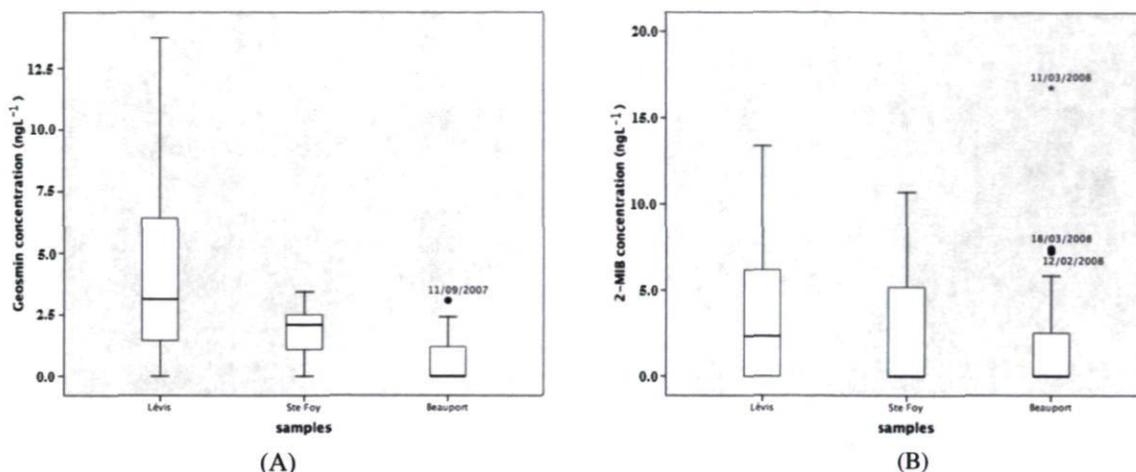


FIGURE 2. 3: BOXPLOTS FOR CONCENTRATIONS OF (A) GEOS AND (B) 2-MIB DURING THE STUDY

As for 2-MIB, its presence during winter is rather atypical (Figure 2.4). However, as Zaitlin and Watson (2006) mention, this winter presence may reside in the fact that actinomycetes and cyanobacteria are not the only organisms responsible for producing 2-MIB (Hayes *et al.*, 1991; Schulz *et al.*, 2004). However, these other organisms have scarcely been studied. Among them, certain fungi on the soil also produce Geos and 2-MIB (Borjesson *et al.*, 1993; Larsen and Frisvad, 1995). In our study, the very fact that only 2-MIB is present in winter and Geos concentration drops, appears to point to different causes than in the aforementioned studies. A study conducted in Alberta, Canada, where climatic conditions are fairly similar to ours (Kenefick *et al.*, 1995), shows the same tendencies in the Athabasca River. Since the Athabasca River is covered in ice for a large part of the year, the authors offer the explanation that the transport of organic micropollutants could, in these conditions, occur over long distances without any evaporation. In spite of an average non-negligible concentration of 2-MIB, the absence of cyanobacteria in the Beauport water source confirms that the presence of 2-MIB cannot be linked to cyanobacteria in this particular case (Table 2.3).

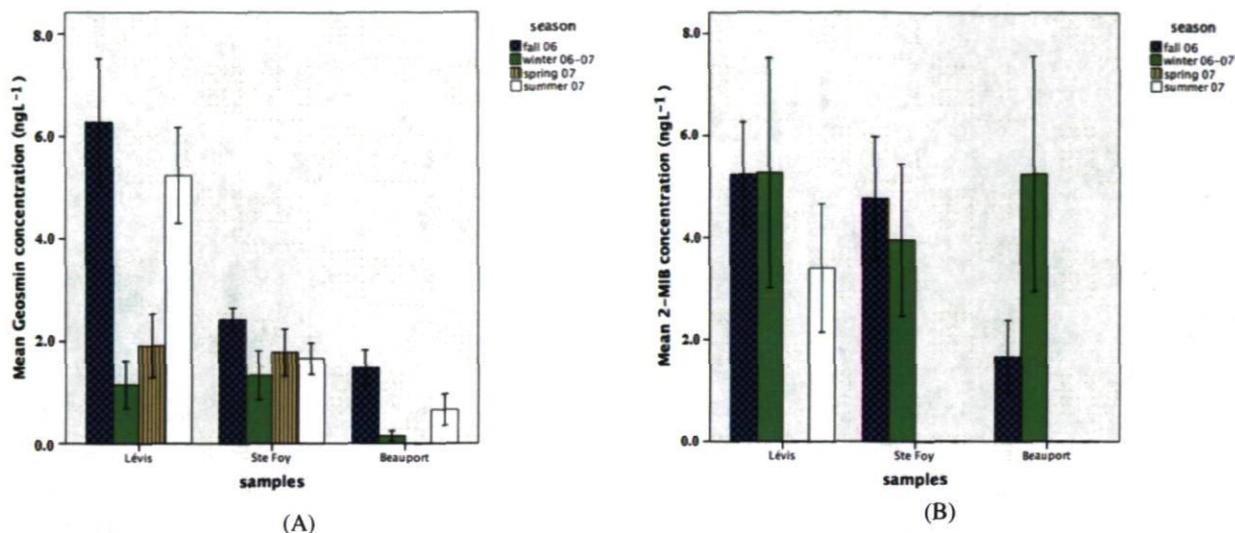


FIGURE 2. 4: SEASONAL EVOLUTION FOR CONCENTRATIONS OF (A) GEOSMIN AND (B) 2-MIB

As can be seen in the examples, the multiplicity of environment factors and organisms potentially responsible for producing OFCs, as well as the specificity of each environment, mean that one descriptive study of the analytical variables taken separately cannot suffice to explain the occurrence of OFCs. Therefore, it would be advisable to investigate how a multidimensional approach, based on all correlations between these variables, can provide a better explanation and justification for these findings.

2.3.3. IDENTIFICATION OF VARIABLES INVOLVED IN OFCS USING PCA

The objective of the PCA approach is to identify, in real environments, water quality characteristics that may be involved in the appearance of OFCs and to help better understand the origins of these molecules and their seasonal development.

In general, PCAs only produce graphic interpretation resulting from the extraction of the first two components. However, for most aquatic environments, the first four or five components provide other information on the physico-chemical, microbiological and even climatic processes that govern the environment for which the first two components cannot always sufficiently explain (Legendre and Legendre, 1998; Shirodkar *et al.*, 2009). This is particularly the case in studies of OFCs, micropollutants found in trace amounts in source waters, and for which the precise description requires an examination of components with a rank higher than two.

In this study, for each component to be represented by robust variables, a varimax rotation of different varifactors with factor loading was calculated using eigenvalues greater than 0.3. PCA was applied to normalized data, so that the covariance matrix coincides with the correlation matrix. To examine the suitability of these data for factor analysis, Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) and Bartlett's tests were performed. KMO is a measure of sampling adequacy that indicates the proportion of common variance that might be caused by underlying factors. High KMO values (close to 1) generally indicate that factor analysis may be useful, which is the case in this study: $KMO = 0.748$; if the KMO test value is less than 0.5, factor analysis will not be useful. Bartlett's test of sphericity indicates whether the correlation matrix is an identity matrix, indicating that variables are unrelated. A significance level less than 0.05 indicates that there are significant relationships among variables.

The PCA of the 39 water quality parameters and rotated component matrix (Table 2.4) obtained for the varimax factor analysis indicate that five factors explain 70% of the total variance. This value is significant given the large number of variables taken into account at the outset for the PCA.

TABLE 2. 4: COMPONENT'S MATRIX

	Component					%Variance	Component				
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
	(24.5%)	(17.2%)	(11.3%)	(7.5%)	(5.8%)		(24.5%)	(17.2%)	(11.3%)	(7.5%)	(5.8%)
Hard	.966					TOC		.419	.684	-.329	
Mg	.956					SC			.662		
Cond	.906			.316		SD		.424	.592		
Na	.893					Geosmin		.303	.548		
Ca	.891					Phaeo			.505		-.310
Alk	.890					2-MIB			.404		.404
K	.860		.356			rain		.304	.394		
Cl	.821					TN			.346		
AB	.492		.328			Al				.908	
TC	.406	.390				Cu				.863	
E	-.349					Zn				.788	
Turb		.829				SS		.614		.645	
Fe		.824				pH	.516			-.621	
Color		.760		.384		SO ₄	.412			.614	
Suva		.758				T					-.831
Mn		.712	.449			DO					.727
UV		.685	.529			NH ₄		.546	.329		.557
HB			.863			FC		.323			.542
Chl-a			.840			NO ₃					.503
						SGA			.336		-.350

The interpretation of the processes described for each component can be carried out based on the variables used in their construction:

- Component 1, built upon the mineral variables (Hard, Mg, Cond, Na, Ca, Alk, K, Cl, (strong positive loadings), pH (moderate positive loadings), and E (weak negative loading), as well as SO₄, basically presents an origin associated with the substrate in the tributary basin. This component can, to a lesser extent, represent mineral contributions of man-made origin, in particular salt, since roads are salted in the winter and spring. This man-made participation could be justified by the presence of AB and TC in this component, whose origin is primarily man-made. In short, this component represents primarily mineral contributions as well as a slight man-made mineral and bacterial contribution. It is not directly involved in the mechanisms responsible for the presence of OFCs.

- Component 2 is based on the following variables: Turb, Fe, Color, SUVA, Mn, UV, SS (strong positive loadings) and NH₄, SD, TOC, (moderate positive loadings) TC, Geos, FC and rain (weak positive loadings). This component is part of the allochthon contributions of organic matter (humic acids) that play a role in SUVA and colour as well as the particulate contribution (TOC, SS), with which a proportion of the coliforms from tributary basins (TC, FC) are associated. Fe and Mn are probably complexed to this MO. All these factors contribute to the colouring and turbidity of the water sources. Geos, despite low participation in the construction of this component, will thus have a partial allochthonous origin.

- Component 3 comprised of the variables HB, Chl-a, TOC, (strong positive loadings) SC, SD, Geos, UV, phaeo (moderate positive loadings), Mn, 2-MIB, rain, TN, K, SGA, NH₄, and AB, (weak positive loadings), is a component associated with certain micro-organisms (HB, AB) of the eutrophization process (Chl-a, , SD, phaeo, SC and SGA) and production that is probably mainly autochthonous in terms of organic materials (TOC, UV) related to these eutrophization processes. The contribution of Geos and 2-MIB to this component involves an autochthonous algae and bacterial origin of these molecules.

- Component 4, where we noted the presence of metal, such as Al, Cu, Zn, SS and SO₄ (strong positive loadings) as well as pH (strong negative loading), colour, Cond, (weak positive loadings) and TOC (weak negative loadings), may explain the influence of pH in the environment on the release of these metals by the sediments. The presence of SS in this component may also help justify this hypothesis. This component, inversely correlated to TOC, does not seem to be involved in the appearance of OFCs.

- Component 5, made of DO, NH₄, FC, and NO₃ (strong at moderate positive loadings), T (strong negative loadings), as well as 2-MIB (weak positive loadings), SGA, phaeo, (weak negative loadings), may explain the winter appearance of 2-MIB without water eutrophization (negative correlations of SGA and phaeo). This presence of 2-MIB, probably associated with man-made agricultural activities in the regions of Lévis and Ste-Foy (FC and NO₃) and/or domestic waste (FC and NH₄), reasonably justifies allochthonous involvement in the origin of this molecule.

2.3.4. DISCUSSION OF OBSERVATIONS BASED ON PCA

Our study using PCA of the links that may exist between the parameters for measuring water quality and the occurrence of OFCs confirms statistically several observations already proposed in the literature, but also invalidates some of them. The use of Pearson coefficients of correlation (r) between variables will substantiate the observations based on the matrix of components.

TABLE 2. 5: CORRELATION COEFFICIENTS OF DIFFERENT PARAMETERS WITH GEOSMIN AND 2-METHYLIOBORNEOL

		Fe	Mn	K	Ca	Na	Mg	Cu	Zn	Turb	Col	Chl-a	phaeo	HB	TC	SC	NO ₃
Geos	r-Pearson	.245*	.413**	.602**	.228*	.211*	.250*	.106	.122	.312**	.324**	.477**	.702**	.453**	.330**	.098	-.121
	Sig.	.021	.000	.000	.032	.05	.018	.321	.253	.003	.002	.000	.000	.000	.002	.362	.258
2-MIB	r-Pearson	-.159	-.031	.287**	.249*	.182	.192	-.073	-.026	-.103	-.115	.130	.214*	.239*	.114	.117	.250*
	Sig.	.136	.770	.006	.019	.088	.071	.498	.809	.337	.281	.226	.044	.024	.289	.273	.018

* significant correlation (<0.05). ** very significant correlation (<0.001).

First of all, we noted the small role played by minerals and metals, with the exception of Fe, Mn and K, on the occurrence of Geos and K for 2-MIB. Thus, Fe and Mn have strong positive loadings with Component 2, which is a component that partly represents Geos and potassium, which has a weak positive loading with Component 3. Component 3 represents a proportion of Geos and 2-MIB, as can be seen in Table 2.5. These observations are confirmed by the values of Pearson's coefficients of correlation presented in table 2.5, although for iron, the correlation is only just statistically significant ($P < 0.05$). Indeed, minerals and metals are, for the most part, well represented by components (1 and 4) that do not involve OFCs. OFCs are well represented by components 2, 3 and 5. Table 2.5 confirms the highly significant role ($P < 0.001$) of K and the probably moderate role of Mn on the occurrence of OFCs and the lesser role of other minerals and metals. These general observations on the lesser role of minerals and metals, however, partially contradict a study by Schrader and Blévin (2001), who observed that at a concentration of 3 μM , Ca could cause a drop in Geos production by the actinomycete *Streptomyces halstedii*. Although our water sources clearly have higher average concentrations of between 5 and 23 mgL^{-1} (equivalent to 125 and 575 μM) of Ca (Table 2.3), we did not observe this. The correlations between OFCs and Ca are positive, but with average significance ($P < 0.05$)

(Table 2.5), and can account for the strong correlation between Ca and K ($r=0.887$, $P<0.000$). The lack of an inverse correlation between the presence of Ca and concentrations of Geos and 2-MIB in our study may, of course, be related to the absence of this actinomycete.

Average sodium concentrations in our three water sources are between 3 and 10 mgL^{-1} (Table 2.3). The statistical study did not allow the establishment of a very significant link between Na and concentrations of OFC; only a relatively significant link ($P<0.05$) was shown between Na and Geos (Table 2.5). However, this weak link between Na and Geos may be explained by an indirect correlation, since potassium and sodium were very significantly correlated ($P<0.001$) with an r equal to 0.739. Here, only potassium and manganese seem to have a very significant impact on the presence of OFCs, which is partially in accordance with Schrader and Blévin (2001), who show a weak effect of the concentrations of potassium on the production of Geos by actinomycetes, but with no significant effect for Mn.

Magnesium, copper and zinc also do not seem to play a very significant role in the presence of OFC in the water sources under study, (Table 2.5), with respective average concentrations found in the water sources of between 2.5 and 5 mgL^{-1} for Mg, around 0.02 mgL^{-1} for Cu and 0.003 mgL^{-1} for Zn (Table 2.3). This observation is partly confirmed in a study by Dionigi *et al.* (1996) showing that when *Streptomyces tendae* bacteria and *Penicillium expansum* fungus are exposed to concentrations of 5 mgL^{-1} of Mn, Mg, Fe, Cu and Zn, there is no significant effect on the production of these off-flavour compounds, except for copper which, it would seem, has a tendency to stimulate the production of Geos in the two organisms and iron uniquely in *Streptomyces tendae*. As for copper, this link was not seen in the investigated sources; this may be due to the very low concentrations of Cu found in the waters under study (Tables 2.3, 2.5). Regarding iron, this metal seems to have an effect on the presence of Geos, but this effect is moderately significant (Table 2.5).

Allochthonous contributions and parameters related to transparency, as well as the role of coliforms, were identified as being involved in the presence of Geos as confirmed by the simultaneous presence in Component 2 of the following parameters: Turb, Fe, Color, SUVA, Mn, UV, SS, NH_4 , SD, TOC, TC, Geos, FC and rain. However, since Geos is weakly correlated to this component, as shown in table 2.1, this means that these processes play a minor role in the presence of Geos in our water sources. Nevertheless, this observation is rather surprising, since

the importance of transparency of water sources is often emphasized in studies on off-flavour compounds and, more specifically, on their production by cyanobacteria, since transparency is required for photosynthesis (Mau *et al.*, 2004; Dzialowski *et al.*, 2009). Transparency is measured using the Secchi-Disk and by turbidity and colour.

However, Dzialowski *et al.* (2009) also notice that turbidity is positively correlated with Geos in several Geos models (Mau *et al.*, 2004; Christensen *et al.*, 2006), whereas the Geos would tend to increase in more transparent water according to Dzialowski *et al.* (2009). Yet this observation seems to be debatable, since turbidity is often correlated in eutrophic environments to chlorophyll-a. In the water sources studied, we obtained very significant Pearson coefficients between turbidity and chlorophyll-a ($r=0.293$, $P<0.001$). We also observed strong correlations between turbidity, colour and Geos in the three water sources studied (Table 2.5). Additional studies would thus be necessary to better understand the relationships between Geos, turbidity and transparency (Secchi-Disk).

Regarding the importance of organic matter in the occurrence of Geos, Zaitlin and Watson (2006) and Schrader and Blévis (2001) show that carbon sources could be used as actinomycete substrates. Moreover, the presence of suspended matter (SS) and micro-organisms of fecal origin (FC and TC) are often associated, as Watson and Ridal (2004), and Zaitlin and Watson (2006) indicate, with the presence of epilithic biofilms that lead to the production of OFCs. Actinomycetes, on the other hand, are often associated with the presence of fecal matter. All these data from the literature, as well as the relationships with the parameters present in Component 2, allow us to formulate a hypothesis for our water sources, in particular for the one in Lévis, regarding a partial allochthonous origin of Geos.

Eutrophization and bacteriology, represented in Component 3, probably exist because of the quality of the representation of Geos and 2-MIB, the major causes underlying their presence in the water sources under study. More specifically, the chlorophyll-a and algae (diatoms, green algae and cyanobacteria) parameters, very often mentioned in the literature regarding their involvement in the occurrence of odorous events, are found in this component. Cyanobacteria are often named as being the organisms responsible for the occurrence of Geos and 2-MIB; nevertheless, we did not see any relation in our water sources between the number of cyanobacteria and OFCs, given that the correlations were not significant between OFC and SC

(Table 2.5). This observation is supported by the studies of Dzialowski *et al.* (2009) that find no link between the number of cyanobacteria and OFCs, but this contradicts Juttner and Watson (2007), who show this link. A lot remains to be done in order to understand the role of cyanobacteria and improve the protocols so that they can be measured adequately in a way that is representative of the environment. For the other types of algae (diatoms and green algae), certain studies highlight the sometimes ambiguous or complex links existing with cyanobacteria within phytoplankton (Sugiura *et al.*, 2004), as well as with actinomycetes (Zaitlin and Watson, 2006), which are heterotrophic bacteria. Therefore, this justifies the presence of HB in this component, although the HB parameter is a rather general indicator of bacterial development in the water sources. Thus, it is not surprising to see that the OFCs studied are very closely linked, as confirmed by the loadings with the phenomena of eutrophization and algae (Table 2.4). However, the phaeophytin parameter, which is not often used in the literature and translates the proportion of damaged chlorophyll cells, seems to be a good indicator of the presence of off-flavour compounds in the environment, as confirmed by its loading (Table 2.4). This observation seems logical, since, during the lysis of the cells of cyanobacteria or actinomycetes, there is a release into the OFC environment. To these observations we must add that the phaeophytin parameter can favourably replace the parameter of chlorophyll-a, since chlorophyll-a is not always, based on the studies conducted, a good indicator of the presence of off-flavour compounds, as indicated by Dzialowski *et al.* (2009). This observation, however, has not been proven completely true in this study, since the Pearson coefficients between Geos and the parameters of chlorophyll-a and phaeophytin are very significant ($P < 0.001$), as shown in table 2.5. They are moderately significant ($P < 0.05$) between 2-MIB and phaeophytin (Table 2.5). Moreover, in order to establish the proportion of OFCs present in the micro-organisms and potentially available versus those already released into the environment, it would have been interesting to be able to separately quantify the dissolved fraction and the particulate fraction of Geos and 2-MIB. This was not done because of the relatively low contents found in our water sources.

The presence of 2-MIB on the last component and its association with man-made agricultural processes (a strong presence of pig and poultry stalls) in the regions of Lévis and Ste-Foy (FC and NO_3), and/or with domestic waste (FC and NH_4), justifies relatively well the allochthonous proportion in the origin of this molecule. Indeed, 2-MIB seems to be the result of soil leaching. Its association with fecal matter may be explained by observations made by Zaitlin

and Watson (2006) regarding the links between actinomycetes and fecal matter. This hypothesis is corroborated by the fact that, according to Watson and Ridal, 2004, biofilm (fecal matter forms aggregates) is an ideal breeding ground for the accumulation of off-flavour compounds. Moreover, man-induced emissions are often synonymous with the enrichment of water with nutrients (nitrates and phosphates) promoting algal and bacterial development, in particular cyanobacteria blooms. However, this last hypothesis is debatable, since Geos concentrations are not correlated to nitrates (Table 2.5). As well, the links between nutrients and off-flavour compounds are still not well understood. Indeed, Dzialowski *et al.* (2009) show that nutrients are not good predictors of Geos concentrations and that the highest concentrations of nutrients correspond instead to places where Geos content is the lowest. We must add that 2-MIB is present in the winter, and this is rather atypical given the very low temperatures at this time of year; nevertheless, blooms of cyanobacteria, as well as the emission of OFC, were identified during the same periods and in similar environments (Watson *et al.*, 2008). Concurrent with this observation, the water quality during the winter does not seem, a priori, to have any impact on the occurrence of 2-MIB, as can be seen in figure 2.4. Indeed, the presence of 2-MIB in the winter in the three water sources under study, and in relatively identical concentrations, would lead us to believe that there is no link between the quality of water from the different sources (Lévis, Ste-Foy and Beauport) and the occurrence of this molecule. However, it is reasonable to consider that winters in Quebec have the effect of uniformizing water quality (ice cover, reduced biological activity and water dilution) and that it is thus more difficult during the winter to compare the effects of the quality of water and tributary basins regarding OFCs. We must also say that, when more blatant differences reappear, as in the summer of 2007 and the fall of 2006, the average concentrations of 2-MIB are greater in Lévis than in Ste-Foy and Beauport, with the quality of the water sources once again having an impact on the occurrence of 2-MIB. Regarding the causes for the presence of 2-MIB, they are due to the leaching in the surrounding soil, as suggested by the presence of nitrates, ammonia and fecal coliforms on this component. This hypothesis is in part corroborated by the literature, since the actinomycetes and cyanobacteria have a strong terrestrial origin (Juttner and Watson, 2007).

2.4. CONCLUSION

- The statistical study using PCA of the three sources of water of varying qualities served to demonstrate the various roles of allochthonous and autochthonous processes in the occurrence of Geos and 2-MIB, thus resulting in a better understanding of phenomena causing the presence of these molecules in the water sources being studied. This further allowed selection, among the many variables cited in the literature, of those considered important for monitoring the off-flavour compounds in our water sources, which in turn will allow better choices to be made among the variables to introduce in a prediction model for concentrations of off-flavour compounds.
- It was shown in the water sources under study that water of lesser quality would have more Geos and 2-MIB than water with better quality. This observation is not valid for the winter presence of 2-MIB, since 2-MIB was present in the same proportions in the three water sources during the winter.
- The importance of iron, manganese and potassium in the occurrence of Geos and 2-MIB was statistically apparent under real conditions.
- Most of the metals and minerals studied (Ca, Na, Cu, Zn, Mg), based on the low concentrations found in our water sources, did not have any significant effect on the occurrence of Geos and 2-MIB. However, it seemed necessary to confirm this observation in the actual environments in which these metals are present in higher concentrations.
- The leaching of soil and the contributions of fecal matter seem to be major factors in the occurrence of Geos in the water sources under study.
- It has been confirmed that the eutrophization of water is indeed a major process in the occurrence of off-flavour compounds under study. However, the relevance of the chlorophyll-a parameter remains to be clarified for the monitoring of odorous episodes. It is probable that its association with another parameter such as phaeophytin or other could be relevant.
- It appears necessary to clarify the importance of the transparency of the water sources and the links that exist with cyanobacteria and off-flavour compounds.

- In future studies it would be a good idea to better characterize the dissolved and particulate organic matter before and after extraction. Having 3D fluorescence data would be especially useful (C and T fluorophores) to show the fluorophores associated with the biodegradation of this MO and to see whether there is a link with OFCs. As well, certain biopolymers from the study using GC-MS pyrolysis of solid MO fractions could also be linked to OFCs.
- Interactions between diatoms, green algae and cyanobacteria must be clarified, probably through a statistical study.
- Regarding off-flavour compounds, it appears important to split them up (dissolved/particulate) in order to evaluate the impact of the water quality change on the release of molecules by micro-organisms.
- The same type of study may be conducted in these and other sources, but with a more advanced identification of species and strains of bacteria.

REFERENCES

- Aoyama, K., Kawamura, N., Saitoh, M., Magara, Y. and Ishibashi, Y. (1995). Interactions between bacteria free *Anabaena macrospora* clone and bacteria isolated from unialgal culture. *Water Sci. Technol.* **31**(11), 121-126.
- Barbieri, P., Anderson, C. A., Massart, D. L., Predonzani, S., Adami, G., Reisenhofer, E. (1999). Modelling bio-geochemical interactions in the surface waters of the gulf of trieste by three-way principal component analysis. *Anal. Chim. Acta* **398**, 227-235.
- Blévins, W. T., Schrader, K. K., Saadoun, I. (1995). Comparative physiology of geosmin production by *Streptomyces Halstedii* and *Anabaena* sp. *Water Sci. Technol.* **31**(11), 127-133.
- Borjesson, T. S., Stollman, U.M., Schnurer, J.L. (1993). Off-odorous compounds produced by molds on oatmeal agar : identification and relation to other growth characteristics. *J. Agr. Food. Chem.* **41**(11), 2104-2111.
- Bowmer, K.H., Padovan, A., Oliver, R.L., Korth, W. and Ganf, G.G. (1992). Physiology of geosmin production by *Anabaena circinalis* Isolated From the Murrumbidgee River, Australia. *Water Sci. Technol.* **25**(2), 259-267.
- Bruchet, A. (1999). Solved and unsolved cases of taste and odor episodes in the files of inspector Cluzeau. *Water Sci. Technol.* **40**(6), 15-21.
- Shrestha, S. and Kazama, F. (2007). Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. *Envi. Model. & Soft.* **22**, 464-475.
- Chen, Q. and Mynett, A. E. (2003). Integration of data mining techniques and heuristic knowledge in fuzzy logic modelling of eutrophication in Taihu Lake. *Ecol. Modell.* **162**, 55-67.
- Christensen, V.G., Graham, J.L., Milligan, C.R., Pope, L.M., Zeigler, A.C. (2006). Water Quality and Relation to Taste-and-Odor Compounds in the North Fork Ninescah River and Cheney Reservoir, South-central Kansas, 1997-2003. United States Geological Survey Scientific Investigation Report 2006-5095.

Dionigi, C.P. and Ingram, D.A. (1994). Effects of temperature and oxygen concentration on geosmin production by *Streptomyces tendae* and *Penicillium expansum*. *J. Agric Food Chem.* **42**, 143 - 145.

Dionigi, C.P., Ahten, T.S., Wartelle, L.H. (1996). Effect of several metals on spore, biomass, and geosmin production by *Streptomyces tendae* and *Penicillium expansum*. *J. Industrial Microbiology* **17**(2), 84-88.

Dzialowski, A.R., Smith, V.H., Huggins, D.G., deNoyelles, F., Lim, N-C., Baker, D.S., Beury, J.H. (2009). Development of predictive models for geosmin-related taste and odor in Kansas, USA, drinking water reservoirs. *Water Res.* **43**(11), 2829-2840.

Flink, P., Lindell, T., Ostlund, C. (2001). Statistical analysis of hyper-spectral data from Swedish lakes. *Sci. Total Envi.* **268**, 155-169.

Hayes, S. J., Hayes, K. P., Robinson, B. S. (1991). Geosmin as an odorous metabolite in cultures of the free-living amoeba *Vanella* species (*Gymnoamoebia*, *Vanellidae*). *J. Protozool.* **38**(1), 44-47.

Juttner, F. and Watson, S.B. (2007). Biochemical and ecological control of geosmin and 2-methylisoborneol in source waters. *Applied and Environmental Microbiology* **73**(14), 4395-4406.

Kenefick, S. L., Brownlee, B. G., Perley, T. R. and Hrudehy, S. E. (1995). A chemical and sensory study of odour compounds in the Athabasca River, Alberta, Canada. *Water Sci. Technol.* **31**(11), 15-22.

Larsen, T. O. and Frisvad, J. C. (1995). Characterization of volatile metabolites from 47 *Penicillium* taxa. *Mycol. Research.* **99**(10), 1153-1166.

Legendre, P. and Legendre, L. (1998). *Numerical Ecology*. 2nd English edition, Elsevier Sciences, BV, Amsterdam.

Levallois, P., Grondin, J., Gingras, S. (1999). Evaluation of consumer attitudes on taste and tap water alternatives in québec *Water Sci. Technol.* **40**(6), 135-139.

Mau, D.P., Ziegler, A.C., Porter, S.D., Pope, L.M. (2004). Surface-water-quality Conditions and Relation to Taste-and-Odor Occurrences in the Lake Olathe Watershed, Northeast Kansas, 2000-02. United States Geological Survey Scientific Investigation Report 2004-5047.

Parinet, J., Serodes, J.B., Rodriguez, M. J. (in press). Automated analysis of geosmin, 2-methylisoborneol, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 2-isobutyl-3-methoxypyrazine and 2, 4, 6 trichloroanisole in water by SPME-GC-ITDMS/MS. *Int. J. Environmental Analytical Chemistry* .

Perkins, R. G., Underwood, G. J. C. (1999). Gradients of chlorophyll-a and water chemistry along an eutrophic reservoir with determination of the limiting nutrient by in situ nutrient addition. *Water Res.* **34**(3), 713-724.

Peter, A., Köster, O., Schildknecht, A. and von Gunten, U. (2009). Occurrence of dissolved and particle-bound taste and odor compounds in Swiss lake waters. *Water Res.* **43**(8), 2191-2200.

Rashash, D.M.C., Hoehn, R.C., Dietrich, A.M., Grizzard, T.J., Parker, B.C. (1996). Identification and Control of Odorous Algal Metabolites. AWWA Research Foundation, Denver, CO.

Rosen, B.H., MacLeod, B.W. and Simpson, M.R. (1992). Accumulation and Release of geosmin During the Growth Phases of *Anabaena circinalis* (Kutz.) Rabenhorst. *Water Sci. Technol.* **25**(2), 185-190.

Schrader, K. K. and Blévin, W. T. (2001). Effect of carbon source, phosphorous concentration, and several micronutrients on biomass and geosmin production by *Streptomyces halstedii*. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **26**(4), 241-247.

Schulz, S., Fuhlendorff, J., Reichenbach, H. (2004). Identification and synthesis of volatil released by the myxobacterium *Chondromyces crocatus*. *Tetrahedron* **60**(17), 3863-3872.

Shirodkar, P.V., Mesquita, A., Pradhan, U.K., Verlekar, X.N., Babu, M.T., Vethamony, P. (2009). Factors controlling physico-chemical characteristics in the coastal waters off Mangalore—A multivariate approach. *Environmental Res.* **109**(3), 245-257.

Sugiura, N., Utsumi, M., Wei, B., Iwani, N., Okano, K., Kawauchi, Y. and Maekawa, T. (2004). Assessment for the complicated occurrence of nuisance odours from phytoplankton and environmental factors in a eutrophic lake. *J. Lakes and Reservoirs : Research and Management* **9**, 195-201.

Suffet, I.H., Khiari, D., Bruchet, A. (1999). The drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol. *Water Sci. Technol.* **40**(6), 1-13.

Tondelier, C., Thouvenot, T., Genin, A., Benanou, D. (2009). On-tap passive enrichment, a new way to investigate off-flavor episodes in drinking water. *J. Chromatogr. A* **1216**(14), 2854-2859.

Tsuchiya, Y. and Matsumoto, A. (1999). Characterization of *Oscillatoria f. granulata* producing 2-methylisoborneol and geosmin. *Water Sci. Technol.* **40**(6), 245-250.

Turgeon, S., Rodriguez, M.J., Thériault, M., Levallois, P. (2004). Perception of drinking water in the Quebec City region (Canada): the influence of water quality and consumer location in the distribution system. *J. Environmental Management* **70**(4), 363-373.

Watson, S. B. and Ridal, J. (2004). Periphyton: a primary source of widespread and severe taste and odour. *Water Sci. Technol.* **49**(9), 33-39.

Watson, S.B., Satchwill, T., Dixon, E., Mccaule, E. (2008). Under-ice blooms and source-water odour in a nutrient-poor reservoir: biological, ecological and applied perspectives. *Freshwater biology* **46**(11), 1553-1567.

Zaitlin, B. and Watson, S.B. (2006). Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: Myths, tenets and truths. *Water Res.* **40**(9), 1741-1753.

Zimmerman, A. R. and Canuel, E. A. (2001). Bulk organic matter and lipid biomarker composition of Chesapeake Bay surficial sediments as indicators of environmental processes. *Estuarine Coastal Shelf Science* **53**, 319-341.

TRANSITION ENTRE LES CHAPITRES 2 ET 3

Le chapitre 2 expose une méthode utilisant l'analyse en composantes principales permettant de révéler les processus qui sont à l'origine de l'occurrence des molécules odorantes (géosmine et 2-méthylisobornéol) dans les trois eaux brutes à l'étude. Cette méthode novatrice a permis par ailleurs de cerner parmi un large panel de variables initiales (37 variables), les variables explicatives les plus représentatives des processus impliqués dans l'occurrence de ces molécules odorantes et ainsi de réduire le nombre de variables à prendre en considération pour le développement de modèles de prédiction des concentrations en molécules odorantes. Ainsi, cette sélection de variables sera par la suite la plus adéquate et la plus performante pour l'élaboration de modèles permettant la modélisation des concentrations en géosmine. Diverses modélisations linéaires et non-linéaires des concentrations de géosmine sont présentées au chapitre 3.

CHAPITRE 3

MODÉLISATION DES CONCENTRATIONS DE GÉOSMINE DANS TROIS SOURCES D'EAUX POTABLES DE LA RÉGION DE QUÉBEC

Résumé

La présence de composés odorants tels que la géosmine, fréquemment rencontrée dans les ressources d'eaux potables, réduit de manière importante la qualité organoleptique des eaux distribuées et détourne le consommateur de leur utilisation. Afin d'adapter les traitements de potabilisation en vue de leur élimination, il est nécessaire de pouvoir identifier rapidement cette molécule. L'analyse routinière pourrait sembler être une solution mais les coûts et les délais d'obtention des résultats d'analyse sont souvent importants et constituent donc un handicap sérieux. Le développement d'outils d'aide à la décision tels les modèles de prévision semble être une solution économique et rapide de remplacement des méthodes analytiques. Parmi ces outils, la régression linéaire multiple et la régression en composantes principales sont des outils simples à mettre en œuvre. Cependant certains inconvénients (multicolinéarité ou non linéarité des processus) leur valent d'être de plus en plus remplacés par des modèles de type réseaux de neurones artificiels tels le perceptron multicouche. Dans cette étude, nous avons comparé, suivant différents scénarios, les performances de ces deux outils pour la modélisation de la géosmine à partir des valeurs de 37 paramètres physico-chimiques, biologiques et microbiologiques. Trois eaux de qualité très différentes servant à l'approvisionnement en eau potable de la ville de Québec et de ses environs ont été investiguées à raison de trois campagnes par mois durant une période d'un an. Sept méthodologies différentes de choix des variables d'entrée de différents modèles ont été testées. Un modèle couplant l'analyse en composantes principales et les perceptrons multi-couches et utilisant comme entrées les variables les mieux corrélées à la géosmine s'est avéré être nettement plus performant que tous les autres ($r^2 = 0.84$; erreur relative = 0.145). Parmi ces variables et dans pratiquement tous les modèles testés, la *phaeophytine-a* est une variable qui est apparue incontournable.

Mots clés: géosmine; régression linéaire multiple; perceptron multi-couches; analyse en composantes principales.

Abstract

The presence of off-flavor compounds such as geosmin, often found in raw waters, reduces in a important way the organoleptic quality of distributed waters and diverts the consumer of their use. To adapt the treatments of potabilisation with the aim of their elimination, it is necessary to be able to identify these molecules fastly. The routine analysis could seems to be a solution but the expenses and the delays to get the results of analysis are often important and constitute therefore a serious disability. The developments of decision-making tools such as models of prediction seem to be an economic and quick solution to replace analytical methods. Among these tools, the multi-linear regression and principal component regression are easy to implement. However certain disadvantages (multicollinearity or non-linearity of processes) are worth to be more and more replaced by models like artificial neurons networks such as multi-layer perceptron. In this study, we compared, according to different scenari, the performances of these three tools for the modelling of geosmin using 37 microbiological and physicochemical parameters. Three very different quality waters used to supply drinking water to Quebec city and its vicinity were investigated at the rate of three campaigns per month during a period of one year. Seven different methods were tested. A model coupling principal component analysis and multi-layer perceptron and using, as inputs, the variables with the best coefficient of correlation with geosmin, is presented. This model proved to be distinctly more competitive than all the others ($r^2 = 0.84$; relative error = 0.145). Among the variables in all tested models, the *phaeophytin-a* appeared as a key parameter.

Key words: geosmin; multiple linear regression; multi-layer perceptron; principal component analysis

ABREVIATIONS PRINCIPALES

Geos: géosmine
RLM: régression linéaire multiple
RCP: régression en composantes principales
RNA: réseaux de neurones artificiels
PMC: perceptron multi-couches
ACP: analyse en composantes principales
COV: composés organiques volatils
Chl-a: chlorophylle-a
Phaeo: phaeophytine-a
pH: potentiel hydrogène
AS: analyse de sensibilité
KS: Kolmogorov-Smirnov
CP: composantes principales
KMO: Kaiser-Meyer-Olkin
VIF: facteur de variation de l'inflation
R-error: erreur relative
T: température
Cond: conductivité
DO: oxygène dissous
E: potentiel RedOx
NH₄: ammoniacque
Col: couleur
SS: solides en suspension
Turb: turbidité
Alk: alcalinité
Hard: dureté
UV: absorbance dans l'ultra-violet
TN: azote total
Norg: azote organique
TOC: carbone organique total
AB: bactéries atypiques

HB: bactéries hétérotrophes

FC: coliformes fécaux

TC: coliformes totaux

SGA: Somme des algues vertes

SD: Somme des diatomées

SC: Somme des cyanobactéries

HS: espace de tête

SPME : micro-extraction en phase solide

GC: chromatographie en phase gazeuse

PDMS\ DVB\CAR: polydimethylsiloxane\divinylbenzen\carboxene

MDL: limite de détection de la méthode

3.1. INTRODUCTION

Face à la désaffection croissante du public et aux coûts de plus en plus lourds incombant aux municipalités, il est apparu nécessaire aux producteurs d'eau potable d'être en mesure de déceler le plus tôt possible l'apparition de ces phénomènes odorants dans la ressource afin d'adapter les moyens de traitements à la qualité de l'eau. Le développement d'outils de modélisation peu onéreux et n'obligeant pas à investir dans des appareils de chromatographie couplés à la détection par spectrométrie de masse, semble être une solution à ce problème.

Il existe dans la nature un grand nombre de molécules qui peuvent être à l'origine des problèmes de goûts et odeurs (Bruchet, 1999). Une des molécules les plus connues et la plus répandue est la géosmine (Geos) qui dégage une odeur de terre. Sa grande notoriété tient au fait qu'elle a un seuil de détection olfactif très bas, se situant selon diverses évaluations, aux alentours de 5 ngL^{-1} , parfois moins (Suffet *et al.*, 1999). Cette molécule identifiée depuis les années 1960 a été l'objet de nombreuses études. Cependant, malgré les connaissances nombreuses sur cette molécule, les raisons de l'apparition de la géosmine restent largement méconnues, et cette méconnaissance fait obstacle aux tentatives de modélisation de traitements, et de contrôle des composés organiques volatils (COV) (Watson et Juttner, 2007). Les études menées par Watson et Ridal (2004), Zaitlin et Watson (2006) et Watson et Juttner (2007) mettent en évidence une multiplicité de raisons pouvant favoriser le développement de géosmine. En effet, la production de géosmine peut être attribuée à l'activité de micro-organismes benthiques, pélagiques et/ou terrestres (Watson et Juttner, 2007). Ces organismes peuvent être les bactéries (actinomycètes et cyanobactéries) (Watson et Juttner, 2007), les protozoaires (Hayes *et al.*, 1991) et les champignons (« fungi ») (Larsen et Frisvad, 1995). Les mécanismes de production de géosmine par ces microorganismes sont encore assez mal expliqués. Néanmoins, les caractéristiques du milieu, les nutriments (Rashash *et al.*, 1995), la luminosité (Tsuchiya et Matsumoto, 1999), la température (Blévin *et al.*, 1995 ; Dionigi et Ingram, 1994), et les interactions entre bactéries (Aoyama *et al.*, 1995) semblent avoir un impact sur la production de ces molécules odorantes. Des corrélations ont été observées entre la géosmine et la chlorophylle-a (Chl-a) (Rosen *et al.*, 1992; Bowmer *et al.*, 1992). Schrader et Blévin (2001) ont étudié le rôle joué par différents micronutriments métalliques (Ca, Co, Cu, Fe, Mn, K et Zn) sur la production de géosmine, ils ont montré que le Zn, le Fe et le Cu peuvent avoir des effets importants sur la biomasse et la

production de géosmine.

Il ressort donc de la littérature que les variables liées à l'occurrence de la géosmine sont multiples et de divers types et varient d'un milieu aquatique à un autre. Les divers mécanismes conduisant à l'apparition de molécules odorantes dépendent sans aucun doute de la qualité générale des eaux, de leur état d'anthropisation, et donc de l'occupation des bassins versants et des conditions climatiques.

Récemment certains auteurs (Sugiura *et al.*, 2004 ; Dzialowski *et al.*, 2009) ont modélisé par régression linéaire multiple (RLM) et par réseaux de neurones artificiels (RNA) les concentrations de géosmine dans différents milieux (lacs au Japon et au Kansas), mettant en évidence la pertinence de cette démarche. Les résultats obtenus semblent cependant dépendre assez fortement du choix des variables explicatives sélectionnées qui dépendent elles-mêmes de la nature des eaux à modéliser. Ainsi, il est indispensable d'aborder la modélisation des concentrations en molécules odorantes en s'assurant que les variables explicatives du modèle sont les plus pertinentes possibles, autrement dit, qu'elles décrivent l'essentiel du ou des processus conduisant à l'apparition de molécules odorantes dans le milieu étudié. Il convient également que ces variables soient de mesure aisée. Dans ces conditions, les études préliminaires à la construction d'un modèle doivent impliquer un éventail de variables candidates le plus large possible. Concernant la modélisation par perceptron multi-couches (PMC), la littérature décrit depuis quelques années diverses méthodologies pour optimiser le choix des entrées (Gevrey *et al.*, 2003). Ces méthodologies s'appuient sur deux principes généraux à savoir: nombre de variables d'entrées le plus petit possible et non redondantes (Fernando *et al.*, 2009). Ce dernier point soulève cependant quelques questions. A la différence de ce qui intervient dans la modélisation de systèmes physiques, les corrélations entre variables dans la modélisation des milieux aquatiques, révèlent l'existence de processus biologiques et/ou physico-chimiques induits par les perturbations anthropiques. A titre d'exemple, il est connu qu'une corrélation positive forte entre pH et oxygène dissous est souvent révélatrice d'une production de phytoplancton dans le milieu alors qu'une corrélation négative forte peut révéler l'existence d'un développement de macrophytes. Ne conserver pour éviter la redondance que l'une ou l'autre de ces variables, ne prive-t-il pas le réseau d'une information capitale? N'en est-il pas de même des autres corrélations? Dans cette étude, nous avons fait le choix de ne pas avoir d'*a priori* sur cette question pour la modélisation de la géosmine dans trois eaux d'origines très différentes servant à

l'alimentation de la ville de Québec (Canada). Partant d'un éventail de 37 variables candidates, nous avons testé sept modèles linéaires et non-linéaires, s'appuyant sur la régression linéaire multiple, la régression en composantes principales (RLM et RCP) et les perceptrons multicouches (PMC) pour expliquer et prédire la présence de géosmine dans l'eau. Après avoir réalisé une analyse en composantes principales (ACP), nous avons choisi de tester si les variables décrivant la même composante que la géosmine étaient des variables pertinentes pour une modélisation par PMC. Nous avons comparé les performances de ce modèle (ACP-var1-PMC) à celles obtenues par d'autres méthodologies de sélection: sélection de variables indépendantes (ACP-var2-PMC); utilisation des facteurs des composantes principales comme variables explicatives (ACP-PMC); utilisation de l'analyse de sensibilité (AS-PMC); méthode "pas à pas", aussi appelée "stepwise" (PMC-stepwise). Dans le cas du modèle RLM, afin d'éviter les problèmes de colinéarité, nous avons appliqué la méthode classique "stepwise" et la RCP sans obtenir de meilleures performances.

3.2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.2.1 DESCRIPTION DU SITE D'ÉTUDE

Les points de prélèvement sont situés sur trois cours d'eau différents : le point « Lévis » est situé sur la rivière La Chaudière dans la région de Charny, le point « Ste-Foy » est situé sur le fleuve Saint-Laurent à proximité de la ville de Québec et le point « Beauport » est situé sur la rivière Montmorency (Figure 3.1). Ces trois eaux brutes alimentent chacune une station de traitement d'eau où des épisodes odorants ont déjà eu lieu.



FIGURE 3. 1: CARTE DE LA VILLE DE QUÉBEC (CANADA)

Bien que dans un environnement géographique relativement restreint, ces milieux aquatiques sont situés sur trois bassins versants différents. Le point « Lévis » est marqué par la présence simultanée de zones urbanisées, d'élevage (notamment des porcheries) et d'activités industrielles en amont de la prise d'eau. Le point « Ste-Foy » est sur le fleuve Saint-Laurent qui draine un bassin de 50 millions d'habitants sous l'influence de nombreux tributaires. Pour ce qui est du point « Beauport », sur la rivière Montmorency, il est situé dans une région relativement bien protégée des apports anthropiques car peu urbanisée.

3.2.2 PRÉLÈVEMENTS ET MESURES

Les campagnes de prélèvements et d'analyses ont été réalisées avec une fréquence de trois prélèvements par mois sur une période de 12 mois, entre septembre 2007 et septembre 2008, au niveau des prises d'eaux de chacune des stations d'eaux potables. Cette fréquence d'échantillonnage relativement soutenue a été rendue nécessaire afin d'augmenter la probabilité

d'être en présence d'eaux pouvant présenter des problèmes d'odeurs étant donné que l'apparition de molécules odorantes est souvent un phénomène sporadique difficilement prévisible.

L'ensemble des mesures analytiques est répertorié dans le tableau 3.1. Les conditions opératoires de l'analyse des molécules odorantes sont présentées au tableau 3.2, elles s'appuient sur la méthode développée par Parinet *et al.* (sous presse), la limite de détection pour la géosmine est de 1 ngL⁻¹. En ce qui concerne les diatomées, algues vertes et cyanobactéries, elles ont été analysées quantitativement par microscopie.

TABLEAU 3. 1: PARAMÈTRES DE QUALITÉ D'EAU MESURÉS AU COURS DE L'ÉTUDE

Paramètres analytiques	Abréviations	Unités
Température de l'eau	T	°C
pH	pH	-
Conductivité	Cond	µScm ⁻¹
Oxygène dissous	DO	mgL ⁻¹
Potentiel Redox	E	mV
Ammoniaque	NH ₄	mgL ⁻¹ de NH ₃
Couleur	Col	cu
Solides en suspension	SS	mgL ⁻¹
Turbidité	Turb	NTU
Alcalinité	Alk	mgL ⁻¹
Dureté	Hard	mgL ⁻¹ CaCO ₃
Absorbance-UV à 254 nm	UV	m ⁻¹
Azote total	TN	mgL ⁻¹
Azote organique	Norg	mgL ⁻¹
Carbone organique total	TOC	mgL ⁻¹ C
Chlorophylle-a	Chl-a	µgL ⁻¹
Phaeophytine-a	phaeo	µgL ⁻¹
Bactéries atypiques	AB	UFC 100 mL ⁻¹
Bactéries hétérotrophes	HB	UFC mL ⁻¹
Coliformes fécaux/totaux	FC/TC	UFC 100 mL ⁻¹
Anions (chlorures, sulfates, nitrates)	Cl, SO ₄ , NO ₃	mgL ⁻¹
Métaux	Fe, Mn, Mg, Zn, Al, Cu, K, Na, Ca	mgL ⁻¹
Composés odorants	Geos; 2-MIB	ngL ⁻¹
Somme des algues vertes	SGA	Cell mL ⁻¹
Somme des diatomées	SD	Cell mL ⁻¹
Somme des cyanobactéries	SC	Cell mL ⁻¹
pluviométrie	rain	mm

TABLEAU 3. 2: PARAMÈTRES DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE ET DU SPECTROMÈTRE DE MASSE POUR L'ANALYSE DE LA GÉOSMINE

Instruments	Conditions
- Espace de tête microextraction en phase solide (HS-SPME): Combi PAL (CTC analytics, Zwingen, Switzerland)	- Volume vial/ volume liquide : 20 mL/ 15 mL
- GC-MS: 3900 (Varian, California, USA)	- Temps d'extraction: 20 min
- Détecteur : 2100 T (Varian, California, USA)	- Température d'extraction: 60°C
- Colonne : DB-5 (30 m*0.25 i.d) (J&W Scientific, California, USA)	- Temps de désorption: 2 min
- Fibre SPME : Stable Flex 50/30 µm DVb/ CAR/PDMS (Supelco, Bellefonte, USA)	- Température de l'injecteur: 260°C
	- Température du four: 60°C (2 min), 200°C (5°C*min ⁻¹)
	- Flux de gaz: He 1 mL*min ⁻¹
	- Voltage d'ionisation: 70 eV

GC-MS, chromatographie en phase gazeuse-spectromètre de masse; He, hélium

3.2.3 DEVELOPPEMENT DE MODELES

Les modèles de prédiction des concentrations de la géosmine dans les eaux brutes développés dans cette étude sont basés sur les hypothèses suivantes : (i) les facteurs environnementaux stimulent ou inhibent la croissance des espèces responsables de l'émission de molécules odorantes ; (ii) les facteurs environnementaux interagissent directement avec les molécules odorantes; (iii) la variation des valeurs des facteurs environnementaux ainsi que leurs corrélations peuvent révéler les causes d'apparition d'événements odorants. Dans cette étude, 37 paramètres de qualité d'eaux ont été sélectionnés comme facteurs environnementaux (Tableau 3.1). Le test de Kolmogorov-Smirnov (KS) a été utilisé pour s'assurer que la distribution des données était normale ($P > 0.05$) bien que cela ne soit pas une obligation pour la modélisation par ACP et RNA (Maier and Dandy, 2001). L'ensemble des paramètres mesurés satisfait le test KS.

3.2.3.1 Analyse en composantes principales:

L'analyse en composante principale a pour objectif de transformer les variables originales (paramètres physico-chimiques, biologiques et microbiologiques) en de nouvelles variables, les composantes principales (CP) qui sont orthogonales et non corrélées entre elles (Çamdevýren *et al.*, 2005). Les CP sont ordonnées de façon décroissante par rapport à la fraction de la variance totale qu'elles représentent. Pour évaluer l'influence de chaque variable dans les CP, une rotation varimax est généralement utilisée pour obtenir les coefficients de rotation qui représentent la contribution de chaque variable à chacune des composantes principales obtenues (Çamdevýren *et al.*, 2005). La contribution de chaque variable à la construction d'une composante peut être évaluée par le coefficient de corrélation (r) entre la variable et la composante (matrice des composantes). Les composantes principales retenues sont celles dont les « eigenvalue » sont supérieures à 1 (critère de Kaiser). Les tests classiques de Bartlett et Kayser-Meyer-Olkin (KMO) ont été réalisés afin de s'assurer de la pertinence des résultats et de l'utilité de la ACP. Ils ont satisfait aux conditions requises dans toutes les ACP présentées dans cet article.

3.2.3.2 Régression linéaire multiple (RLM) et sélection des variables:

Un modèle classique de prédiction par régression linéaire multiple est exprimé dans l'équation (3.1) suivante :

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i,1} + \dots + \beta_p x_{i,p} + \epsilon \quad i=1, \dots, n \quad (3.1)$$

où x_i est la valeur des variables indépendantes, représentées par un paramètre environnemental ou une composante principale, y_i est la valeur de la variable dépendante, la géosmine, β_i est le coefficient de x_i et ϵ le terme d'erreur.

Outre que c'est une méthode linéaire, une des limites de la régression linéaire multiple, réside dans le fait que les variables explicatives ne peuvent être corrélées entre elles, on parle alors de multicollinéarité. Ainsi, si deux variables explicatives sont linéairement reliées cela aura pour conséquence de donner des prévisions extrêmement variables et qui pourront même rendre non significatives des variables explicatives pourtant importantes. L'existence de colinéarités peut être déterminée si la plus haute valeur du «Variation Inflation Factor» (VIF) est supérieure à 10 (Bowerman and O'Connell, 1990 ; Myers, 1990 ; Cho *et al.*, 2009). Le VIF est défini par l'équation 3.2:

$$VIF_j = \frac{1}{1 - R_j^2} \quad (3.2)$$

où R_j^2 est le coefficient de détermination entre la j ème variable explicative et les autres variables explicatives du modèle.

Deux modèles ont été testés :

Le **Modèle 1**, « *stepwise-RLM* » utilise l'algorithme de la méthode « stepwise » ou « pas à pas » pour la réalisation d'une RLM (F=3,84 pour l'inclusion ; F=2,71 pour l'exclusion) pour optimiser le choix parmi les 37 variables de qualité d'eau. Les variables sont introduites jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'amélioration significative du coefficient de détermination (Sokal et Rohlf, 1995; Dzialowski *et al.*, 2009). De cette manière, un nouveau modèle RLM est généré avec un nombre optimal de variables explicatives.

Le **Modèle 2**, « *stepwise-RCP* ». La régression en composantes principales (RCP) combine l'analyse en composantes principales (ACP) avec la RLM (Naes et Indahl, 1998 ; Camdevyren *et al.*, 2005 ; Cho *et al.*, 2009). L'analyse en composantes principales fournit un nouveau jeu de variables (les composantes principales, CP). Les coefficients obtenus (« scores ») pour chacune des CP sont le résultat d'une transformation orthogonale et linéaire des données originales. Les « scores » obtenus sont alors employés comme variables explicatives dans un modèle de régression. Les tests de Bartlett et Kayser-Meyer-Olkin (KMO) ont satisfait les conditions

d'emploi de la ACP. L'intérêt majeur de l'utilisation de la RCP à la place de la RLM réside dans le fait que les CP sont indépendantes entre-elles, ce qui évite tout problème de multicollinéarité. De plus, les CP sont construites à partir de combinaisons linéaires des variables initiales, elles permettent donc de diminuer la complexité d'un système multidimensionnel par la maximisation de la variance de chacune des composantes et l'élimination des composantes inutiles (Petersen *et al.*, 2001 ; Camdevyren *et al.*, 2005).

La détermination du meilleur modèle pour la régression linéaire multiple se fait par l'examen du R^2 , de la signification statistique du modèle, p et de l'erreur relative (R-error) (équation 3.3).

$$R\text{-error} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{p,i} - y_{o,i})}{\sum_{i=1}^n (y_{o,i} - \overline{y_{o,i}})^2} \quad \text{avec } i=1, \dots, n \quad (3.3)$$

Où y_p est la valeur prédite, y_o la valeur observée et $\overline{y_{o,i}}$ la moyenne des valeurs observées.

3.2.3.3 Perceptron multi-couches (PMC) et selection des variables explicatives:

La modélisation non linéaire par RNA avec apprentissage par rétro-propagation (PMC) est devenue aujourd'hui très populaire (Jiang *et al.*, 2004 ; Oh *et al.*, 2007). Elle permet à partir d'un réseau de neurones non bouclé et d'une phase d'apprentissage supervisée, d'approximer les valeurs d'une ou plusieurs variables de sorties impliquées dans des processus complexes non linéaires. Au cours de la phase d'apprentissage, des algorithmes de rétropropagation évaluent le gradient de la fonction de coût et permettent d'ajuster les coefficients de la fonction d'activation tout en évitant le phénomène de surapprentissage (Dreyfus *et al.*, 2002). L'utilisation des PMC a démontré une grande efficacité pour la prévision de paramètres caractéristiques des milieux aquatiques de telle sorte que l'on trouve aujourd'hui dans la littérature de nombreuses applications (Sérodès *et al.*, 2001 ; Sugiura *et al.*, 2004 ; Maier *et al.*, 2004).

Les RNA ont la capacité unique d'être capable d'établir des liens complexes et non-linéaires entre les variables explicatives (« inputs ») et les variables modélisées (« outputs »), et pour extraire d'une base de données représentative, les informations complexes et subtiles. Les réseaux de neurones artificiels (RNA) ont la capacité de détecter toutes les interactions possibles entre les variables explicatives. Les relations entre les "input" et les "output" peuvent être établies

sans aucune hypothèse mathématique (e.g., modèle d'ordre x) du phénomène à modéliser. De plus, les RNA ont une grande capacité pour généraliser les résultats obtenus et tolèrent les erreurs dans la base de données, ce qui signifie qu'ils peuvent modéliser même si les données sont incomplètes et contiennent du « bruit ».

Un PMC est composé de plusieurs noeuds organisés en couches à travers lesquels l'information circule et est traitée. L'architecture typique d'un PMC est présentée à figure 3.2:

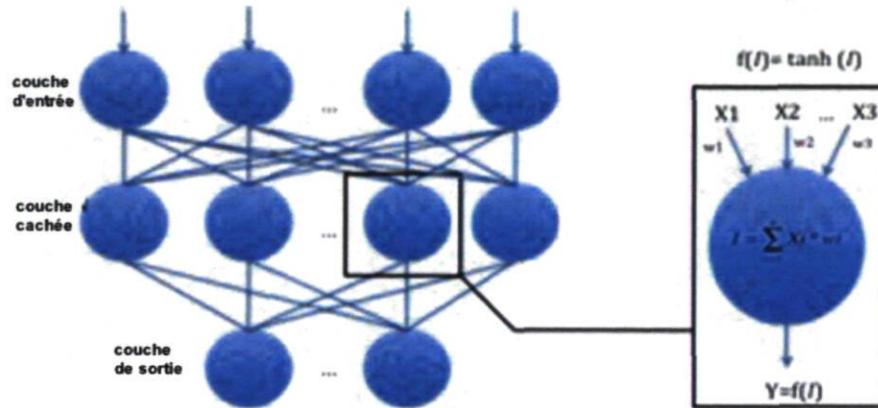


FIGURE 3. 2: ARCHITECTURE D'UN PERCEPTRON MULTI-COUCHE (PMC)

L'information admise dans la couche d'entrée ("input layer") (X_1, X_2, \dots, X_n) est traitée par la couche cachée et la couche de sortie par l'intermédiaire de connexions entre les différents éléments (les neurones). Ces connexions sont caractérisées par des poids numériques (w_i). L'information est traitée par chaque élément (neurone). Dans chaque neurone une fonction de sommation est appliquée (I) ainsi qu'une fonction de transfert non-linéaire (f), la sigmoïde, dans notre cas (\tanh). Le nombre de neurones dans les couches d'entrées et de sorties est déterminé respectivement par le nombre de variables explicatives et de variables dépendantes du problème, alors que le nombre de neurones dans la couche cachée est généralement déterminé par l'expérimentation, ici il a été optimisé par un algorithme du logiciel. L'apprentissage supervisé consiste à présenter un jeu de données contenant des valeurs des variables d'entrées et de sorties, le PMC nécessite un certain nombre d'itérations jusqu'à ce qu'il y ait convergence. A ce moment là, la différence entre la réponse désirée et la réponse modélisée du PMC est minimale. Durant ce processus, les poids des connexions (w_i) sont constamment ajustés à partir de la valeur de l'erreur de propagation calculée entre la couche d'entrée et la couche de sortie. Pour établir le nombre minimal d'itérations et éviter que le PMC "mémorise" au lieu de généraliser, la réponse du modèle peut être périodiquement validée par l'utilisation d'une base de données alternative

durant le processus d'apprentissage; cela est connu sous le nom d'apprentissage de validation. L'apprentissage par rétro-propagation met en jeu l'utilisation de deux paramètres d'apprentissage: la règle d'apprentissage qui indique la quantité qui est enlevée ou ajoutée à chaque poids lors de chaque phase d'apprentissage, et le terme du momentum qui fait évoluer chaque poids proportionnellement au changement précédent. Pour déterminer les poids optimums qui représentent l'information extraite des données, plusieurs combinaisons des règles d'apprentissage et des termes du momentum peuvent être testées. Une fois les phases d'apprentissage et de validation terminées, le PMC a complété son processus d'apprentissage et ses performances sont évaluées par un jeu de données de valeurs d'entrées et de sorties indépendantes. Les détails de l'apprentissage par l'algorithme de rétro-propagation sont décrits ailleurs (Rodriguez et Sérodes, 1994). L'algorithme d'apprentissage utilisé dans cette étude est le gradient descendant conjugué, employé lorsqu'on a un jeu de données restreint comme c'est le cas dans le présent travail. La base de données a été divisée de la manière suivante: un jeu de données d'apprentissage qui représente 50% des données, un jeu de données de validation qui représente 35% des données et un jeu de données de test qui représente 15% des données. Les données ont été attribuées de manière totalement aléatoire dans chacune des trois bases (bases d'apprentissage, validation et test) par l'intermédiaire d'un générateur de nombres aléatoire. Quant à la robustesse de la base de données en termes de nombre de données, elle est comparable à celles d'autres auteurs, en particulier Sugiura *et al.* (2004) qui utilisent une base de 96 individus. Les variables explicatives ont été standardisées avant d'être introduites dans le PMC. Un des problèmes principaux de la modélisation par PMC est de faire un choix judicieux des variables d'entrée. Différentes méthodes ont été proposées dans la littérature (Maier et Dandy, 2001; Bowden *et al.*, 2005; Özesmi *et al.*, 2006; Oh *et al.*, 2007; Hejazi et Cai, 2009). Cependant aucun consensus n'existe actuellement. On observe la plupart du temps, que le panel initial de variables étudiées, à partir duquel le choix des entrées est ensuite réalisé, est généralement constitué de variables déjà sélectionnées sur la base de connaissances *a priori* du système, ce qui limite voire biaise la sélection des variables quelle que soit la méthode.

Nous présentons ici différentes méthodes de sélection des variables, à retenir parmi un panel de 37 variables de qualité d'eau (Tableau 3.1). Nous comparerons les performances des différents modèles obtenus par l'étude du coefficient de détermination (R^2) et de l'erreur relative (R-error). Il est à noter que la distribution des données de la géosmine étant normale (test

Kolmogorov-Smirnov), le coefficient de détermination est donc tout à fait approprié pour évaluer la qualité de la modélisation.

Le panel de variables qui a été retenu présente l'avantage de ne pas privilégier ou au contraire d'ignorer telle ou telle piste mais nécessite *a contrario* de réaliser une sélection des meilleures variables basée sur une approche performante mais également simple à mettre en œuvre. L'approche par analyse en composantes principales (ACP) qui est utilisée la plupart du temps pour limiter la redondance des variables a été utilisée ici, selon différentes approches : une approche peu classique résumée par le modèle 3 et deux approches plus classiques résumées par les modèles 4 et 5. Ces trois approches seront comparées en termes de performances de prévision.

Le **Modèle 3**, « *ACP-var1-PMC* » de cette étude, retient les variables décrivant la (ou les) mêmes composantes que celle(s) qui contribuent à la description de la géosmine par ACP. Ces variables sont celles qui participent le plus fortement aux processus ayant contribué à générer la géosmine. Il est constitué de 10 « inputs » et de 4 neurones dans la couche cachée.

Le **Modèle 4**, « *ACP-var2-PMC* » retient les variables qui sont les « meilleures » variables décrivant chacune des composantes, (une variable par composante avec le coefficient de corrélation à la composante le plus élevé). Il est constitué de 8 « inputs » et de 5 neurones dans la couche cachée.

Le **Modèle 5**, « *ACP-PMC* » retient comme variables explicatives les mêmes composantes principales que celles présentées au **Modèle 2 (RCP)** avec modélisation par PMC et non RLM. Il est constitué de 7 « inputs » (les composantes principales) et de 5 neurones dans la couche cachée.

Le **Modèle 6**, « *AS-PMC* » est basé sur les résultats de l'analyse de sensibilité (AS) effectuée sur un réseau utilisant l'ensemble des entrées. Cette méthode qui est très répandue est également très discutée (Wei *et al.*, 2001). La sensibilité (S_n) d'une entrée n , est la mesure de la variation de la valeur prédite par le réseau lorsqu'on fait varier artificiellement la valeur d'une variable explicative (chaque input est augmenté de 10%). La sensibilité normalisée ($S_{\text{norm. } n}$) ou l'importance normalisée, est simplement la sensibilité de la variable divisée par la plus grande valeur de sensibilité et exprimée en pourcentage. Cette méthode a été appliquée au PMC afin de ne retenir que les 10 variables les plus sensibles parmi les 37 variables initiales. Toutefois, il faut

se méfier des effets synergiques qui peuvent être supprimés lors de l'élimination d'une variable de sensibilité faible. Il est constitué de 10 « inputs » et de 6 neurones dans la couche cachée.

Le dernier modèle testé **Modèle 7**, « *stepwise-PMC* » introduit dans un PMC les variables issues du **Modèle 1** « *stepwise-RLM* ». Il est constitué de 4 « inputs » et de 5 neurones dans la couche cachée.

L'ensemble des traitements statistiques des données recueillies a été réalisé avec l'aide du logiciel statistics v. 17 de SPSS®.

3.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.3.1 ÉTUDE DES QUALITES DES EAUX

Les conditions moyennes des qualités des eaux varient considérablement dans les trois eaux à l'étude (Tableau 3.3). De manière générale, on notera que Chl-a, phaeo, UV, TOC, TN, HB sont les plus faibles à Beauport et les plus élevés à Lévis, ils sont intermédiaires à Ste-Foy (Tableau 3.3). Cela est en accord avec l'occupation des sols des bassins versants respectifs tels qu'ils ont été présentés dans la partie description du site d'étude.

L'évolution saisonnière de la composition des eaux en phytoplancton ainsi qu'en cyanobactéries, susceptibles d'être comme le mentionnent Sugiura *et al.* (2004), les espèces majoritairement responsables de l'émission de géosmine, ont fait l'objet d'un suivi particulier dans chacune des eaux tout au long de l'étude. Ainsi, des cyanobactéries sont présentes dans les eaux de Lévis et Ste-Foy (Tableau 3.3) mais absentes des eaux de Beauport. Elles sont présentes en particulier à Lévis durant l'été 2007 dans les prélèvements des campagnes 27 et 28 (13 cell mL⁻¹ dans chaque prélèvement) durant l'été 2007. En ce qui concerne Ste-Foy, un seul échantillon a contenu des cyanobactéries (4 cell mL⁻¹) et cela a été à la campagne 1 (automne 2006) mais en proportion très faible. En ce qui concerne les diatomées et les algues vertes on peut observer une évolution saisonnière identique dans les trois eaux à l'étude (Figure 3.3). Ainsi, la figure 3.3 montre que les comptages d'algues vertes et de diatomées sont plus importants durant les saisons chaudes (automne 2006, printemps 2007 et été 2007) que pendant l'hiver 2006-2007 et ceci pour les trois eaux à l'étude. On observe néanmoins que quelle que soit la saison (excepté durant printemps 2007), les eaux de Lévis sont celles qui contiennent le plus d'algues (diatomées et algues vertes), puis vient ensuite Ste-Foy et Beauport. La seule saison où ce classement diffère est durant le printemps 2007, durant cette saison les eaux de Ste-Foy recèlent plus de diatomées que les eaux de Lévis et Beauport. Le fait qu'il y ait presque systématiquement plus d'algues vertes et de diatomées dans les eaux de Lévis que celles de Ste-Foy et de Beauport tient en parti au rôle joué probablement par les apports anthropiques (nutriments) qui permettent à ces algues de croître dans le milieu. On peut donc à partir du comptage des algues vertes, diatomées et cyanobactéries dans chacune des eaux à l'étude constater que de manière comparative l'eau de plus mauvaise qualité est celle de Lévis, puis de qualité intermédiaire l'eau de Ste-Foy et enfin l'eau de

Beauport. Le fait que dans notre étude on ne retrouve que peu de cyanobactéries tient probablement à la fois aux conditions climatiques (absence de fortes températures) et aux apports anthropiques qui ont été dilués du fait du fort enneigement de cette année là, comparativement aux autres années.

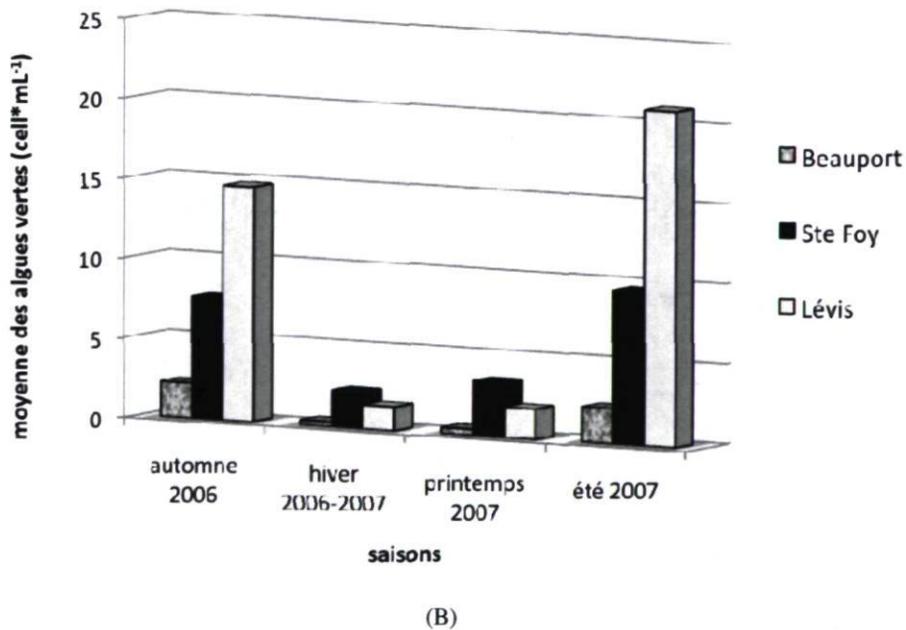
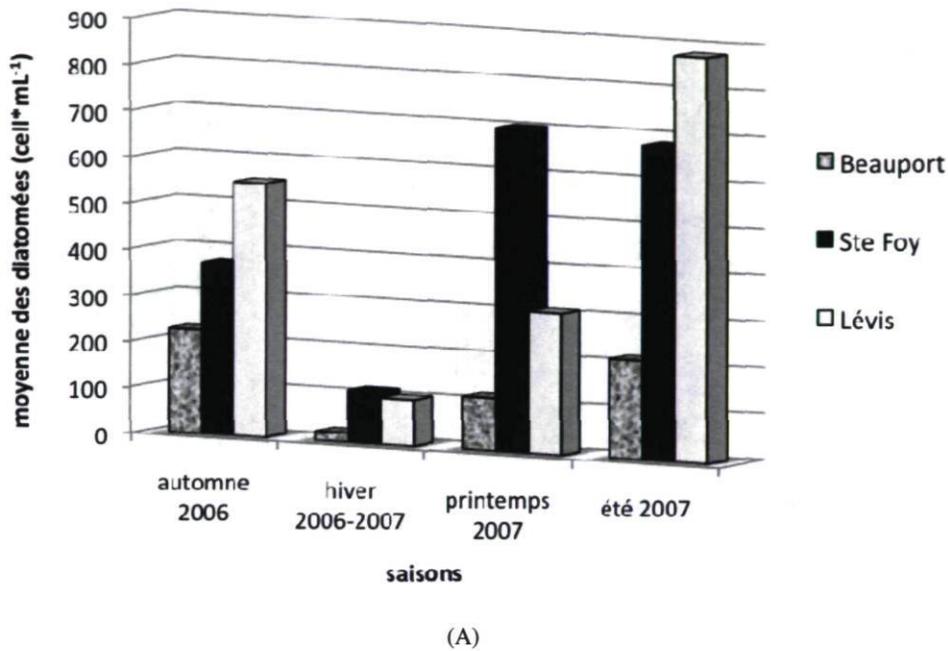


FIGURE 3. 3: MOYENNE DES COMPTES DES DIATOMÉES (A) ET DES ALGUES VERTES (B) DANS LES TROIS EAUX BRUTES À L'ÉTUDE EN FONCTION DES SAISONS.

TABLEAU 3. 3: PORTRAIT DE LA QUALITÉ DES EAUX DE LÉVIS, STE-FOY ET BEAUPORT.

	T °C	pH	Cond µScm ⁻¹	DO mgL ⁻¹	NH ₄ mgL ⁻¹ NH ₃	E mV	Turb NTU	Color cu	UV m ⁻¹	TOC mgL ⁻¹ C	
Lévis	Moy (min-max)	10.6 (2.6-20.7)	7.21 (4.6- 8.2)	134 (54- 137)	8.76 (5.8- 14.3)	.08 (nd- 0.22)	311 (212-517)	6.89 (1.42-35.30)	192 (nd- 550)	32.55 (7.20-55.36)	7.59 (2.23-14.62)
	Ecart-type	6.40	.94	53	2.23	.06	72	7.84	142	12.19	2.68
Ste-Foy	Moy (min-max)	10.5 (2.6- 20.5)	7.59 (6.8-8.1)	206 (79-266)	7.80 (5.1-12.7)	.05 (nd- 0.13)	349 (257-440)	7.75 (2.33-29.1)	150 (14-550)	17.30 (7.76-34)	4.61 (3.34- 6.18)
	Ecart-type	5.64	.346	47	1.83	.03	54	5.76	107	6.57	.75
Beauport	Moy (min-max)	10.71 (2.6- 20.1)	6.94 (6.15-8.09)	48 (26-61)	7.20 (4.5-11.1)	.01 (nd-0.04)	420 (320-500)	1.18 (0.22-4.87)	63 (nd-171)	16.08 (1.8-27.82)	4.12 (2.41- 7.15)
	Ecart-type	7.60	.40	8	1.70	.01	45	.95	41	6.23	1.24

	SUVA L(mgm) ⁻¹	TN mgL ⁻¹	Norg mgL ⁻¹	Chla µgL ⁻¹	Phaeo µgL ⁻¹	AB UFC 100 mL ⁻¹	HB UFC mL ⁻¹	TC UFC 100 mL ⁻¹	FC UFC 100 mL ⁻¹	
Lévis	Moy (min-max)	4.3 (2.6-6.6)	1.01 (0.35- 3.87)	.092 (0.30- 3.85)	114.73 (11.80-691.9)	82.5 (11.8- 372.6)	9785 (27-29000)	3623 (26-6000)	3116 (9-17000)	319 (2-900)
	Ecart-type	.9	.82	.82	132.68	98.5	8410	7328	3596	266
Ste-Foy	Moy (min-max)	3.7 (1.8- 7.4)	.653 (nd- 2.840)	.609 (nd- 2.75)	80.3 (15.2-191.0)	49.9 (3.5-125.1)	10435 (550- 39000)	1373 (190-5000)	3320 (180- 17000)	135 (nd-480)
	Ecart-type	1.2	.560	.544	41.6	28.0	10003	1091	3827	112
Beauport	Moy (min-max)	3.9 (0.5- 5.2)	.354 (0.135- 1.540)	.328 (0- 1.54)	34.1 (1.9- 117)	23.9 (0.3- 77.1)	1894 (91-16000)	255 (9-2200)	594 (13-9400)	9 (nd-59)
	Ecart-type	.9	.260	.270	30.6	26.9	3435	452	1744	14

nd= non détecté ; SUVA= absorbance UV spécifique (UV/COT)

TABLEAU 3.3 (SUITE) : PORTRAIT DE LA QUALITÉ DES EAUX DE LÉVIS, STE-FOY ET BEAUPORT.

	SC Cell mL ⁻¹	SD Cell mL ⁻¹	SGA Cell mL ⁻¹	Ca mgL ⁻¹	Cu mgL ⁻¹	Hard mgL ⁻¹ CaCO ₃	Al mgL ⁻¹	Fe mgL ⁻¹	Mg mgL ⁻¹	K mgL ⁻¹	
Lévis											
Moy (min-max)	1 (nd-13)	466 (nd- 2099)	10 (nd-54)	13.16 (6.02-20.70)	.02 (0.01-0.22)	43.94 (21.60-67.60)	2.72 (0.07-45.70)	42 (0.10-1.01)	2.50 (1.39-3.78)	1.23 (0.60-2.58)	
Ecart-type	3.39	556.22	15.78	3.91	.04	12.08	8.98	.26	.63	.50	
Ste-Foy											
Moy (min-max)	1 (nd-1.3)	460 (nd-1229)	6 (nd-40)	23.05 (8.95-58)	.02 (nd-0.12)	75.89 (32.2-102)	.36 (0.12-1.14)	40 (0.13-1.14)	5.05 (2.02-7.35)	1.47 (0.81-2.05)	
Ecart-type	.23735	309.63	8.30	8.28	.02	16.57	.25	.23	1.31	.33	
Beauport											
Moy (min-max)	00 (nd-nd)	147 (nd- 770)	1 (nd-13)	5.04 (3.43-6.23)	.002 (0.002-0.004)	16.32 (11.80-21.70)	.09 (0.04-0.15)	.33 (0.18-0.95)	.73 (0.49-0.88)	.28 (0.21-0.33)	
Ecart-type	00	159	3	.69	0.00	2.24	.04	.17	.09	.03	
	Mn mgL ⁻¹	Na mgL ⁻¹	Zn mgL ⁻¹	Alk mgL ⁻¹	SS mgL ⁻¹	Cl mgL ⁻¹	NO ₃ mgL ⁻¹	SO ₄ mgL ⁻¹	Rain mm	MIB ngL ⁻¹	Geos ngL ⁻¹
Lévis											
Moy (min-max)	.05 (0.01-0.15)	6.63 (2.85-14.40)	.00 (nd-0.02)	32.99 (5-63.60)	.017 (nd-0.111)	7.89 (2.51-18.80)	.39 (nd-5.01)	10.62 (1.56-100.11)	19.97 (0.00-63)	3.60 (nd-13.36)	3.75 (nd- 13.74)
Ecart-type	.04	2.89	.00	15.99	.028	4.12	.97	18.44	16.17	4.11	3.36
Ste-Foy											
Moy (min-max)	.02 (0.01-0.08)	10.03(4.19-13.10)	.003 (nd-0.01)	59.08 (nd- 79.50)	.013 (nd- 0.074)	13.812 (4.15-21.62)	.21 (nd- 1.75)	17.49 (4.44-98.69)	19.97 (0.00- 63)	2.35 (nd- 10.69)	1.68 (nd- 3.43)
Ecart-type	.02	2.11	.001	17.41	.016	4.997	.39	16.40	16.17	3.46	1.12
Beauport											
Moy (min-max)	.02 (0.01-0.04)	2.91 (2.15-4.78)	.003 (0.003-0.013)	14.43 (nd- 26.50)	.003 (nd- 0.043)	4.49 (nd-23.64)	.37 (nd-6.33)	3.87 (nd-29.51)	22.76 (1.10-103.60)	1.8 (nd- 16.8)	.6 (nd-3.1)
Ecart-type	.01	.61	.002	4.66	.008	4.34	1.28	6.37	22.81	3.7	.9

3.3.2 CONCENTRATIONS DE GEOSMINE

Les concentrations de géosmine étaient supérieures aux limites de détection (1 ngL^{-1}) dans 83,3% des échantillons collectés à Lévis, 76,7 % à Ste-Foy et 34,5% à Beauport.

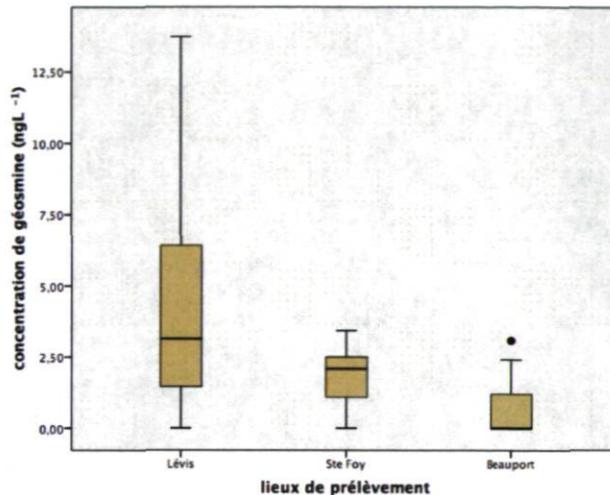


FIGURE 3. 4 : BOITES À MOUSTACHES DES CONCENTRATIONS DE GÉOSMINE MESURÉES DURANT TOUTE LA DURÉE DE L'ÉTUDE

Comme on peut le constater sur la figure 3.4, les concentrations médianes et maximales en géosmine décroissent dans le sens Lévis, Ste-Foy et Beauport. Il est à noter que les concentrations moyennes de géosmine (Tableau 3.3), sont du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans les études effectuées par Juttner et Watson (2007) et Watson *et al.* (2003) en ce qui concerne le Saint-Laurent au Canada ou celles de Peter *et al.* (2009) en Suisse dans un environnement climatique similaire à celui de la présente étude. Concernant l'ensemble des trois eaux, la figure 3.5 montre que les valeurs saisonnières moyennes en géosmine présentent des pics lors de l'automne 2006 puis diminuent lors de l'hiver pour finalement augmenter de nouveau lors du printemps et de l'été 2007.

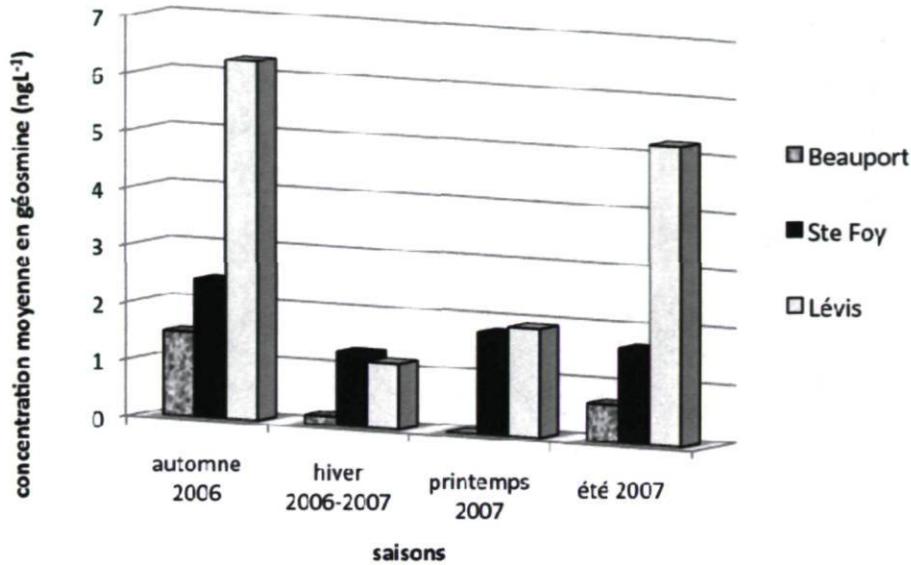


FIGURE 3. 5: EVOLUTION SAISONNIERE DE LA CONCENTRATION DE GEOSMINE DANS LES EAUX BRUTES A L'ETUDE.

Ainsi qu'on peut l'observer sur les figures 3.4 et 3.5, les variations sont plus importantes dans la rivière Chaudière (Lévis), comme le prouvent les niveaux des valeurs extrêmes, que pour les deux autres eaux (Saint-Laurent et Montmorency). Ces variations saisonnières sont en accord avec la littérature (Durrer *et al.*, 1999 ; Watson *et al.*, 2003 ; Zaitilin et Watson., 2006 ; Peter *et al.*, 2009) et nos résultats présentés à la figure 3.3. En effet, la production de géosmine étant attribuée notamment à des organismes tels que les cyanobactéries et les actinomycètes, il est compréhensible que les concentrations les plus élevées soient durant les saisons les plus chaudes. Néanmoins, le faible nombre de cyanobactéries dénombrées dans nos eaux laisse à penser que ce ne sont pas les cyanobactéries qui sont responsables de l'émission de géosmine mais d'autres organismes tels que les actinomycètes ou les champignons.

3.3.3 CORRELATIONS ENTRE LA GEOSMINE ET CERTAINS PARAMETRES DE QUALITE D'EAU

La figure 3.6 présente les coefficients de corrélation (R-Pearson) significatifs ($P < 0,001$) entre la géosmine et certains paramètres de qualité d'eau. Il apparaît clairement que la plupart des paramètres ayant les coefficients de corrélation les plus élevés et significatifs sont liés à l'eutrophisation des eaux (phaeo, SGA, chl-a, SD) ou à la bactériologie (AB, HB), ainsi qu'à la matière organique et à ses caractéristiques (TOC, UV). En ce qui concerne les minéraux, seul le

potassium (K) est bien corrélé à la géosmine ; on notera la présence de manganèse (Mn) également parmi les variables significativement corrélées à la géosmine. L'azote, à travers sa fraction organique (Norg) est également bien corrélé à la géosmine.

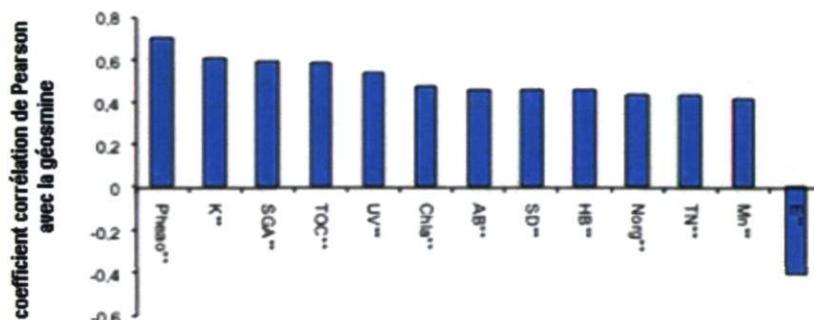


FIGURE 3. 6: COEFFICIENTS DE CORRÉLATION DE LA GÉOSMINE AVEC LES PARAMÈTRES EXPLICATIFS

** correlations significatives à un niveau de 0,01

3.3.4 PERFORMANCES DES MODÈLES

3.3.4.1 Régression linéaire multiple (RLM):

Modèle 1, « stepwise-RLM ». La méthode « stepwise » ou « pas à pas » de sélection des variables explicatives a retenu quatre variables explicatives significatives : Phaeo, SGA, Chl-a, E. Le modèle stepwise-RLM permet d'expliquer 65,7% de la variation de la concentration de géosmine ($P < 0,001$; $VIF < 10$) (Tableau 3.4). L'importance relative des variables dans ce modèle s'évalue à partir des Bêtas (coefficients standardisés) ce qui permet de classer les variables par ordre décroissant d'importance: phaeo, Chl-a, SGA et E (Figure 3.7). Toutes ces variables sont très significatives ($P < 0,005$).

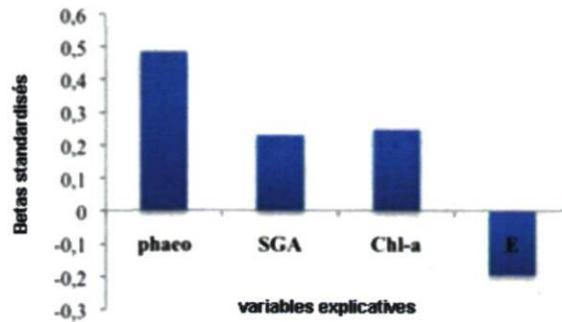


FIGURE 3. 7: VALEURS DES BÊTAS STANDARDISÉS POUR LES VARIABLES EXPLICATIVES DU MODÈLE 1 (STEPWISE-RLM).

Modèle 2, «stepwise-RCP». Les composantes principales sélectionnées comme variables explicatives du modèle RCP par la méthode stepwise sont: F5, F8, F7, F2, F4, F1, F6 (Tableau 3.5). Le modèle RCP permet d'expliquer 63,4% de la variation de Geos ($P < 0.001$) (Tableau 3.4). L'importance relative des variables dans ce modèle s'évalue à partir des Bêtas (coefficients standardisés) ce qui permet de classer les variables par ordre décroissant d'importance: F5, F8, F7, F2, F4, F1, F6 (Figure 3.8). Toutes ces variables sont très significatives ($P < 0.005$).

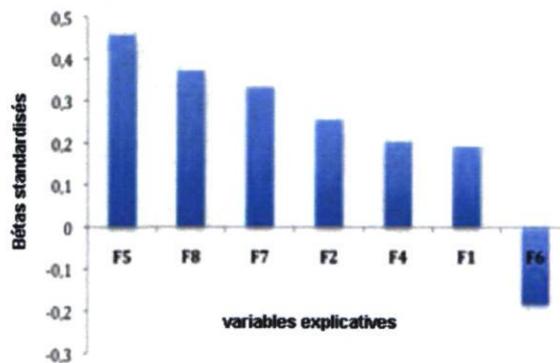


FIGURE 3. 8: VALEURS DES BÊTAS STANDARDISÉS POUR LES VARIABLES EXPLICATIVES (COMPOSANTES PRINCIPALES) DU MODÈLE 2 (STEPWISE-RCP).

3.3.4.2 Modèles élaborés à partir du perceptron multi-couches (PMC):

Modèle 3, « ACP-var1-PMC ». Nous avons sélectionné les variables appartenant aux mêmes composantes que la géosmine et qui apparaissent en gras dans la matrice des composantes présentée dans le tableau 3.6. Ainsi, la géosmine est décrite par les composantes 5 et 6, les variables expliquant le mieux ces composantes sont : K, HB, Norg, TN, phaeo, TOC, SGA, E, UV, AB. Le modèle ACP-var1-PMC permet d'expliquer 84,3% de la variance totale avec une erreur relative sur la base de validation de 14,5% (Tableau 3.4). Le modèle ACP-var1-PMC est le modèle qui offre les meilleures performances de modélisation comparativement aux sept modèles présentés dans ce travail, la figure 3.9 présente les valeurs modélisées de la géosmine en fonction des valeurs mesurées de géosmine. L'étude de l'importance des variables notamment par étude de sensibilité (Figure 3.10) montre que l'importance normalisée la plus élevée est encore celle de la *phaeophytine*.

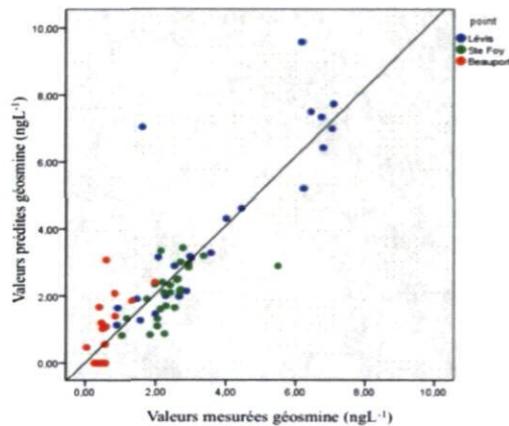


FIGURE 3. 9: REPRÉSENTATION DES CONCENTRATIONS MODÉLISÉES DE LA GÉOSMINE EN FONCTION DES VALEURS MESURÉES DE GÉOSMINE.

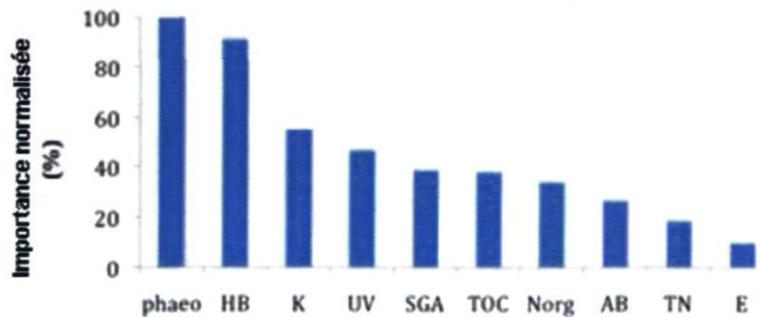


FIGURE 3. 10: VALEURS DES IMPORTANCES NORMALISÉES (%) DES VARIABLES EXPLICATIVES DU MODÈLE 3 (ACP-VAR1-PMC).

Modèle 4, « ACP-var2-PMC ». Comme variables d'entrées du PMC, nous avons sélectionné sur chacune des composantes de la ACP générale (Tableau 3.6), la variable expliquant le mieux cette composante (coefficient le plus élevé). Les variables retenues sont : Hard, Turb, Al, SC, Norg, SGA, T, TC. Ce modèle ne permet d'expliquer que 52% de la variance totale avec une erreur relative sur la base de validation de 95% (Tableau 3.4). L'étude de l'importance des variables notamment par la comparaison des importances normalisées (Figure 3.11) montre que le classement de manière décroissante, des importances normalisées, des variables explicatives est le suivant : SGA, Norg, Al, Turb, TC, SC, T et Hard.

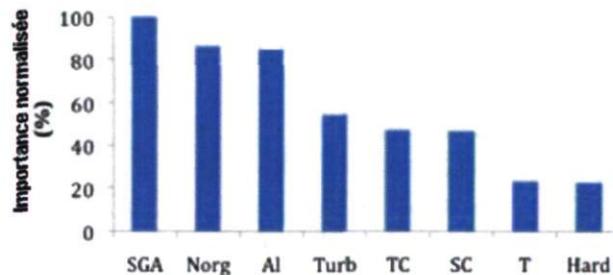


FIGURE 3. 11: VALEURS DES IMPORTANCES NORMALISÉES (%) DES VARIABLES EXPLICATIVES DU MODÈLE 4 (ACP-VAR2-PMC).

Modèle 5, « ACP-PMC ». Les composantes principales sélectionnées comme variables explicatives du modèle ACP-PMC sont les mêmes que celles retenues par le Modèle 2, stepwise-RCP (Tableau 3.5) et qui sont: F5, F8, F7, F2, F4, F1, F6. Le Modèle ACP-PMC permet d'expliquer 77,4% de la variation de Geos avec une erreur relative sur la base de validation de 22,4% (Tableau 3.4). L'importance des variables dans ce modèle permet de classer les variables par ordre décroissant d'importance: F2, F5, F4, F8, F7, F2, F4, F1, F6 (Figure 3.12).

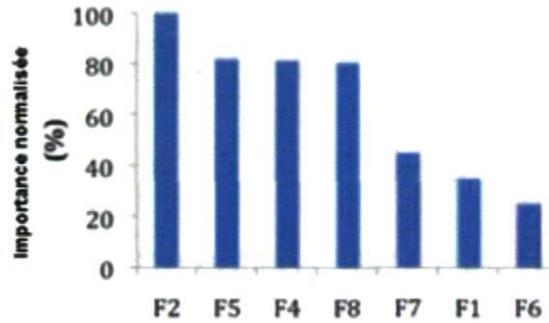


FIGURE 3. 12: VALEURS DES IMPORTANCES NORMALISÉES (%) DES VARIABLES EXPLICATIVES DU MODÈLE 5 (ACP-PMC).

Modèle 6, « AS-PMC ». Nous avons réalisé une étude de sensibilité (AS) sur un perceptron multi-couches (PMC) utilisant comme variables explicatives les 37 variables initiales. L'analyse de sensibilité (AS) a consisté à faire varier d'un même pourcentage chacune des 37 variables explicatives et d'observer la variation de la valeur de géosmine prédite. Plus une variable est importante pour la modélisation et plus la variation de la valeur de géosmine prédite est importante. Par la suite, nous avons construit un nouveau PMC utilisant seulement les 10 variables dont les sensibilités étaient les plus élevées: K, TOC, TN, phaeo, Al, Cu, Zn, NO₃, SO₄, rain. Ce modèle permet d'atteindre une variance totale expliquée de 73,2% avec une erreur relative de 33,3% sur la base de validation (Tableau 3.4). L'importance normalisée permet de classer les variables par ordre décroissant d'importance: phaeo, NO₃, TOC, K, SO₄, TN, Zn, Cu, Al, rain (Figure 3.13).

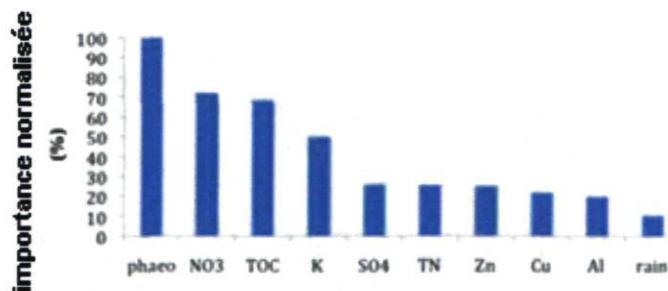


FIGURE 3. 13: VALEURS DES IMPORTANCES NORMALISÉES (%) DES VARIABLES EXPLICATIVES DU MODÈLE 6 (AS-PMC).

Modèle 7, « Stepwise-PMC ». Le modèle stepwise-PMC utilise les mêmes variables que celles retenues par le Modèle « stepwise-RLM ». Ainsi, les variables explicatives retenues par cet algorithme sont : phaeo, SGA, Chl-a, E. Le modèle stepwise-PMC permet d'expliquer 67,3% de

la variation de géosmine avec une erreur sur la base de validation de 28,3% (Tableau 3.4). Les valeurs des importances normalisées permettent de classer de façon décroissante les variables suivant l'ordre : phaeo, SGA, E, chl-a (Figure 3.14).

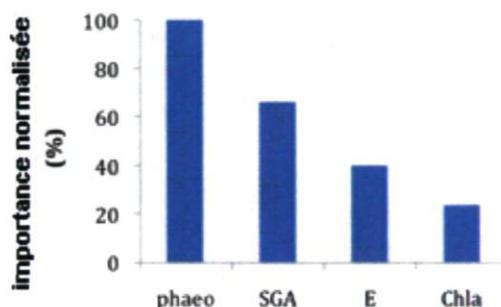


FIGURE 3. 14: VALEURS DES IMPORTANCES NORMALISÉES (%) DES VARIABLES EXPLICATIVES DU MODÈLE 7 (STEPWISE-PMC).

3.3.4.3 Discussion sur les performances des modèles

3.3.4.3.1 Comparaison des modèles linéaires (RLM et RCP) :

La comparaison des performances des modèles linéaires « **stepwise-RLM** » et « **stepwise-RCP** » présentés dans le tableau 3.4, montre que l'utilisation des composantes principales comme variables explicatives ne permet pas une amélioration des performances, les coefficients de détermination étant réciproquement de 0,657 et 0,634. Cette faible différence de performance peut s'expliquer par le fait que chaque composante principale est construite à partir de nombreuses variables dont certaines desservent la modélisation alors que ce n'est pas le cas dans le modèle « stepwise-RLM ». Ainsi, ces performances relativement identiques ne posent pas directement le problème de la multicollinéarité en particulier concernant le modèle stepwise-RCP, mais le nombre et le choix des variables introduites et éliminées peut par contre être mis en cause tout comme le principe de l'approche linéaire pour ce type de modèle.

3.3.4.3.2 Comparaison des modèles non-linéaires

La comparaison des performances des modèles PMC (Modèles 3 à 7) (Tableau 3.4) montre que le modèle 3 « ACP-var1-PMC » avec un coefficient de détermination de 0,843 et une erreur relative sur la base de validation de 0,145 est de loin le meilleur modèle. L'utilisation comme inputs des variables associées aux mêmes composantes principales que celles décrivant la géosmine permet, comparativement aux autres méthodes de sélection de variables, d'atteindre de bien meilleures performances de modélisation. Il pourrait être reproché aux variables

sélectionnées par cette méthode (Modèle 3) d'introduire une certaine redondance. Pour répondre concrètement à cette objection, nous avons comparé ce modèle aux deux autres modèles faisant également intervenir l'utilisation de la ACP (Modèles 4 et 5) mais sous une forme sensée s'affranchir au maximum des problèmes de redondance. Comme on peut le constater le modèle « ACP-var2-PMC » (Modèle 4) utilisant la variable ayant le meilleur coefficient de corrélation avec chacune des composantes ne permet pas d'obtenir de meilleures performances que le modèle 3 (Tableau 3.4). De même le modèle « ACP-PMC » (Modèle 5) utilisant les facteurs des dix premières composantes (nécessairement indépendantes) après construction d'une ACP excluant la géosmine n'introduit pas non plus d'amélioration (Tableau 3.4).

Il ressort de cela que le problème de la redondance des variables surtout lorsqu'il s'agit de modélisation de milieux aquatiques ne semble pas un vrai problème et qu'il semble au contraire, dans notre étude, que ce soit cette redondance relative qui est mise à profit par le réseau pour améliorer ses performances.

L'utilisation de l'étude de sensibilité afin de choisir les meilleures variables explicatives à introduire dans un PMC (Modèle 6, AS-PMC) ne permet pas, comme on peut le constater au tableau 3.4, d'atteindre de meilleures performances que le Modèle 3. En effet, l'étude de sensibilité et la considération des importances normalisées des variables séparées ignorent les effets synergiques entre variables. Cela peut expliquer les performances moins bonnes du Modèle 6 par rapport au Modèle 3.

Enfin, l'utilisation des mêmes variables que celles issues du Modèle 1 pour la modélisation par PMC des concentrations en géosmine (Modèle 7, stepwise-PMC) ne permet pas (Tableau 3.4), d'atteindre de meilleures performances que le Modèle 3. Les variables issues de cette sélection ayant été retenues sur des critères de performances d'un modèle linéaire qui évite la multicolinéarité. Ce modèle ne retient pas certaines variables du Modèle 3 qui devaient probablement introduire une certaine synergie avec les variables retenues.

3.3.4.3.3 Comparaison des modèles linéaires et non-linéaires

La comparaison des performances des modèles stepwise-RLM et stepwise-PMC c'est-à-dire la comparaison des modèles 1 et 7 (Tableau 3.4) contenant un même nombre de variables explicatives, montre que l'utilisation des RNA par rapport à la RLM n'a pas permis une amélioration significative des performances de prédiction (Tableau 3.4). Les coefficients de

détermination étant de 0,657 pour la Modèle 1 et 0,673 pour la Modèle 7. Le fait de traiter par une approche non linéaire à l'aide d'un PMC les variables sélectionnées par la méthode stepwise d'un RLM n'apporte donc pas ici de supplément de performance. Cela pourrait s'expliquer de diverses façons :

- Les variables d'entrées retenues dans ces deux modèles sont liées à la géosmine par des relations proches de la linéarité.
- Le jeu de variables ne contient pas toute l'information nécessaire à la modélisation par un PMC, d'autres variables sont nécessaires.
- Certaines variables ne sont pas les plus pertinentes en particulier la variable Chl-a que certains auteurs trouvent corrélés tantôt positivement (Smith et *al.*, 2002) tantôt négativement (Dzialowski et *al.*, 2009) à la géosmine ou la variable E, ces variables pouvant introduire « un bruit de fond ».
- Le réseau ne peut améliorer les performances par l'utilisation d'éventuelles relations entre les quatre variables sélectionnées par RLM car elles sont par construction dans le mode stepwise peu intercorrélées.

La comparaison des performances des modèles stepwise-RCP (Modèle 2) et ACP-PMC (Modèle 5) qui est en fait la comparaison d'une modélisation linéaire et d'une modélisation non-linéaire utilisant les mêmes variables explicatives, qui sont ici des composantes principales (Tableau 3.5), montre dans ce cas que la modélisation par l'emploi d'un PMC est supérieure à celle par régression linéaire multiple utilisant les composantes principales, le coefficient de détermination étant réciproquement de 0,774 (ACP-PMC) et de 0,634 (stepwise-RCP) (Tableau 3.4). La modélisation non-linéaire par PMC permet d'approcher plus justement qu'un modèle linéaire par RLM, les processus conduisant à la présence de géosmine dans le milieu.

Outre le problème du choix des entrées, le principal problème de la modélisation de la géosmine ou d'autres composés traces dans les milieux aquatiques provient des erreurs analytiques qui peuvent difficilement être évitées compte tenu que les concentrations mesurées sont souvent proches des limites de détection. Dans ce contexte, les performances obtenues par le Modèle 3 (ACP-var1-PMC) semblent donc particulièrement bonnes d'autant plus que les erreurs sur les trois bases (apprentissage, validation et test) montrent que l'inconvénient souvent rencontré du sur-apprentissage ne s'est pas posé.

TABLEAU 3. 4: PERFORMANCES DES MODÈLES TESTÉS.

Modèles linéaires			Modèles non-linéaires					
RLM	RCP		PMC					
Méthode de sélection des variables	Stepwise		Méthode de sélection des variables	ACP-var1	ACP-var2	ACP	AS	Stepwise
Variables d'entrées (input)	phaeo, SGA, Chl-a, E	F5, F8, F7, F2, F4, F1, F6	Variables d'entrées (input)	K, HB, Norg, TN, phaeo, TOC, SGA, E, UV, AB	Hard, Turb, Al, SC, Norg, SGA, T, TC	F5, F8, F7, F2, F4, F1, F6	K, TOC, TN, phaeo, Al, Cu, Zn, NO ₃ , SO ₄ , rain	phaeo, SGA, Chl-a, E
Erreur relative	0,48**	0,57**	Appr.	0,122	0,491	0,223	0,302	0,330
			Test.	0,140	0,425	0,240	0,304	0,363
			Valid.	0,145	0,950	0,224	0,333	0,283
R ² (sig)	0,657** (<0,001)	0,634** (<0,001)	R ²	0,843 *	0,52*	0,774*	0,732 *	0,673 *

* coefficient de détermination (R²) calculé sur la base de validation

** coefficient de détermination (R²) et erreur relative calculés sur l'ensemble des données

TABLEAU 3. 5: MATRICE DES COMPOSANTES (COEFFICIENTS>0,3) POUR LES MODÈLES STEPWISE-RCP ET ACP-PMC.

	Composantes																
	1	2	3	4	5	6	7	8									
Hard	,967								pH	,517	-,663						
Mg	,948								SO4	,421	,639						
Alk	,942								SC		,839						
cond	,926								Chl-a		,836						
Na	,903								HB		,795	,318					
Ca	,902								TOC		,498	,442					,444
Cl	,854								rain	-,315	,422						,372
K	,765				,417				Norg			,928					
Turb	,883								TN			,918					
Fe	,866								phaeo	,311		,583					,332
Color	,795	,332							T								-,830
Mn	,748		,349						O2								,774
SUVA	,708							,305	FC								,650
SS	,699	,551							NH4	,551							,572
UV	,557		,358					,503	NO3								,480
SD	,556		,525						TC								,759
Al		,948							AB	,357							,738
Cu		,900							E	-,395							-,656
Zn		,740							SGA								,544 ,558

TABLEAU 3. 6: MATRICE DES COMPOSANTES (COEFFICIENTS>0.3) POUR LES MODÈLES ACP-VAR1-PMC ET ACP-VAR2-PMC.

	Composantes							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Hard	<u>,967</u>							
Mg	,948							
Alk	,943							
cond	,928							
Na	,905							
Ca	,901							
Cl	,855							
K	,763				,393	,314		
Turb	<u>,884</u>							
Fe	,868							
Color	,797	,331						
Mn	,741		,343					
SUVA	,709							
SS	,697	,552						
SD	,540		,513					
Al		<u>,945</u>						
Cu		,894						
Zn		,773						
pH	,512	-,668						
SO4	,434	,609						
SC								<u>,844</u>
Chl-a								,827
HB								,789
Norg								,303
TN								<u>,918</u>
phaeo								,909
SGA								,541
Geos								,460
E	-,401							<u>,771</u>
UV		,545						,414
TOC								,670
T								,486
O2								,376
FC								,551
NH4		,557						
NO3								
TC		,303						
AB	,367							
rain								
								,379
								<u>,729</u>
								,642
								,427

Les variables en **gras** ont été retenues pour le *Modèle 3, ACP-var1-PMC*

Les variables soulignées ont été retenues pour le *Modèle 4, ACP-var2-PMC*

3.3.4.4 Discussion sur les variables explicatives retenues

Les variables explicatives retenues dans l'ensemble des modèles présentés précédemment (Tableau 3.4) sont pour la plupart liées aux processus d'eutrophisation (phaeo, chl-a, SGA). Le rôle particulièrement important joué par *phaeo* dans presque tous les modèles, excepté dans le Modèle 4 qui a les plus mauvaises performances, peut s'expliquer par l'implication des processus de dégradation de la *chl-a* et plus généralement des cellules algales ou de cyanobactéries dans

l'occurrence de la géosmine. De plus son évolution saisonnière très semblable à celle de la géosmine avec des maximas en été et automne (Figure 3.15) suggère une forte concomitance avec l'occurrence de cette molécule. Déjà, Zimba *et al.* (1999) et Naes et Post (1988) avaient émis l'hypothèse que certaines molécules odorantes pouvaient être des intermédiaires dans la production de pigments par les cyanobactéries, mais ils ne faisaient pas état de la *phaeophytine*.

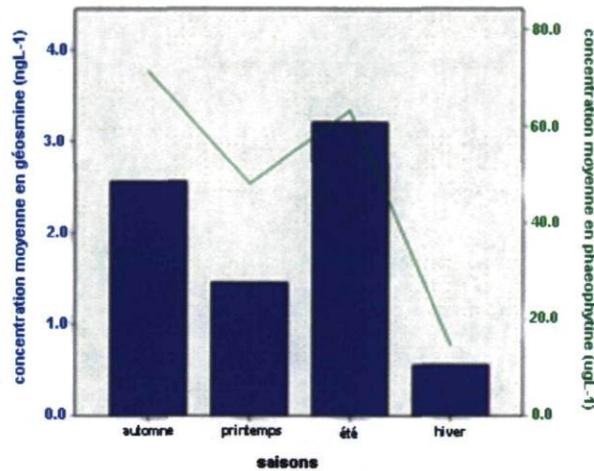


FIGURE 3. 15: EVOLUTION SAISONNIERE MOYENNE COMPAREE DE GEOSMINE ET PHAEOPHYTINE SUR TOUTES LES STATIONS.

Pour ce qui est des autres paramètres tels que la chl-a et la somme des algues vertes (SGA), des corrélations ont déjà été mises en évidence par d'autres auteurs (Durrer *et al.*, 1999 ; Skelnar et Horne., 1999 ; Dzialowski *et al.*, 2009) entre ces paramètres et la géosmine. En revanche, les interprétations quant au rôle joué par la chl-a et le sens des corrélations avec la géosmine divergent parfois, certains auteurs relevant des corrélations parfois positives ou négatives (Durrer *et al.*, 1999 ; Zimba *et al.*, 2001; Saadoun *et al.*, 2001 ; Dzialowski *et al.*, 2009). Cela peut provenir, selon les études, de la période d'investigation considérée, qui peut être située ou non en période de bloom algal. Ce paramètre est absent du Modèle 3 « ACP-var1-PMC ». En ce qui concerne le lien qui peut exister entre les algues vertes et la géosmine, Skelnar et Horne (1999) donnent comme hypothèse la possibilité que la géosmine joue le rôle d'un « growth enhancer », accélérateur de croissance, ou d'un antibiotique protégeant les algues, Sugiura *et al.* (2004) a trouvé également de fortes corrélations entre la géosmine et l'algue *ankistrodesmus*.

Quant aux autres variables explicatives retenues par le Modèle 3 « ACP-var1-PMC », elles sont en majeure partie d'origine bactérienne ou algale (HB, AB et SGA), ce qui semble cohérent avec

la littérature car certains actinomycètes qui produisent de la géosmine font partie des bactéries hétérotrophes. Par ailleurs, il a été montré par Fuks *et al.* (2005) qu'il y avait de fortes corrélations entre les cyanobactéries et les bactéries hétérotrophes en milieu aqueux. Concernant l'importance de la matière organique (TOC et UV) pour la prédiction des concentrations de géosmine elle peut être analysée par le fait que la matière organique est, dans ces eaux, pour une bonne part de nature autochtone et en grande partie associée à la production phytoplanctonique et à l'activité bactérienne. Par ailleurs, la matière organique sert de source énergétique aux actinomycètes (Shrader et Blévin, 2001). Les apports azotés sous forme TN et Norg traduisent l'impact de l'azote organique sous différentes formes probablement associées à l'activité bactérienne. En ce qui concerne le paramètre K, sa présence peut également être associée à l'activité bactérienne car cet élément est indispensable aux équilibres cellulaires. De plus, on le trouve souvent associé à la matière organique dissoute (DOM). Schrader et Blévin (2001) rapportent également que K exerce un effet sur la production de géosmine par un actinomycète.

Le potentiel RedOx (E) qui est corrélé à l'oxygène dissous étant moins important en termes de poids dans le Modèle 3 « ACP-var1-PMC », comme le confirme la figure 3.9, est cependant indirectement lié au processus d'eutrophisation. En effet, le signe (-) du bêta de E indique que E et la géosmine varient en sens inverse. En période d'eaux non eutrophes comme c'est le cas en hiver, les valeurs de l'oxygène dissous sont généralement élevées, donc E aussi, et Geos est faible, ce qui est somme toute cohérent.

3.4. CONCLUSION

L'étude comparative des performances des sept modèles développés pour la présence de géosmine dans trois sources d'eau permet de conclure qu'un modèle qui couple une sélection des variables par ACP, ne retenant que les variables les mieux corrélées aux composantes contenant Geos, à la modélisation par PMC permet d'atteindre de bonnes performances de modélisation. Cependant, si l'objectif est de développer un modèle simple, constitué de peu de variables, alors le Modèle 1 utilisant la sélection des variables par l'algorithme de la méthode stepwise couplé à une modélisation par régression linéaire multiple semble suffisant. De plus, les variables retenues par la méthode stepwise de sélection de variables sont assez faciles à mesurer, la *chl-a* et *phaeo* pouvant être mesurées conjointement par fluorimétrie en laboratoire ou de manière automatisée en continu in situ en ce qui concerne la *chl-a*. Il en va de même pour les algues vertes (SGA) et le potentiel RedOx (E).

Il apparaît au travers des divers modèles testés que la *phaeophytine* a un rôle important dans la modélisation de la géosmine, ce qui peut également expliquer la pertinence d'un mécanisme associant la dégradation de *chl-a* et l'occurrence de géosmine. Plus généralement, il apparaît que les paramètres de choix pour la modélisation de la géosmine dans les eaux à l'étude sont pour la plupart liés simultanément à l'eutrophisation des eaux et à l'activité bactérienne.

L'étude des autres pigments des cyanobactéries ainsi que l'identification des souches bactériennes présentes dans nos échantillons auraient pu permettre probablement de trouver de meilleures variables explicatives, conduisant ainsi à obtenir de meilleures performances de modélisation. Cependant, l'ajout d'analyses complexes est difficilement compatible avec les exigences des municipalités, notamment en terme de moyens humains et matériels.

Le modèle que nous proposons dans cette étude pour un suivi routinier des concentrations en géosmine dans les eaux d'alimentation d'usines d'eaux potables ne fait intervenir que quatre paramètres (*Phaeo*, *Chl-a*, SGA et E) et une modélisation par régression linéaire multiple, ce qui est réaliste dans un contexte industriel.

RÉFÉRÉNCES

Aoyama, K., Kawamura, N., Saitoh, M., Magara, Y. and Ishibashi, Y. (1995). Interactions between bacteria free Anabaena macrospora clone and bacteria isolated from unialgal culture. *Water Sci. Technol.* **31**(11), 121-126.

Blévins, W. T., Schrader, K. K., Saadoun, I. (1995). Comparative physiology of geosmin production by *Streptomyces Halstedii* and *Anabaena* sp. *Water Sci. Technol.* **31**(11), 127-133.

Bowerman, B. L. and O'Connell, R. (1990). *Linear Statistical Models: An Applied Approach.* Duxbury Classic.

Bowden, G.J., Dandy, G.C., Maier, H.R. (2005). Input determination for neural network models in water resources applications. Part 1—background and methodology. *Journal of Hydrology* **301**(1-4), 75-92.

Bowmer, K.H., Padovan, A., Oliver, R.L., Korth, W. and Ganf, G.G. (1992). Physiology of geosmin Production by *Anabaena circinalis* Isolated From the Murrumbidgee River, Australia. *Water Sci. Technol.* **25**(2), 259-267.

Bruchet, A. (1999). Solved and unsolved cases of taste and odor episodes in the files of inspector Cluzeau. *Water Sci. Technol.* **40**(6), 15-21.

Çamdevýren, H., Demýr, N., Kanik, A., Keskýn, S. (2001). Use of principal component scores in multiple linear regression models for prediction of Chlorophyll-a in reservoirs. *Ecological Modelling* **181**(4), 581-589.

Cho, K.H., Kang, J-H., Ki, S.J., Park, Y., Cha, S.M., Kim., J.H. (2009). Determination of the optimal parameters in regression models for the prediction of chlorophyll-a: A case study of the Yeongsan Reservoir, Korea. *Science of The Total Environment* **407** (8), 2536-2545.

Dionigi, C.P. and Ingram, D.A. (1994). Effects of temperature and oxygen concentration on geosmin production by *Streptomyces tendae* and *Penicillium expansum*. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 143 - 145.

Dreyfus, G., Martinez, J.-M., Samuelides, M., Gordon, M.B., Badran, F., Thiria, S., Herault, L. (2002). *Réseaux de neurones: Méthodologie et applications.* Editions Eyrolles, Paris, France.

Durrer, M., Zimmermann, U., Jüttner, F. (1999). Dissolved and particle-bound geosmin in a mesotrophic lake (lake Zürich): spatial and seasonal distribution and the effect of grazers. *Water Research* **33** (17), 3628-3636.

Dzialowski, A.R., Smith, V.H., Huggins, D.G., deNoyelles, F., Lim, N-C., Baker, D. S., Beury, J.H. (2009). Development of predictive models for geosmin-related taste and odor in Kansas, USA, drinking water reservoirs. *Water Research* **43** (11), 2829-2840.

Fernando, T.M.K.G., Maier, H.R., Dandy, G.C. (2009). Selection of input variables for data driven models: An average shifted histogram partial mutual information estimator approach. *Journal of Hydrology* **367** (3-4), 165-176.

Fuks, D., Radić, J., Radić, T., Najdek, M., Blažina, M., Degobbis, D., Smolaka, N. (2005). Relationships between heterotrophic bacteria and cyanobacteria in the northern Adriatic in relation to the mucilage phenomenon. *Science of The Total Environment* **353**(1-3), 178-188.

Gevrey, M., Dimopoulos, I., Lek, S. (2003). Review and comparison of methods to study the contribution of variables in artificial neural network models. *Ecological Modelling* **160** (249), 260-264.

Hayes, S. J., Hayes, K. P., Robinson, B. S. (1991). Geosmin as an odorous metabolite in cultures of the free-living amoeba *Vanella* species (*Gymnoamoeba*, *Vanellidae*). *J. Protozool.* **38**(1), 44-47.

Hejazi, M. I., Cai, X. (2009). Input variable selection for water resources systems using a modified minimum redundancy maximum relevance (mMRMR) algorithm. *Advances in Water Resources* **32** (4), 582-593.

Jiang, D., Zhang, Y., Hu, X., Zeng, Y., Tan, J., Shao, D. (2004). Progress in developing an ANN model for air pollution index forecast. *Atmospheric Environment* **38** (40), 7055-7064.

Jüttner, F. and Watson, S.B. (2007). Biochemical and Ecological Control of geosmin and 2-methylisoborneol in Source Waters. *Applied and Environmental Microbiology* **73**(14), 4395-4406.

Larsen, T. O. and Frisvad, J. C. (1995). Characterization of volatile metabolites from 47 *Penicillium* taxa. *Mycol. Res.* **99**(10), 1153-1166.

Maier H.R. and Dandy G.C. (2001). Neural network based modelling of environmental variables: a systematic approach. *Mathematical and Computer Modelling* **33** (6), 669-682.

Maier, H. R., Morgan, N., Chow, C.W.K. (2004). Use of artificial neural networks for predicting optimal alum doses and treated water quality parameters. *Environmental Modelling & Software* **19**(5), 485-494.

Myers, B. A. (1990). A new model for handling input. *ACM Transactions on Information Systems* **8**(3), 289-320.

Naes, H. and Post, A.F. (1988). Transient states of geosmin, pigments, carbohydrates and proteins in continuous cultures of *Oscillatoria brevis* induced by changes in nitrogen supply. *Arch Microbiol.* **150**, 333 – 337.

Naes T. and Indahl U. (1998). A unified description of classical classification methods for multicollinear data. *Journal of Chemometrics* **12**, 205– 220.

Oh, H-M., Ahn, C-Y., Lee, J-W., Chon, T-S., Choi, K. H., Park, Y-S. (2007). Community patterning and identification of predominant factors in algal bloom in Daechung Reservoir (Korea) using artificial neural networks. *Ecological Modelling* **203** (1-2), 109-118.

Özesmi, S. L., Tan, C.O., Özesmi. U. (2006). Methodological issues in building, training, and testing artificial neural networks in ecological applications. *Ecological Modelling* **195** (1-2), 83-93.

Peter, A., Köster, O., Schildknecht, A. and von Gunten, U. (2009). Occurrence of dissolved and particle-bound taste and odor compounds in Swiss lake waters. *Water Research* **43**(8), 2191-2200.

Petersen, W., Bertino, L., Callies, U., Zorita, E. (2001). Process identification by principal component analysis of river water-quality data. *Ecological Modelling* **138** (1-3), 193-213.

Rashash, D.M.C., Hoehn, R.C., Dietrich, A.M., Grizzard, T.J., Parker, B.C. (1996). Identification and Control of Odorous Algal Metabolites. AWWA Research Foundation, Denver, CO.

Rodriguez, M. J. and Sérodes. J. B. (1998). Assessing empirical linear and non-linear modelling of residual chlorine in urban drinking water systems. *Environmental Modelling and Software* **14** (1), 93-102.

Rosen, B.H., MacLeod, B.W. and Simpson, M.R. (1992). Accumulation and Release of geosmin During the Growth Phases of *Anabaena circinalis* (Kutz.) Rabenhorst. *Water Sci. Technol.* **25**(2), 185-190.

Saadoun, I.M.K, Schrader, K.K., Blévin, W.T. (2001). Environmental and nutritional factors affecting geosmin synthesis by *Anabaena* SP. *Water Research* **35**(5), 1209-1218.

Schrader, K. K. and Blévin, W. T. (2001). Effect of carbon source, phosphorous concentration, and several micronutrients on biomass and geosmin production by *Streptomyces halstedii*. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **26**(4), 241-247.

Sérodès, J-B., Rodriguez, M.J., Ponton. A. (2001). Chlorcast©: a methodology for developing decision-making tools for chlorine disinfection control. *Environmental Modelling and Software* **16** (1), 53-62.

Sklenar, K.S. and Horne, A.J. (1999). Horizontal distribution of geosmin in a reservoir before and after copper treatment. *Water Sci. Technol.* **40** (6), 229-237.

Smith, V.H., Sieber-Denlinger, J., deNoyelles, F., Campell, S., Pan, S., Randtke, S.J., Blain, G., Strasser, V.A. (2002). Managing taste and odor problems in a eutrophic drinking water reservoir. *Journal of Lake and Reservoir Management* **18**(4), 319-323.

Sokal. R.R. and Rolf, F.J. (1995). *Biometry: the principles and practical of statistics in biological research*. New York: W.H. Freeman and Company.

Suffet, I.H., Khiari, D., Bruchet, A. (1999). The drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol. *Water Sci. Technol.* **40**(6), 1-13.

Sugiura, N., Utsumi, M., Wei, B., Iwani, N., Okano, K., Kawauchi, Y. and Maekawa, T. (2004). Assessment for the complicated occurrence of nuisance odours from phytoplankton and environmental factors in a eutrophic lake. *J. Lakes and Reservoirs. Research and Management* **9**, 195-201.

Tsuchiya, Y. and Matsumoto, A. (1999). Characterization of *Oscillatoria* f. *granulata* producing 2-methylisoborneol and geosmin. *Water Sci. Technol.* **40**(6), 245-250.

Wei. C-H. (2001). Analysis of artificial neural network models for freeway ramp metering control. *Artificial Intelligence in Engineering* **15** (3), 241-252.

Watson, S.B., Ridal, J., Zaitlin, B., Lo, A. (2003). Odours from pulp mill effluent treatment ponds: the origin of significant levels of geosmin and 2-methylisoborneol (MIB). *Chemosphere* **51**(8), 765-773.

Watson, S. B. and Ridal, J. (2004). Periphyton: a primary source of widespread and severe taste and odour. *Water Sci. Technol.* **49**(9), 33-39.

Zaitlin, B. and Watson, S.B. (2006). Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: Myths, tenets and truths. *Water Research* **40**(9), 1741-1753.

Zimba, P.V., Dionigi, C.P., Millie, D.F. (1999). Evaluating the relationship between photopigment synthesis and 2-methylisoborneol accumulation in cyanobacteria. *J. Phycol.* **35**, 1422-1429.

TRANSITION ENTRE LES CHAPITRES 3 ET 4

Durant les chapitres 2 et 3, il a surtout été question de l'impact de la qualité des eaux brutes sur l'occurrence des molécules odorantes dans celles-ci et de la nécessité de pouvoir élaborer une méthode permettant de comprendre les processus explicatifs de la présence de ces molécules odorantes. Au chapitre 3, l'objectif poursuivi a été d'utiliser les « meilleures » variables explicatives que nous avait permis de trouver la méthode élaborée au chapitre 2, pour modéliser les concentrations en molécules odorantes, ici la géosmine. Cependant, jusqu'à présent la recherche portait uniquement sur les eaux brutes des trois réseaux d'eaux potables à l'étude. Au chapitre 4, il sera donc question de l'impact de la qualité des eaux sur les procédés de traitements rencontrés dans les usines d'eaux potables des villes de Lévis et Québec, ainsi que l'évolution spatio-temporelle des concentrations en géosmine et 2-méthylisobornéol dans les réseaux d'eaux potables. Nous aurons donc fait une étude, depuis la source jusqu'au robinet, de l'impact de la qualité des eaux sur l'occurrence, le traitement et l'évolution spatio-temporelle des concentrations en molécules odorantes rencontrées sur les trois réseaux à l'étude des villes de Québec et Lévis.

CHAPITRE 4

SUIVI DE LA SOURCE JUSQU'AU ROBINET DES TENEURS EN MOLÉCULES ODORANTES DANS TROIS RÉSEAUX D'EAUX POTABLES DE LA RÉGION DE QUÉBEC

Résumé:

L'augmentation du nombre de plaintes des consommateurs d'eau potable au Québec (Canada) au cours des dernières années, du fait de la présence d'odeurs dans les eaux distribuées, a incité les municipalités de Québec et Lévis à s'intéresser au suivi spatio-temporel de diverses molécules odorantes : géosmine, 2-méthylisobornéol, 2-isopropyl-3-méthoxypyrazine, 2-isobutyl-3-méthoxypyrazine, 2, 4, 6-trichloroanisole et chlore libre ainsi que monochloramine. Ces molécules qui ont des seuils olfactifs très variables, allant de quelques ngL^{-1} jusqu'à quelques mgL^{-1} , sont produites pour certaines d'entre elles par des microorganismes et pour d'autres par l'ajout d'oxydants lors des étapes de désinfection. Cette étude synthétise les principaux résultats d'un suivi analytique sur trois filières d'approvisionnement en eau potable des villes de Québec et Lévis. Ce suivi d'une durée d'un an a concerné sur chacune des filières, les eaux brutes, les eaux en cours de traitement dans les usines et les réseaux de distribution.

De manière surprenante, une occurrence hivernale du 2-méthylisobornéol a été observée dans les eaux d'alimentation. Au sein des stations de traitement d'eau potable, la pré-ozonation permet d'améliorer les performances d'enlèvement des molécules odorantes lors de la clarification mais ce n'est cependant pas le cas pour l'enlèvement des algues. Par ailleurs, il a été observé une production de 2-méthylisobornéol en usine, probablement dues aux biofilms. Quant à l'efficacité de l'ozonation, elle est dépendante de la qualité des eaux et il a été montré *in situ* que la géosmine est moins réfractaire que le 2-méthylisobornéol à ce traitement. L'ozonation a cependant un effet limité sur l'enlèvement des algues si elle n'est pas précédée d'une étape de clarification. Enfin, il a été observé une augmentation des concentrations moyennes du 2-méthylisobornéol entre le début et la fin des réseaux de distribution bien que l'odeur dominante au sein des réseaux de distribution soit une odeur associée au chlore.

Mots clés : géosmine, 2-méthylisobornéol, algues, clarification, ozonation, réseau de distribution.

Abstract:

The increase of consumers complaints about off-flavors in drinking waters in Quebec city (Canada) during the last years, encouraged the municipalities of Quebec city and Lévis to focus on the spatiotemporal monitoring of various off-flavors compounds: geosmin, 2-methylisoborneol, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 2-isobutyl-3-methoxypyrazine, 2, 4, 6-trichloroanisole and free chlorine and monochloramine. These compounds have very low olfactory levels, that is from some ngL^{-1} to some mgL^{-1} . Some of them are produced by different microorganisms and for others by oxydants during disinfection. This study presents the main results from a one year analytical survey of odorous compounds in three different water treatment plants and their respective distribution systems in Quebec city and Lévis.

In an unexpected way, we found in raw waters some 2-methylisoborneol during the winter season. In the water treatment plants, pre-ozonation enhanced the removal of off-flavor compounds during clarification but it was not the case for algae. Moreover, a production of 2-methylisoborneol inside a water treatment plant was observed, probably due to biofilms. Also it was demonstrated *in situ* that geosmin is more easily removed than 2-methylisoborneol by ozonation. Ozonation has a limited effect on algae removal, if it's not preceded by clarification. Finally, an increase of 2-methylisoborneol mean concentrations between the beginning and the end of the water distribution systems was observed, nevertheless the dominant odor in the water distribution systems is a chlorine odor.

Key words : geosmin, 2-methylisoborneol, algae, clarification, ozonation, water distribution systems.

ABRÉVIATIONS PRINCIPALES

Geos : géosmine

2-MIB : 2-méthylisobornéol

IBM : 2-isobutyl-3-méthoxypyrazine

IPM : 2-isopropyl-3-méthoxypyrazine

TCA : 2, 4, 6-trichloroanisole

Clf : chlore libre

Cl_t : chlore total

monoCl : monochloramine

ACl : autres espèces chlorées

PASS: poly-alumino-sulfate

Chl-a : chlorophylle-a

SUVA : rapport UV/TOC

TOC : carbone organique total

HB : bactéries hétérotrophes

SD : Somme des diatomées

SGA : Somme des algues vertes

SC : Somme des cyanobactéries

Alk : alcalinité

4.1. INTRODUCTION

Face à la désaffection croissante du public (Turgeon *et al.*, 2004), aux coûts de plus en plus lourds incombant aux municipalités et à la nécessité, dans certaines parties du globe, de réutiliser les eaux usées, il est apparu nécessaire aux producteurs d'eau potable d'être en mesure de s'assurer de l'efficacité des traitements employés dans les usines d'eaux potables tout au long de l'année (Lin *et al.*, 2002). Cette exigence de qualité passe cependant par des compromis, souvent difficiles à réaliser, entre la nécessité d'éliminer les risques sanitaires et la production d'une eau de qualité organoleptique satisfaisant le public.

Il existe dans la nature un grand nombre de molécules qui peuvent être impliquées dans les problèmes de goûts et odeurs (Bruchet, 1999). Les composés odorants le plus souvent détectés dans les eaux de surfaces sont la géosmine et le 2-méthylisobornéol (2-MIB) (Mallevalle et Suffet, 1987; Jensen *et al.*, 1994; Bruchet, 1999). D'autres composés tels que le 2,4,6-trichloroanisole (TCA), le 2-isobutyl-3-méthoxypyrazine (IBM) et le 2-isopropyl-3-méthoxypyrazine (IPM) (Sung *et al.*, 2005) sont également retrouvés. L'ensemble de ces produits donne à l'eau une odeur de "terre et moisi". Leurs seuils olfactifs sont très bas (environ 5 ngL⁻¹ ou moins), ce qui entraîne un nombre significatif de plaintes de la part des consommateurs (Bruchet et Duguet, 2004). Les causes potentielles entraînant l'occurrence de géosmine et 2-MIB dans les eaux sont la présence de cyanobactéries, d'actinomycètes ou de champignons (Watson *et al.*, 2000). De plus, TCA, IPM et IBM peuvent aussi contribuer à ces odeurs de "terre et moisi" dans les eaux (Shin and Ahn, 2004). TCA est probablement formé lors de la bio-méthylation du trichlorophénol (Karlsson *et al.*, 1995), après une étape de chloration, tandis que IPM et IBM sont des métabolites d'actinomycètes et de bactéries du sol (Bagheri et Salemi, 2006). La seconde famille de molécules odorantes qui engendre des plaintes de la part des consommateurs sont les molécules chlorées (Suffet *et al.*, 1995; Mackey *et al.*, 2004). Ces molécules qui apparaissent après l'étape de désinfection, confèrent à l'eau traitée des odeurs de « chlore » pour le chlore libre et de « piscine » pour la monochloramine (Bruchet et Duguet, 2004). En revanche, leurs seuils olfactifs sont nettement plus élevés. Ainsi, le seuil olfactif du chlore libre (HOCl et ClO⁻) est compris entre 0,28 et 0,36 mg/L alors que pour la monochloramine il est de 0,65 mg/L (Krasner et Barrett, 1984). On admet néanmoins qu'une concentration en chlore libre supérieure à 0.15 mg/L entraîne des plaintes de la part des consommateurs (Bruchet et Duguet, 2004). Du fait

des pratiques de désinfection qui ont cours au Québec, ces seuils sont régulièrement dépassés, particulièrement en ce qui concerne le chlore libre. S'il est couramment admis que le chlore permet de masquer les odeurs de terre et moisi dans les eaux potables, certains auteurs tels que Oestman *et al.* (2004) ont pu affirmer le contraire. D'un autre point de vue, il faut ajouter que le chlore, notamment dans les étapes de pré-chloration lorsqu'elles sont maintenues, peut entraîner la lyse de cellules algales et conduire à la libération dans le milieu de molécules odorantes telles que la géosmine et le 2-MIB ou favoriser la production de TCA (Karlsson *et al.*, 1995; Tung *et al.*, 2004). Il convient donc de séparer en trois groupes d'origines différentes les molécules odorantes. Le premier groupe concerne les molécules déjà présentes dans l'eau brute, le deuxième groupe concerne les molécules chlorées et celles issues de la lyse algale produites lors des traitements de désinfection et enfin le groupe des molécules produites en réseau liées probablement à l'activité bactérienne.

Les moyens dont disposent les usines de traitement d'eau potable pour traiter les molécules odorantes du premier groupe (géosmine, 2-MIB, IBM et IPM) sont divers. Cependant, l'étape de clarification semble, d'après la littérature, inefficace pour enlever ces molécules lorsqu'elles sont sous la forme dissoute (Savenhed *et al.*, 1987 ; Velzeboer *et al.*, 1995; Liang *et al.*, 2007). La clarification permet néanmoins de retirer de manière importante les algues et bactéries susceptibles de contenir ou de produire des molécules odorantes (Ma et Liu, 2002; Hoeger *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2009). Il ne faut cependant pas que lors de la clarification, il y ait lyse des cellules algales relargant ainsi dans le milieu des molécules, comme cela a été montré par James et Fawell (1991) lors du relargage de microcystin-LR par *Microcystis aeruginosa*. Une étude de Velzeboer *et al.* (1995) montre que l'utilisation du sulfate d'aluminium n'entraîne pas la lyse de *Anabaena Circinalis*. Chow *et al.* (1997) font la même constatation que Velzeboer *et al.* (1995), le chlorure de fer ne lyse pas les cellules des cyanobactéries. Néanmoins, il arrive qu'on ajoute des oxydants (chlore, ozone, permanganate) en pré-traitement afin de faciliter la coagulation des cellules algales (Chen *et al.*, 2009). Cela a comme effet de permettre dans certaines conditions la lyse des cellules algales, celles-ci libèrent alors de la matière organique intra-cellulaire dont font partie les molécules odorantes (Huang *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2009).

La seconde possibilité pour éliminer les molécules odorantes provenant de l'eau brute se situe au niveau de l'utilisation d'oxydants. Tous n'ont pas la même efficacité. Selon la littérature divers oxydants ont été testés, afin de traiter les molécules odorantes (Glaze *et al.*, 1990; Kim *et*

al., 1997; Bruce *et al.*, 2002; Tung *et al.*, 2004; Bruchet et Duguet, 2004). L'ozone, contrairement aux oxydants tels que le chlore, la monochloramine et le permanganate de potassium, est bien plus efficace pour l'enlèvement des molécules odorantes, notamment géosmine et 2-MIB (Glaze *et al.*, 1990; Kim *et al.*, 1997; Bruce *et al.*, 2002; Tung *et al.*, 2004; Bruchet et Duguet, 2004; Liang *et al.*, 2007). Il semblerait cependant, qu'en fonction du type d'eau à traiter (eau brute ou eau clarifiée) son efficacité varie de manière importante (Liang *et al.*, 2007). Lalezary *et al.* (1986) montrèrent que géosmine, 2-MIB, TCA, IPM et IBM n'étaient que très peu dégradés par l'ozone en eau distillée, puisque les pourcentages d'enlèvement n'étaient compris qu'entre 15 et 30% avec une dose d'ozone appliquée de 2 mgL⁻¹. En revanche, Glaze *et al.* (1990) et Terashima (1988) montrèrent en ozonant des eaux de surface que les enlèvements de ces molécules odorantes pouvaient être supérieurs à ceux obtenus par Lalezary *et al.* (1986), soit de l'ordre de 80% pour une dose d'ozone de 4 mgL⁻¹ (Glaze *et al.*, 1990). Il en va de même pour Atasi *et al.* (1999) qui ont obtenu 95% d'enlèvement pour la géosmine et 80% pour 2-MIB et IPM dans une eau brute avec une dose d'ozone supérieure à 2 mgL⁻¹. L'explication la plus probable des différences d'efficacité d'enlèvement des molécules odorantes entre ces études a été attribué au rôle joué par la matière organique naturelle dans la génération de radicaux OH° (Von Gunten, 2003). Les radicaux OH° sont capables de dégrader la géosmine et le 2-MIB plus rapidement que l'ozone (Peters et Von Gunten, 2007). Cependant, il a été démontré que l'ozonation entraîne une lyse des cellules algales relarguant ainsi dans le milieu du 2-MIB et diverses autres molécules odorantes; ces molécules sont néanmoins oxydées par la suite par l'ozone (Tung *et al.*, 2004). Le couplage de l'ozone avec d'autres méthodes, telles que l'ajout de peroxyde d'hydrogène permet d'améliorer les performances d'enlèvement des molécules odorantes en post-traitement (Bruce *et al.*, 2002; Bruchet et Duguet, 2004) par une production accrue de radicaux OH°. On peut après l'étape de post-ozonation, ajouter un traitement au charbon actif (Hrudey *et al.*, 1995; Cook *et al.*, 2001; Matsushita *et al.*, 2008). Ce dernier dispositif permet un enlèvement important des sous-produits de l'ozonation et évite de retrouver dans les eaux potables de nouvelles molécules odorantes créées lors de l'ozonation (Hrudey *et al.*, 1995).

Dans cette étude qui a été menée pendant un an sur trois réseaux différents (depuis la source d'eau jusqu'au robinet), nous avons suivi les concentrations de certaines molécules odorantes, les dénombrements algaux ainsi que divers paramètres physico-chimiques et

microbiologiques. Dans les eaux brutes, ce suivi a porté sur le dénombrement algal et sur la mesure des concentrations en molécules odorantes (géosmine, 2-MIB, IBM, IPM). Cela a permis de mettre en évidence le rôle général de la qualité des eaux dans l'occurrence de molécules odorantes. Dans les usines, nous avons évalué l'efficacité de la clarification avec ou sans pré-ozonation pour enlever les molécules odorantes (géosmine, 2-MIB, IBM, IPM) et les algues. Enfin, nous avons étudié également, lors de la désinfection, l'impact de la qualité des eaux sur les performances de l'ozonation des molécules odorantes. Enfin, nous avons suivi l'évolution des concentrations de : géosmine, 2-MIB, IBM, IPM ainsi que de TCA, chlore libre et monochloramine, en début et fin de réseau. Le but de cette dernière partie était d'évaluer si les seuils olfactifs sont ou non dépassés et s'il y avait production dans le réseau de molécules odorantes, du fait de la diminution du résiduel de chlore.

4.2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

4.2.1. CAS À L'ÉTUDE

La pertinence scientifique des cas à l'étude a été dictée par les principes suivants :

- Disposer d'eaux brutes ayant des compositions physico-chimiques et microbiologiques diverses.
- Disposer de filières de traitements variées dans trois usines de production d'eau potable.
- Disposer de points de prélèvements ayant des concentrations résiduelles en chlore et des temps de séjour différents pour un même réseau.

Les points de prélèvement ont été choisis sur trois réseaux : le réseau de Lévis, le réseau de Ste-Foy et le réseau de Beauport, tous situés dans la grande région de Québec (Figure 4.1). Les trois réseaux étudiés sont alimentés par des eaux brutes différentes : la rivière Chaudière pour le réseau de Charny, le fleuve Saint-Laurent pour celui de Ste-Foy et la rivière Montmorency pour le réseau de Beauport. Les quartiers de Ste-Foy et Beauport font partie de la ville de Québec.



FIGURE 4. 1: CARTE DE LA RÉGION DE QUÉBEC (CANADA)

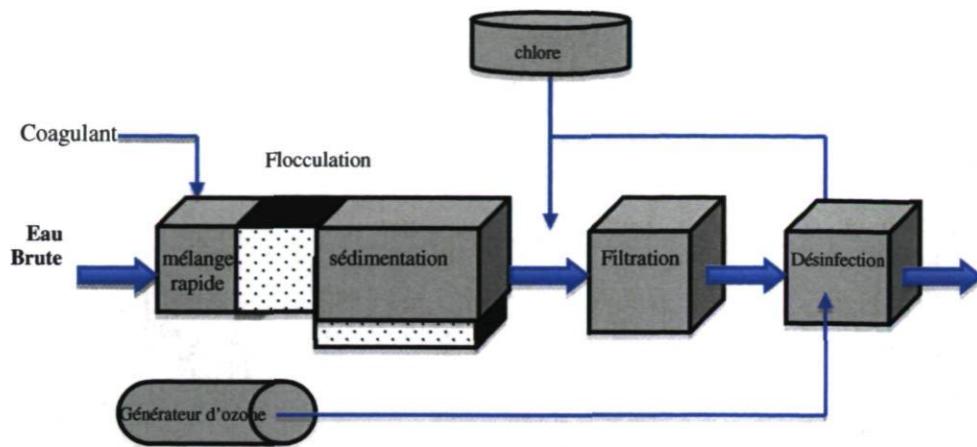
L'environnement de chacune des eaux brutes alimentant les réseaux à l'étude est très différent bien qu'ils soient situés dans une zone géographiquement restreinte. Ainsi, le bassin versant de la rivière Chaudière est caractérisé par la présence de zones agricoles, alternant avec des agglomérations, en amont de la prise d'eau. En ce qui concerne le fleuve Saint-Laurent, il s'agit d'un fleuve qui draine un bassin de 50 millions d'habitants, qui subit les marées ainsi que les apports de très nombreux tributaires. Pour ce qui est de la rivière Montmorency, elle est protégée des apports anthropiques car son bassin versant est peu urbanisé.

Pour les réseaux de Lévis et Ste-Foy, nous avons choisi quatre points de prélèvements : le premier situé au niveau de l'alimentation en eau brute, le second au niveau de la filière de traitement, entre la clarification et la désinfection, le troisième point a été choisi en sortie d'usine et le dernier point en fin de réseau avec de faibles résiduels en chlore. En ce qui concerne le réseau de Beauport, du fait notamment de la nature de l'usine de traitement, nous n'avons retenu que trois points de prélèvements : le premier situé au niveau de l'alimentation en eau brute, le second à la fin de la filière de traitement, en tout début de réseau, après l'ozonation et la chloration et enfin le dernier point en fin de réseau avec de faibles niveaux résiduels en chlore.

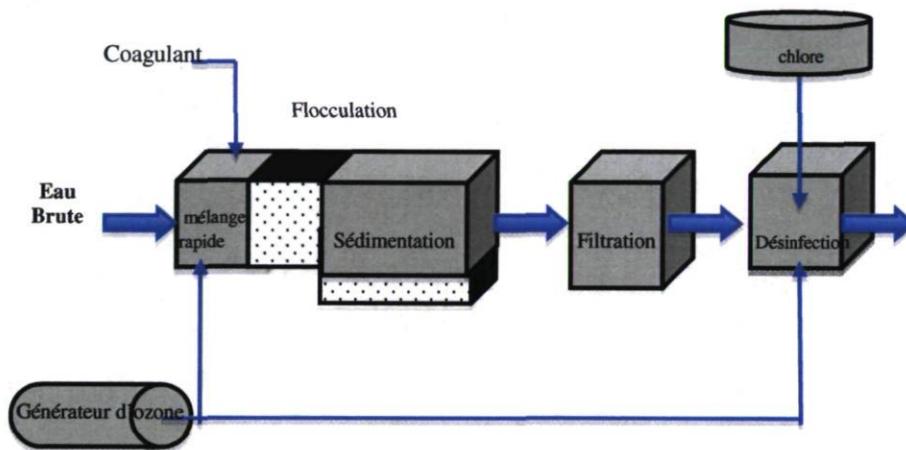
En ce qui concerne les filières de traitement mises en place dans les usines à l'étude, elles diffèrent les unes des autres (Figure 4.2). La filière de l'usine de Charny est une filière classique avec coagulation-flocculation-décantation-filtration suivie d'une inter-chloration et une désinfection finale comprenant une post-ozonation, et une post-chloration. Le coagulant ajouté est de l'alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), auquel est associé un aide de coagulation : le poly-alumino-sulfate (PASS).

L'usine de Ste-Foy est également une filière classique avec une étape de coagulation-flocculation-décantation-filtration ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) précédée d'une pré-ozonation. L'étape de désinfection comporte une post-ozonation et une post-chloration.

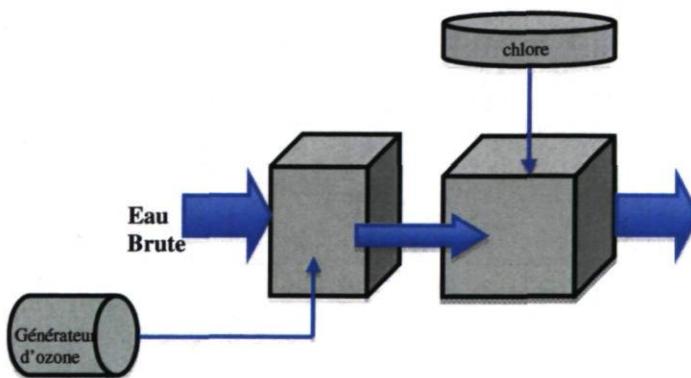
L'usine de Beauport est une filière originale ne comportant qu'une filtration dans le lit de la rivière suivie d'une ozonation et d'une chloration.



(A)



(B)



(C)

FIGURE 4. 2: FILIÈRES DE TRAITEMENT DE L'EAU POTABLE DANS LES USINES DE LÉVIS (A), STE-FOY (B) ET BEAUPORT (C).

4.2.2. FRÉQUENCE D'ÉCHANTILLONNAGE

Trois campagnes d'échantillonnage mensuelles ont été réalisées durant une année complète sur les différents points des trois réseaux, soit en tout 30 campagnes. Outre les molécules odorantes et les algues, un grand nombre de paramètres de qualité des eaux (19 paramètres physico-chimiques et microbiologiques) ou de fonctionnement de ces filières ont été suivis (Tableau 4.1). La fréquence élevée de ce programme d'échantillonnage a été rendue nécessaire compte tenu du fait que l'apparition de molécules odorantes est souvent un phénomène sporadique difficilement prévisible. Afin d'augmenter la probabilité de détecter des épisodes associés à des problèmes d'odeurs, il était bien entendu nécessaire de disposer d'un nombre important de campagnes de suivi.

4.2.3. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES, MICROBIOLOGIQUES ET PARAMÈTRES DE TRAITEMENTS DANS LES USINES

Les analyses physico-chimiques, microbiologiques, les paramètres d'usines ainsi que les concentrations en molécules odorantes sont rapportés au tableau 4.1. Les conditions opératoires de l'analyse des molécules odorantes dont les limites de détection sont de l'ordre de 1 ngL^{-1} sont décrites par Parinet *et al.* (in press).

TABLEAU 4. 1: PARAMÈTRES ANALYTIQUES MESURÉS

Paramètres analytiques (symboles)	unités	échantillons	méthodes
T	°C	Rw, Cw, Tw & Ew	MA.100-pH 1.1
pH	-	Rw, Cw, Tw & Ew	MA.100-pH 1.1
Alcalinité (Alk)	mgL ⁻¹ CaCO ₃	Rw, Cw, Tw & Ew	MA.303-Titre 1.1
Cl total (Clt)/Cl libre(Cl _f)	mgL ⁻¹ Cl	Rw, Cw, Tw & Ew	Hach., 1999
Monochloramine (monoCl)	mgL ⁻¹ Cl	Rw, Cw, Tw & Ew	Hach., 1999
Fe	mgL ⁻¹	Rw, Cw	MA.203-Mét.Tra 1.0
Ammoniaque	mgL ⁻¹ NH ₃	Rw	Hach., 1999
UV ₂₅₄	m ⁻¹	Rw, Cw, Tw & Ew	MA.103-%TUV 1.0
TOC	mgL ⁻¹ C	Rw, Cw, Tw & Ew	MA.300-C 1.0
Bactéries Hétérotrophes (HB)	CFU mL ⁻¹	Rw, Cw, Tw & Ew	MA.700-BHA35 1.0
Chlorophylle-a (Chl-a)	µgL ⁻¹	Rw, Cw, Tw & Ew	MA.800-Chlor 1.0
Composés odorants	ngL ⁻¹	Rw, Cw, Tw & Ew	Parinet <i>et al.</i> , in press
Compte d'algues	Count mL ⁻¹	Rw, Cw, Tw	microscope
conc coag	mgL ⁻¹	Cw	Sonde

(Rw : eau brute, Cw : eau clarifiée, Tw : eau traitée, Ew : eau de fin de réseau)

4.2.4. ANALYSE DES DONNÉES

Les comparaisons des moyennes entre les eaux brutes des divers paramètres présentés au tableau 4.1, ont été faites à l'aide du logiciel SPSS (PASW[®] Statistics 18) par la méthode d'analyse de variance (ANOVA). Les autres comparaisons de moyennes réalisées dans cette étude ont été faites avec le test non-paramétrique Kruskal-Wallis.

4.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.3.1. EAUX BRUTES

4.3.1.1. Evolution spatiale des molécules odorantes et des algues

Les trois eaux étudiées sont de qualité très diverses (Tableau 4.2). D'une manière générale, on notera que les valeurs moyennes de Chl-a, SUVA, TOC, HB, SD, SGA et SC sont les plus faibles à Beauport et les plus élevés à Lévis; elles sont intermédiaires à Ste-Foy. Le même classement est observable pour les concentrations moyennes des molécules odorantes mesurées dans les trois eaux. Il est à noter que les seules molécules odorantes retrouvées sont géosmine et 2-MIB, les autres molécules (IBM et IPM) étant absentes des eaux brutes durant toute la durée de l'étude.

Les différences des moyennes entre les trois eaux brutes à l'étude pour l'ensemble des paramètres mentionnés précédemment sont significatives ($P < 0,05$), excepté pour la somme des cyanobactéries (SC) et le 2-MIB, les dénombrements de cyanobactéries dans les trois eaux étant très faibles. En ce qui concerne plus particulièrement les différences entre les eaux de Lévis et Beauport, ces différences sont significatives ($P < 0,05$). En revanche, elles ne le sont pas entre Lévis et Ste-Foy ($P > 0,05$), excepté pour les paramètres UV et TOC, ni entre Ste-Foy et Beauport ($P > 0,05$). Ce résultat suggère que les eaux de Lévis sont très différentes des deux autres eaux. Par ailleurs, l'observation des valeurs moyennes des principaux paramètres de qualité, (TOC ; Chl-a ; HB et NH_3) présentées au tableau 4.2, montre que les eaux de Lévis sont les eaux ayant la plus mauvaise qualité. Les eaux de Beauport présentent la meilleure qualité alors que celles de Ste-Foy apparaissent dans un état intermédiaire. Cela est en accord avec l'occupation des sols des bassins versants respectifs.

Pour ce qui est des cyanobactéries qui font partie des organismes connus pour produire la géosmine et le 2-MIB, elles sont peu présentes dans les eaux à l'étude (Tableau 4.2). On peut donc penser *a priori* que ce ne sont pas ici, les cyanobactéries qui sont à l'origine de la géosmine et du 2-MIB mais d'autres organismes tels que les actinomycètes ou les champignons, ainsi que cela a déjà été montré dans la littérature (Watson *et al.*, 2000).

TABLEAU 4. 2: MOYENNE (MIN-MAX) DES PARAMÈTRES ANALYTIQUES

	T (°C)	pH (-)	Alk (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	Fe (mgL ⁻¹)	NH ₄ (mgL ⁻¹ NH ₃)	TOC (mgL ⁻¹ C)	SUVA (L mg ⁻¹ C m ⁻¹)	Chl-a (µg ⁻¹)	HB (CFU mL ⁻¹)	
Lévis	Rw	10,6 (2,6-20,7)	7,2 (4,6-8,2)	34,3 (5-63,6)	0,4 (0,1-1)	0,08 (nd-0,22)	7,6 (2,2-14,6)	4,3 (2,6-6,6)	120 (10-690)	3734 (26-36 000)
	Cw	11,1 (2,6-21,3)	6,4 (5,5-7,5)	21,0 (5- 79,5)	0,035 (0-0,3)	-	3,2 (1,8-5,5)	2,0 (0,7-2,8)	10 (0- 60)	174 (13-1000)
	Tw	12,4 (5,1-17,8)	7,5 (6,7-8,7)	30,9 (14-60)	0,038 (0-0,12)	-	3,1 (2-5,8)	0,8 (0-1,1)	0 (0-0)	5 (0-100)
	Ew	11,4 (4,8-19)	7,5 (6,6-8)	31,4 (15-60)	0,06 (0-0,85)	-	3 (2-4,6)	0,9 (0,2-1,7)	0 (0-0)	0 (0-0)
Ste-Foy	Rw	14,5 (2,5-23,5)	7,6 (6,8-8,1)	61 (23-79,5)	0,37 (0,1-1,14)	0,05 (nd-0,13)	4,6 (3,3- 6,1)	3,7 (1,8-7,4)	80 (0-190)	1373 (190-5000)
	Cw	15,2 (6,6-24,3)	7 (6,6-7,5)	51,5 (10-132,5)	0,027 (0-0,19)	-	2,9 (2,1- 4,3)	1,2 (0,4- 2,3)	6 (0- 30)	359 (0-1200)
	Tw	13,9 (5,6- 22,1)	7,5 (6,8-8,1)	57,3 (22-75)	0,022 (0-0,08)	-	3 (2,3-6,4)	0,6 (0-1)	0 (0-0)	24 (0-200)
	Ew	13,9 (6,2-21,6)	7,6 (7-8)	57,5 (25-74)	0,06 (0-0,19)	-	2,7 (2-4,1)	0,7 (0-2,1)	0 (0-0)	5 (0-50)
Beauport	Rw	12,7 (2,4-26,1)	6,9 (6,1-8)	14,9 (5-26,5)	0,32 (0,18-0,95)	0,01 (nd-0,04)	4,1 (2,4-7,1)	3,8 (0,5-5,2)	30 (0-100)	255 (9-2200)
	Tw	8,5 (2-17,4)	7,3 (6,7-7,9)	19,8 (15-26,5)	0,35 (0,18-0,66)	-	4,5 (2,6-7,5)	1,9 (0,7-3,1)	0 (0-0)	0 (0-0)
	Ew	11,8 (5,2-18,6)	7,3 (6,5-7,9)	20 (15-26,5)	0,45 (0,24-0,81)	-	3,5 (0-5,1)	2 (0-3,2)	0 (0-0)	17 (0-200)

	Cl ₂ (mgL ⁻¹ Cl)	Cl ₁ (mgL ⁻¹ Cl)	monoCl (mgL ⁻¹ Cl)	SC (Count mL ⁻¹)	SGA (Count mL ⁻¹)	SD (Count mL ⁻¹)	Coag (mgL ⁻¹)	Geos (ngL ⁻¹)	2-MIB (ngL ⁻¹)	
Lévis	Rw	-	-	1 (0-13)	10 (0-53)	466 (0-2099)	37,4 (17-64)	3,8 (0-13,7)	3,6 (0-13,4)	
	Cw	-	-	0 (0-0)	1 (0-8)	27 (0-103)	-	3,2 (0-11,7)	4,2 (0- 12,8)	
	Tw	1,03 (0-2)	0,8 (0-2)	0,13 (0-0,36)	0 (0-0)	0 (0-0)	2 (0-12)	-	1,3 (0-6,2)	1,5 (0- 10,2)
	Ew	0,67 (0-1)	0,47 (0-1)	0,17 (0-0,38)	0 (0-0)	0 (0-0)	1 (0-5)	-	1 (0-3,4)	1,8 (0- 7,4)
Ste-Foy	Rw	-	-	1 (0-1)	6 (0-40)	461 (0-1230)	27,6 (18- 35)	1,8 (0- 3,4)	2,3 (0-10,6)	
	Cw	-	-	0 (0-0)	1 (0-8)	10 (0-27)	-	0,8 (0- 2,2)	2,0 (0- 13,3)	
	Tw	0,9 (0-2)	0,69 (0-1)	0,19 (0-0,36)	0 (0-0)	0 (0-0)	2 (0-10)	-	0,2 (0-1,1)	1,1 (0- 11,7)
	Ew	0,69 (0-1)	0,44 (0-1)	0,25 (0-0,37)	0 (0-0)	0 (0-1)	1 (0-6)	-	0,1 (0-1)	1,6 (0-9,4)
Beauport	Rw	-	-	0 (0-0)	1 (0-13)	147 (0-770)	0 (0-0)	0,6 (0-3)	1,8 (0- 16,7)	
	Tw	2,3 (0-4)	1,9 (0-3)	0,23 (0-0,58)	0 (0-0)	1 (0-7)	83 (0-190)	-	0 (0-0)	0,5 (0-6,3)
	Ew	0,53 (0-1)	0,37 (0-1)	0,13 (0-0,64)	0 (0-0)	1 (0-13)	74 (0-290)	-	0,2 (0-1,5)	1,1 (0-9)

(Rw : eau brute, Cw : eau clarifiée, Tw : eau traitée, Ew : eau de fin de réseau); SUVA= UV/TOC

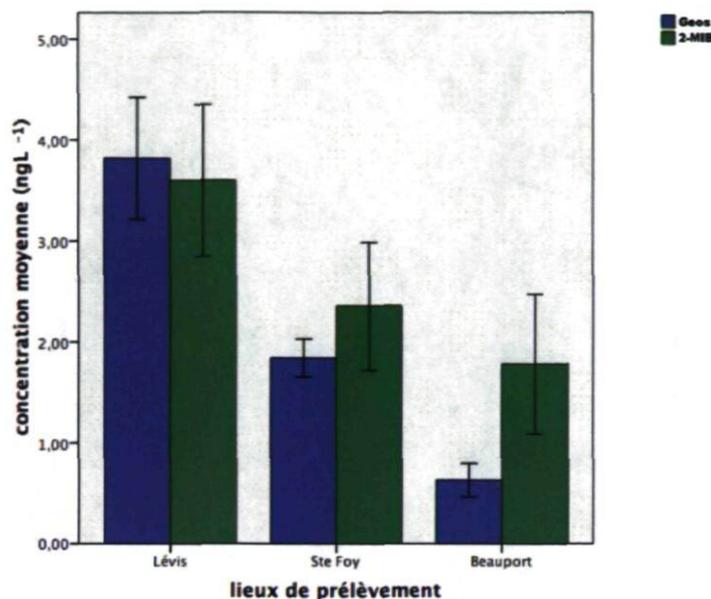


FIGURE 4. 3: CONCENTRATIONS MOYENNES EN GÉOSMINE (GEOS) ET 2-MIB DANS LES EAUX BRUTES À L'ÉTUDE.

L'observation de la figure 4.3 montre que les concentrations moyennes en molécules odorantes sont plus importantes à Lévis qu'à Ste-Foy et qu'à Beauport. La même classification est obtenue pour les algues (algues vertes et diatomées) : les eaux de Lévis en recèlent plus que celles de Beauport et environ les mêmes quantités que celles de Ste-Foy (Tableau 4.2). On retrouve donc la même classification que celle proposée en terme de qualité d'eau, puisque les eaux qui sont censées être de plus mauvaise qualité sont celles qui recèlent le plus de molécules odorantes et d'algues. En ce qui concerne spécifiquement le 2-MIB, nous noterons que les concentrations moyennes à Ste-Foy et Beauport sont relativement proches.

4.3.1.2. Occurrence saisonnière des molécules odorantes et des algues

Les évolutions saisonnières des concentrations en géosmine dans les trois eaux sont sensiblement les mêmes (Figure 4.4). Elles montrent des valeurs de concentrations élevées durant les périodes chaudes (automne 2006 et été 2007), des concentrations faibles durant l'hiver. Cette évolution saisonnière est somme toute logique, le développement bactérien et algal étant plus important durant les saisons chaudes. Les concentrations moyennes en 2-MIB dans les trois eaux brutes sont plus importantes à l'automne 2006 et à l'hiver 2006-2007 puis tendent à baisser ou à disparaître au printemps et à l'été 2007, excepté pour Lévis qui voit sa concentration moyenne en 2-MIB remonter à l'été (Figure 4.4). L'occurrence hivernale atypique du 2-MIB a été expliquée au chapitre 2 et résulterait en grande partie du lessivage des sols par l'apport de matières

anthropiques. La couverture de glace dans un second temps empêcherait l'évaporation de cette molécule semi-volatile.

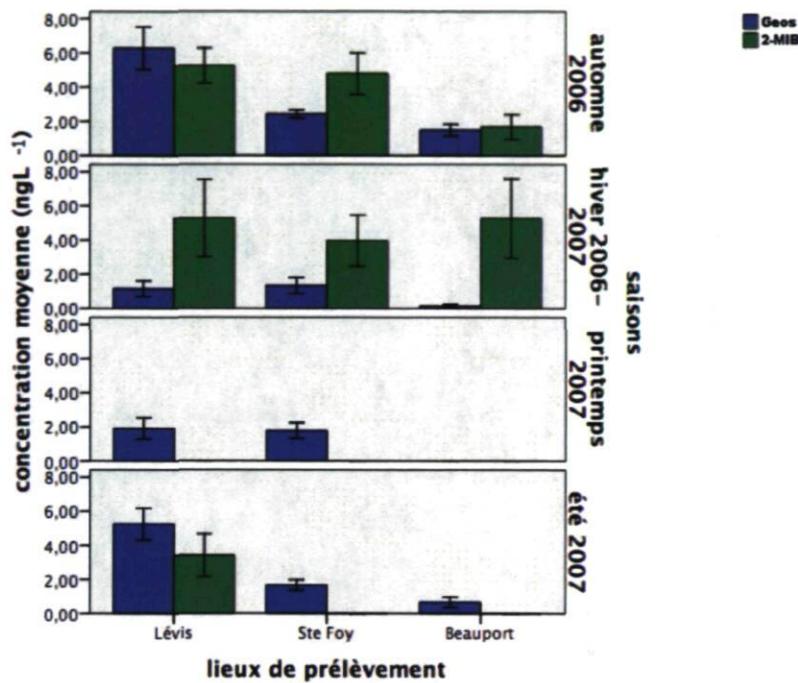


FIGURE 4. 4: EVOLUTION SAISONNIÈRE DES CONCENTRATIONS MOYENNES DE GÉOSMINE (GEOS) ET 2-MIB DANS LES TROIS EAUX BRUTES À L'ÉTUDE.

On observe par ailleurs, que les concentrations de 2-MIB au cours de l'hiver 2006-2007 sont élevées comparativement aux autres saisons et cela pour les trois eaux ($p < 0,05$). Il est à noter que les concentrations moyennes hivernales de 2-MIB sont sensiblement identiques pour Lévis et Beauport, et sont respectivement de $5,3 \text{ ngL}^{-1}$ et $5,3 \text{ ngL}^{-1}$ (Figure 4.4) ($p > 0,05$). Cette présence hivernale de 2-MIB est assez originale compte tenu des conditions climatiques extrêmement froides et de la glace qui recouvre les eaux en cette période de l'année. Par ailleurs, il semble que la qualité des eaux ne soit pas responsable de l'occurrence du 2-MIB, puisque les eaux de Lévis et Beauport, bien qu'étant très différentes en terme de qualité, recèlent en moyenne les mêmes valeurs au cours de l'hiver 2006-2007.

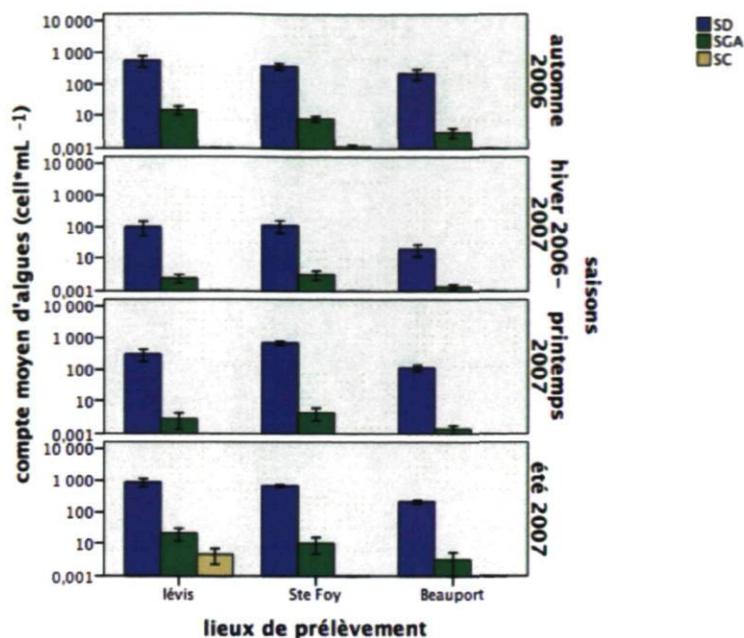


FIGURE 4. 5: EVOLUTION SAISONNIÈRE DES POPULATIONS ALGALES (DIATOMÉES, ALGUES VERTES ET CYANOBACTÉRIES) DANS LES EAUX BRUTES À L'ÉTUDE.

(SD : Somme des diatomées ; SGA : Somme des algues vertes ; SC : Somme des cyanobactéries)

Comme on pouvait s'y attendre, l'évolution saisonnière des teneurs en algues (algues vertes et diatomées) suit l'évolution des températures (Figure 4.5). Les teneurs sont plus élevées durant les périodes chaudes que durant l'hiver 2006-2007. Elles sont plus importantes dans les eaux de Lévis que dans les deux autres eaux ($p < 0,05$), exceptées au printemps 2007 où les eaux de Ste-Foy en contiennent plus que celles de Lévis (Figure 4.5) ($p < 0,05$). Les eaux qui recèlent le plus d'algues sont celles qui sont de plus mauvaise qualité. Cela n'est cependant pas le cas des eaux de Ste-Foy qui au cours du printemps 2007 recèlent des comptes d'algues plus élevés, probablement dûs à un bloom, que les eaux de Lévis à la même saison ($p < 0,05$).

S'il est acceptable de penser que la présence de géosmine puisse être associée à un développement bactérien et algal à caractère saisonnier, il semble en revanche moins probable que cela puisse être le cas en ce qui concerne l'occurrence hivernale du 2-MIB. Bien que des blooms algaux aient été observés sous la glace dans d'autres études (Gradinger, 1996 ; Phillips et Fawley, 2002), les teneurs en algues observées durant la période hivernale au cours de notre étude ne plaident pas pour cette hypothèse. Il semble donc envisageable de faire l'hypothèse que l'occurrence hivernale du 2-MIB soit liée aux apports terrestres des élevages hors sols, très présents dans la région de Lévis. Quant à Beauport, l'impact des installations d'assainissement

non collectives combiné à la couverture de glace empêchant l'évaporation naturelle des molécules peut être une des causes de la présence de cette molécule en hiver.

4.3.2. LES STATIONS DE TRAITEMENT D'EAU POTABLE

Nous avons étudié les enlèvements de la géosmine et du 2-MIB dans les usines de Lévis, Ste-Foy et Beauport (Figure 4.6). Les molécules : IBM, IPM et TCA n'ont pas été retrouvées dans ces eaux à des seuils significatifs, et n'ont donc pas pu faire l'objet d'un suivi de leur enlèvement. Nous avons étudié parallèlement l'enlèvement des algues dans ces trois usines. Les procédés d'enlèvement qui ont été investigués sont de deux types : la clarification classique (avec ou sans pré-ozonation) et la désinfection finale par ozonation et chloration. Il est nécessaire de rappeler que la littérature est assez unanime pour indiquer que la chloration n'a aucun impact sur l'enlèvement des molécules géosmine et 2-MIB. Nous avons donc considéré lors de la désinfection finale qui met en jeu, dans les trois usines, l'ozonation et la chloration que seul l'ozone pouvait être responsable de l'enlèvement de ces deux molécules (Bruchet et Duguet, 2004).

L'efficacité de ces procédés d'enlèvement étant également dépendante de la qualité des eaux, nous avons donc évalué l'impact de cette dernière sur les performances des divers traitements.

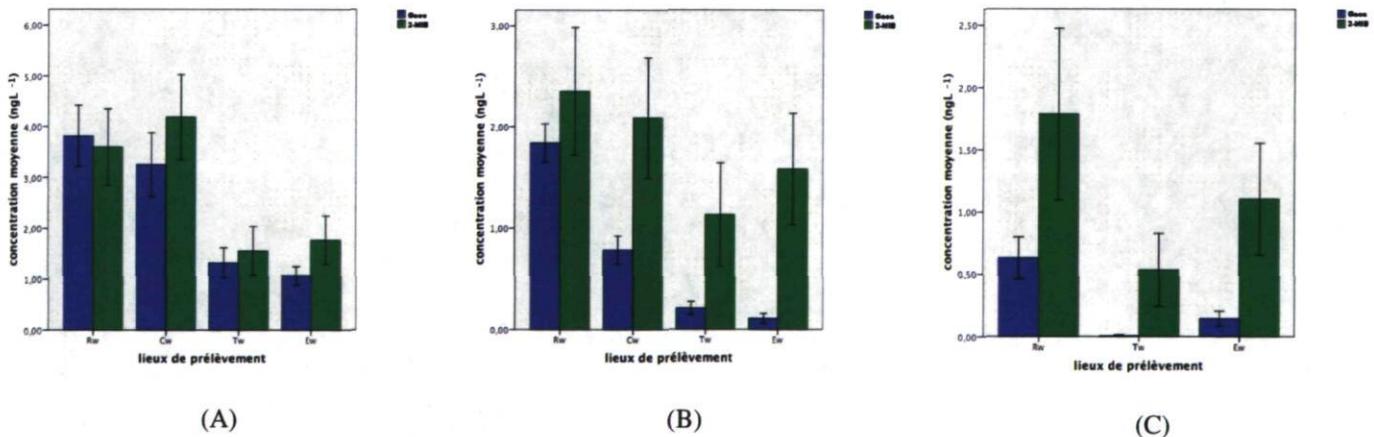


FIGURE 4. 6: CONCENTRATIONS MOYENNES EN GÉOSMINE (GEOS) ET 2-MIB DANS LES EAUX DE LÉVIS (A), STE-FOY (B) ET BEAUPORT (C), PENDANT TOUTE LA PÉRIODE D'ÉTUDE.

(Rw : eau brute, Cw : eau clarifiée, Tw : eau traitée, Ew : eau de fin de réseau)

4.3.2.1. Etude de l'étape de clarification

L'impact de la clarification avec ou sans pré-ozonation sur l'enlèvement des molécules odorantes (géosmine et 2-MIB) et des algues a été rendu possible par l'étude des performances d'enlèvement des usines de Ste-Foy (pré-ozonation et clarification) et de Lévis (clarification seule).

4.3.2.1.1. Qualité des eaux et enlèvement moyen des molécules odorantes et des algues

Les molécules odorantes :

La figure 4.6 présente les concentrations moyennes de géosmine et de 2-MIB pour les quatre points investigués sur les filières de Lévis (Figure 4.6A) et Ste-Foy (Figure 4.6B). L'enlèvement moyen en géosmine et en 2-MIB pour ces eaux et pour toute la période d'étude est présenté au tableau 4.3.

TABLEAU 4. 3: PERFORMANCES MOYENNES D'ENLÈVEMENT DES MOLÉCULES ODORANTES DANS LES USINES À L'ÉTUDE

station	procédés	% d'enlèvement moyen					
		Géosmine	2-MIB	SD	SGA	TOC	SUVA
Lévis	Clarification	16%	- 17%	94%	90%	58%	53%
	Désinfection (ozone & chlore)	60%	65%	92%	-	-	60%
Ste-Foy	Pré-ozonation & clarification	55%	12%	98%	80%	37%	68%
	Désinfection (ozone & chlore)	75%	45%	83%	-	-	50%
Beauport	Désinfection (ozone & chlore)	100%	72%	43%	-	-	50%

En ce qui concerne l'étape de clarification, les performances moyennes d'enlèvement de la géosmine montrent une grande différence entre les usines de Lévis (16%) et de Ste-Foy (55%) ($n=30$, $p<0,05$). Cette différence est due de manière évidente à la pré-ozonation effectuée sur cette dernière. Concernant le TOC, on observe inversement que l'usine de Lévis enlève en moyenne 58% du TOC alors que Ste-Foy ne retire que 37% ($n=30$, $p<0,05$). Le processus d'enlèvement de la géosmine, qui est une molécule non aromatique de taille relativement faible, est un processus lié essentiellement à la dégradation de la molécule par les radicaux OH° produits par l'ozone, alors que l'abattement en matière organique est favorisé par le processus de floculation-décantation qui est plus efficace sur des molécules de taille plus importante et de caractère plus aromatique.

La pré-ozonation quant à elle peut conduire à la formation de sous-produits qui peuvent être nocifs tels les bromates (Legube *et al.*, 2004), mais en contre partie elle peut, selon Chen *et al.* (2009), améliorer les performances d'enlèvement des algues lors de la clarification, réduisant ainsi les comptes de cyanobactéries susceptibles de produire ces molécules. Cependant, l'ozonation peut également entraîner la lyse de ces cyanobactéries. Une étude de Tung *et al.* (2004) a montré néanmoins que même lors de la lyse des cyanobactéries, l'ozone oxydait suffisamment vite les molécules odorantes. On constate logiquement (Tableau 4.3), que l'abaissement du SUVA est favorisé par la pré-ozonation, c'est-à-dire dans le cas de Ste-Foy.

Pour l'enlèvement du 2-MIB, les performances de la clarification avec ou sans pré-ozonation sont nettement inférieures à celles de la géosmine. Ainsi, à Ste-Foy (Tableau 4.3) l'enlèvement moyen du 2-MIB n'y est que de 12% (n=30). On observe même la production de 2-MIB au sein de l'usine de Lévis, comme le confirme un enlèvement moyen négatif de -17% (Tableau 4.3) (n=30). Au travers du cas de Ste-Foy qui réalise une pré-oxydation à l'ozone suivie d'une clarification, on peut penser que le 2-MIB est plus réfractaire que la géosmine à l'ozonation. Pour ce qui est de Lévis, il est évident que la clarification seule ne permet pas un enlèvement suffisant du 2-MIB et plus généralement des molécules odorantes (Tableau 4.3). De plus, il peut y avoir production de 2-MIB en usine.

A la vue des performances d'enlèvement de l'usine de Lévis (clarification seule) et de Ste-Foy (pré-ozonation et clarification), il est envisageable de penser que dans certaines conditions, la clarification peut favoriser la production de 2-MIB. Ainsi, dans l'usine de Ste-Foy on peut penser que c'est peut-être uniquement parce qu'il y a pré-ozonation que l'on a un abattement positif mais cependant faible. Sans la pré-ozonation, il aurait pu être constaté un abattement négatif comme celui observé à Lévis. Cette hypothèse mériterait d'être vérifiée sur d'autres usines utilisant uniquement la clarification sans pré-ozonation. Cette production de 2-MIB peut éventuellement être expliquée par la formation de biofilms bactériens sur les floccs ou les parois du décanteur.

Les algues :

L'enlèvement des algues par clarification ne semble pas être affecté par la présence ou l'absence de pré-ozonation comme nous pouvons le constater dans le tableau 4.3. En effet, les performances dans les deux usines à l'étude ne sont pas très différentes. Il faut noter cependant

que les doses de coagulant appliquées à Lévis sont en moyenne supérieures à celles de Ste-Foy et que l'enlèvement du TOC à Lévis y est de 58% contre 37% à Ste-Foy (Tableau 4.3) (n=30). Contrairement à ce qu'ont observé Chen *et al.* (2009), il apparaît que la pré-ozonation n'améliore pas les performances de la clarification sur l'enlèvement des algues.

4.3.2.1.2. Evolution saisonnière des enlèvements

L'enlèvement des molécules odorantes et des algues par clarification dépend en partie de l'évolution saisonnière de la qualité des eaux qui entrent dans l'usine. Les charges de matières organiques, leurs caractéristiques (aromaticité), les concentrations en molécules odorantes varient selon les saisons ainsi que les teneurs en algues et auront par conséquent un impact sur les enlèvements par clarification.

TABLEAU 4. 4: ENLÈVEMENTS SAISONNIERS MOYENS DE GÉOSMINE. 2-MIB, ALGUES VERTES (SGA), DIATOMÉES (SD), CARBONE ORGANIQUE TOTAL (TOC) ET SUVA PAR CLARIFICATION AVEC OU SANS PRÉ-OZONATION

Saisons	Paramètres	Lévis		Ste-Foy	
		Valeurs moyennes (Rw/Cw)	Enlèvement moyen (clarification)	Valeurs moyennes (Rw/Cw)	Enlèvement moyen (pré-ozonation & clarification)
Automne 2006	Geos	6,3/5,5	12,7%	2,4/0,8	66%
	2-MIB	5,2/6,9	- 32%	4,8/3,2	33%
	SGA	15/0	100%	8/0	100%
	SD	551/29	95%	372/13	96%
	TOC	9,2/3,9	57%	4,2/2,8	33%
	SUVA	4,2/2	52%	2,8/0,9	68%
Hiver 2006-2007	Geos	1,1/0,4	63%	1,3/0,9	31%
	2-MIB	5,3/4,8	10%	4/4,6	-15%
	SGA	0/0	-	0/0	-
	SD	101/8	92%	113/0	100%
	TOC	6/3	50%	4,3/2,6	39%
	SUVA	4/1,7	57%	3,5/1,2	65%
Printemps 2007	Geos	1,9/1,2	36%	1,8/0,9	50%
	2-MIB	<1,4/<1,4	-	<1,4/1,4	-
	SGA	2/0	100%	4/0	100%
	SD	308/10	97%	701/8	99%
	TOC	5,8/2,5	56%	4,9/2,8	42%
	SUVA	4,9/2,1	57%	5,2/1,4	73%
Eté 2007	Geos	5,2/5,2	0%	1,6/0,5	69%
	2-MIB	3,4/4,2	- 23%	<1,4/<1,4	-
	SGA	21/0	100%	10/5	50%
	SD	880/61	93%	682/16	98%
	TOC	8,7/3,4	60%	5/3,2	36%
	SUVA	4,2/2,1	50%	3,7/1,4	62%

(Rw : eau brute ; Cw : eau clarifiée)

Les molécules odorantes :

Diverses constatations peuvent être faites à partir de l'étude du tableau 4.4. L'enlèvement saisonnier par clarification seule, sans pré-ozonation, de la géosmine à Lévis, varie fortement ($p < 0,05$). Il est plus important durant les saisons froides, hiver 2006-2007 (63%) et printemps 2007 (36%), que durant les saisons plus chaudes automne 2006 (12,7%). Il est même nul pour l'été 2007 (Tableau 4.4). Il n'a pas été possible d'expliquer cette observation, à moins qu'il y ait une compétition, entre la matière organique et les molécules odorantes, au niveau de la clarification. En effet, le TOC est plus élevé durant les saisons chaudes (printemps 2006 et été 2007) (Tableau 4.5).

TABLEAU 4. 5: VALEURS MOYENNES SAISONNIÈRES DES PARAMÈTRES ANALYTIQUES

Saisons	Paramètres	Lévis			Ste-Foy			Beauport	
		Rw	Cw	Tw	Rw	Cw	Tw	Rw	Tw
Automne 06	TOC (mgL ⁻¹ C)	9,2	3,9	3,7	4,2	2,8	3,5	4,5	5
	SUVA (L mg ⁻¹ C m ⁻¹)	4,2	1,9	0,8	2,8	0,8	0,3	4,2	2
	Alk (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	42	29	35	72	68	68	16	21
	pH (-)	7,5	6,35	7,4	7,8	7,1	7,6	6	7,1
	T (°C)	12	12	15	17	19	17	21	11
	Fe (mgL ⁻¹)	0,42	0,07	0,04	0,25	0,04	0,00	0,5	0,54
Hiver 06-07	TOC (mgL ⁻¹ C)	6	2,9	2,7	4,3	2,6	2,8	2,7	3,2
	SUVA (L mg ⁻¹ C m ⁻¹)	4	1,7	0,8	3,5	1,2	0,7	3,8	1,9
	Alk (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	41	28	38	65	50	62	15	20
	pH (-)	7,5	6,8	7,6	7,7	7,1	7,7	7	7,5
	T (°C)	2	4	10	2	8	8	2	3
	Fe (mgL ⁻¹)	0,28	0,02	0,02	0,26	0,01	0,02	0,24	0,27
Printemps 07	TOC (mgL ⁻¹ C)	5,8	2,4	2,5	4,9	2,8	2,6	4,1	4,2
	SUVA (L mg ⁻¹ C m ⁻¹)	4,9	2,1	0,9	5,2	1,4	0,8	3,8	1,9
	Alk (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	20	11	19	45	36	43	12	17
	pH (-)	6,7	6,3	7,4	7,3	6,9	7,3	7,2	7,6
	T (°C)	7	8	7	7	11	10	5	4
	Fe (mgL ⁻¹)	0,47	0,01	0,04	0,67	0,00	0,02	0,22	0,24
Eté 07	TOC (mgL ⁻¹ C)	8,7	3,4	3,1	5	3,2	3	5	5,2
	SUVA (L mg ⁻¹ C m ⁻¹)	4,2	2,1	0,8	3,7	1,4	0,7	3,5	1,6
	Alk (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	31	13	27	58	44	52	14	20
	pH (-)	6,9	6,1	7,4	7,3	7	7,4	6,8	7,1
	T (°C)	18	19	14	20	21	18	15	14
	Fe (mgL ⁻¹)	0,41	0,02	0,03	0,35	0,01	0,03	0,31	0,31

(Rw : eau brute, Cw : eau clarifiée, Tw : eau traitée, Ew : eau de fin de réseau)

Les résultats suggèrent donc qu'il est donc plus difficile d'enlever la géosmine lorsqu'il y a plus de matière organique présente dans l'eau brute. L'évolution est sensiblement la même pour l'enlèvement du 2-MIB à la différence que lors des saisons chaudes, on observe même une production au sein de l'usine de Lévis de 2-MIB qui peut là encore être justifiée par le développement plus important en saison chaude de biofilms bactériens. Les enlèvements du 2-MIB durant les saisons automne 2006 et été 2007 ont été respectivement de -32% et -23% (Tableau 4.4). L'usine de Lévis est durant ces saisons chaudes dans l'impossibilité d'éliminer les molécules odorantes mais semble au contraire, produire *in situ* du 2-MIB. Il est à noter également, que quelles que soient les saisons, le 2-MIB est plus difficile à retirer que la géosmine, les pourcentages d'enlèvement étant toujours plus élevés pour la géosmine comparativement à ceux du 2-MIB (Tableau 4.4). On remarquera que l'enlèvement du TOC par clarification dans l'usine de Lévis est à peu près constant et aux alentours de 58% (Tableaux 4.3, 4.4); il en va de même pour l'enlèvement du SUVA : 53% (Tableaux 4.3, 4.4).

L'évolution saisonnière des enlèvements par clarification de la géosmine et du 2-MIB au sein de l'usine de Ste-Foy suit une évolution saisonnière différente de celle observée dans l'usine de Lévis. En effet, les pourcentages d'enlèvement de géosmine et 2-MIB sont plus élevés dans

l'usine de Ste-Foy durant les saisons chaudes (automne 2006, 66% d'enlèvement de la géosmine et 33% d'enlèvement du 2-MIB) que durant les saisons froides (hiver 2006-2007, 31% d'enlèvement de la géosmine et -15% d'enlèvement du 2-MIB) (Tableau 4.4). De plus, à Ste-Foy on observe une production hivernale de 2-MIB. Cette différence saisonnière entre les deux usines ainsi que la production hivernale de 2-MIB au sein de l'usine peuvent être attribuées à la diminution de l'efficacité de la pré-ozonation durant les saisons froides à Ste-Foy. En effet, la production de radicaux OH° diminue durant les saisons froides (Westerhoff *et al.*, 2006). La clarification effectuée à Ste-Foy est moins efficace que celle réalisée à Lévis. Cela est confirmé par les pourcentages d'enlèvement moyens du TOC au sein des deux usines: 58% d'enlèvement du TOC à Lévis contre 37% à Ste-Foy (Tableau 4.3). Il est à noter néanmoins que cette différence d'efficacité peut venir du type de matière organique à traiter qui diffère, en nature et en concentration, dans les deux eaux. Cependant, dès que les températures remontent (ex : printemps 2007 et été 2007), la pré-ozonation retrouve alors toute son efficacité et permet à l'usine de Ste-Foy d'enlever proportionnellement plus de molécules odorantes qu'à Lévis. L'enlèvement de la géosmine à Lévis durant l'été 2007 est de 0%, alors qu'il est de 69% à Ste-Foy à la même saison.

Les algues :

L'enlèvement des algues ne semble dépendre ni des saisons, ni de leurs teneurs plus élevées en saisons chaudes. Ainsi, les enlèvements dans les deux usines sont sensiblement les mêmes et ne varient pas avec les saisons (Tableau 4.4). La pré-ozonation réalisée à Ste-Foy n'améliore pas les performances d'enlèvement des algues puisqu'elles ne sont pas plus enlevées qu'à Lévis et qu'elles n'évoluent pas avec les saisons, les saisons jouant un rôle sur les quantités d'ozone ou de radicaux libres présents dans les eaux.

4.3.2.2. Etude de l'impact de la désinfection

Selon Duguet *et al.* (1989) et Ferguson *et al.* (1991), la désinfection par l'ozone constitue une étape également très efficace pour l'enlèvement des molécules odorantes. L'ozone donne lieu à deux types de réactions dans les eaux : une réaction directe par l'ozone sur les molécules organiques et une réaction indirecte par action des radicaux OH° produits (Glaze *et al.*, 1987 ; Aieta *et al.*, 1988). L'ozonation directe tend à être très sélective et très lente. Quant aux radicaux OH° , ils proviennent de la décomposition de l'ozone et sont moins sélectifs mais plus réactifs que l'ozone (Glaze *et al.*, 1987). Selon Glaze *et al.* (1990) et Singer (1990), les composés tels que la géosmine et le 2-MIB sont davantage susceptibles de réagir avec les radicaux qu'avec l'ozone (Suffet *et al.*, 1995; Westerhoff *et al.*, 2006; Liang *et al.*, 2007). La décomposition de l'ozone est une chaîne complexe qui peut être initiée et amplifiée par divers types de composés tels que les ions hydroxydes (à pH élevé), la matière organique naturelle et ses caractéristiques comme son aromaticité. Ainsi, Huang *et al.* (2006) ont montré que plus une eau avait de fortes teneurs en matière organique et un SUVA élevé et plus la géosmine et le 2-MIB étaient oxydés rapidement par les radicaux OH° . L'augmentation de température ainsi que des concentrations en ions ferreux favorisent la production de radicaux OH° (Langlais *et al.*, 1991; Westerhoff *et al.*, 2006). A l'inverse, les ions bicarbonates et carbonates peuvent quant à eux servir de barrière et ainsi arrêter la chaîne de production des radicaux OH° , permettant de rallonger la durée de vie de l'ozone (Glaze *et al.*, 1988). L'oxydation des molécules odorantes par les radicaux OH° est affectée par la présence de matières organiques, l'aromaticité de celle-ci, le pH, la température, les ions ferreux et l'alcalinité (Glaze *et al.*, 1990; Langlais *et al.*, 1991; Huang *et al.*, 2006; Liang *et al.*, 2007). La qualité des eaux avant la désinfection par l'ozone est donc prépondérante concernant l'efficacité d'enlèvement des molécules odorantes et des algues.

4.3.2.2.1. Qualité des eaux et enlèvement moyen des molécules odorantes et des algues

La comparaison des caractéristiques des eaux clarifiées de Lévis, Ste-Foy et Beauport (Tableau 4.2) peut fournir une indication sur le potentiel probable de formation de radicaux OH° lors de la phase d'ozonation en fin de filière de traitement (Figure 4.2). Ainsi, lorsqu'on compare les valeurs moyennes de pH, T, TOC, SUVA, Fe et l'alcalinité (Tableau 4.2) dans les eaux clarifiées de Lévis et Ste-Foy et dans les eaux brutes de Beauport, on peut *a priori* faire l'hypothèse que le potentiel de formation de radicaux OH° doit varier dans un ordre décroissant

dans le sens Beauport, Lévis et Ste-Foy. En ce qui concerne la dose d'ozone appliquée qui a un rôle majeur dans la formation de radicaux, il n'a pas été possible de la connaître. Cependant, les niveaux résiduels d'ozone détectables dans les trois usines impliquent que ce paramètre n'est pas limitant dans la formation de radicaux OH°. De plus, nous avons admis que la chloration réalisée lors de la désinfection finale dans les usines n'avait aucun impact sur l'enlèvement des molécules odorantes comme le confirment des études récentes portant sur ce sujet (Liang *et al.*, 2007).

Molécules odorantes

Les résultats d'enlèvement moyens de la géosmine lors de l'étape de désinfection sont présentés au tableau 4.3 et à la figure 4.6. Nous observons (Tableau 4.3) que le pourcentage d'enlèvement de cette molécule est de 60% à Lévis, 75% à Ste-Foy et 100% à Beauport (n=30). Les enlèvements sont donc conséquents dans les trois usines et relativement proches pour Lévis et Ste-Foy. Bien que les enlèvements soient assez voisins pour ces deux dernières usines, on aurait pu s'attendre à un enlèvement plus important à Lévis qu'à Ste-Foy. En effet, la différence de qualité des eaux et en particulier les alcalinités moyennes (21 mgL⁻¹ CaCO₃ à Lévis contre 51,5 mgL⁻¹ CaCO₃ à Ste-Foy) (Tableau 4.2) auraient pu favoriser une production de radicaux OH° supérieure à Lévis par rapport à Ste-Foy, bien que d'autres paramètres de qualité des eaux puissent entrer en ligne de compte pour expliquer cette faible différence.

En ce qui concerne l'enlèvement du 2-MIB au sein des trois usines durant la désinfection, les résultats respectent l'ordre attendu par les qualités respectives des eaux à l'étude. Ainsi, les filières de Lévis (Figure 4.6A) et Ste-Foy (Figure 4.6B) retirent lors de la phase de désinfection respectivement 65% et 45% du 2-MIB, alors que Beauport (Figure 4.6C) en retire 72% (Tableau 4.3) (n=30). On observe cependant que les pourcentages moyens d'enlèvement du 2-MIB sont inférieurs à ceux de la géosmine (Tableau 4.3). Il semblerait donc que le 2-MIB soit plus réfractaire que la géosmine au traitement par l'ozone.

Les algues :

L'enlèvement lors de la désinfection par l'ozone et le chlore des algues et particulièrement des diatomées a également été investigué. Ainsi, l'enlèvement moyen des diatomées est très important (environ 90%) et de même importance à Lévis qu'à Ste-Foy (Tableau 4.3). En revanche, leur enlèvement n'est que de 43% à Beauport. La raison probable est l'absence de clarification préalable dans cette usine. Par ailleurs, les teneurs en diatomées dans l'eau brute de

Beauport sont en moyenne nettement plus élevées que dans les eaux clarifiées de Lévis et Ste-Foy (Tableau 4.3). Le faible enlèvement des algues dans l'usine de Beauport doit donc avoir un impact important sur l'occurrence de molécules odorantes dans le réseau de cette usine. Ainsi, il a été observé un plus grand nombre de plaintes pour des questions de qualité organoleptique dans les réseaux de la ville de Beauport que dans les autres villes étudiées (Montenegro Rousseau, 2006).

4.3.2.2.2. Evolution saisonnière des enlèvements au cours de la désinfection

La qualité des eaux est déterminante pour la formation de radicaux OH° qui permettent l'enlèvement des molécules odorantes et des algues. Celle-ci varie saisonnièrement. Il est donc important d'évaluer l'impact de l'évolution saisonnière des eaux sur les efficacités des enlèvements par l'ozone de géosmine, 2-MIB et des diatomées.

La qualité des eaux et le potentiel de formation de radicaux OH° sont principalement dépendant dans notre étude de trois paramètres : alcalinité, TOC et SUVA, les autres paramètres évoluant assez peu au cours des saisons (Tableau 4.5). Quelle que soit la saison, l'alcalinité est toujours plus élevée dans les eaux clarifiées de Ste-Foy que dans celles de Lévis et Beauport. Pour ce qui est des paramètres caractéristiques de la matière organique, qui favorisent la production de radicaux OH° et donc améliorent les enlèvements de géosmine, 2-MIB et des algues, les valeurs de TOC et de SUVA sont toujours plus élevées dans les eaux brutes de Beauport que dans les eaux clarifiées de Lévis et Ste-Foy et cela quelles que soient les saisons (Tableau 4.5). En ce qui concerne la comparaison entre les eaux clarifiées de Lévis et celles de Ste-Foy ; les eaux clarifiées de Lévis sont globalement plus riches en TOC et le SUVA y est toujours plus élevé. Ainsi, quelles que soient les saisons, le potentiel de formation des radicaux OH° , déduit des valeurs du TOC du SUVA et de l'alcalinité, doit être plus élevé à Beauport qu'à Lévis et Ste-Foy. On retrouve donc le classement obtenu, en ce qui concerne la qualité relative des eaux et le potentiel de formation de radicaux OH° , lors de l'analyse des données moyennes réalisée précédemment (Tableau 4.3).

Molécules odorantes :

On observe au tableau 4.6 que quelle que soit la saison, les pourcentages d'enlèvement lors de la phase de désinfection de la géosmine sont décroissants dans le sens Beauport, Ste-Foy, et Lévis. Nous retrouvons donc la même gradation entre les usines que dans le cas des

enlèvements moyens réalisés sur toute la durée de l'étude (Tableau 4.3). On note en particulier que dans chaque usine, excepté Beauport, les pourcentages d'enlèvement suivent une même évolution saisonnière. Ainsi à Lévis, les enlèvements de la géosmine sont plus faibles pour l'hiver 2006-2007 (0%) que pour toutes les autres saisons (automne 2006: 53% ; printemps 2007 : 58% et été 2007 : 75%) (Tableau 4.6). Il en va de même pour l'usine de Ste-Foy (hiver 2006-2007 : 44% ; automne 2006 : 75% ; printemps 2007 : 88% et été 2007 : 100%) (Tableau 4.6). La raison de la diminution de l'enlèvement de la géosmine semble être due à la diminution de température en hiver (Westerhoff *et al.*, 2006).

TABLEAU 4. 6: ENLÈVEMENTS SAISONNIERS MOYENS DE GÉOSMINE, 2-MIB, SOMME DES DIATOMÉES (SD) ET SOMME DES ALGUES VERTES (SGA) PAR DÉSINFECTION (OZONATION-CHLORATION)

Saisons	Paramètres	Lévis		Ste-Foy		Beauport	
		Valeur Moyenne (Cw/Tw)	Enlèvement Moyen (%)	Valeur Moyenne (Cw/Tw)	Enlèvement Moyen (%)	Valeur Moyenne (Cw/Tw)	Enlèvement Moyen (%)
Automne 06	Geos	5,5/2,6	53%	0,8/0,2	75%	1,5/<0,4	100%
	2-MIB	6,9/0,6	91%	3,2/0,6	81%	1,6/0,1	92%
	SGA	0/0	-	0/0	-	0/0	-
	SD	29/0	100%	13/0	100%	225/117	48%
Hiver 06-07	Geos	0,4/0,4	0%	0,9/0,5	44%	0,15/<0,4	100%
	2-MIB	4,8/3,4	30%	4,6/4,1	10%	5,2/2,1	59%
	SGA	0/0	-	0/0	-	0/0	-
	SD	8/0	100%	0/0	-	20/20	0%
Printemps 07	Geos	1,2/0,5	58%	0,9/0,1	88%	0/0	-
	2-MIB	<1,4/<1,4	-	<1,4/<1,4	-	<1,4/<1,4	-
	SGA	0/0	-	0/0	-	0/0	-
	SD	10/0	100%	8/0	100%	115/66	42%
Eté 07	Geos	5,2/1,3	75%	0,5/<0,4	100%	0,6/<0,4	100%
	2-MIB	4,2/2,3	45%	<1,4/1,4	-	<1,4/<1,4	-
	SGA	0/0	-	5/0	100%	0/0	-
	SD	61/0	100%	16/0	100%	215/118	45%

(Cw : eau clarifiée ; Tw : eau traitée)

On observe (Tableau 4.6) que durant les saisons automne 2006 et hiver 2006-2007, les pourcentages d'enlèvement lors de la phase de désinfection du 2-MIB sont décroissants dans le sens Beauport, Lévis, et Ste-Foy. Nous retrouvons donc la même gradation entre les usines que dans le cas des enlèvements moyens réalisés sur toute la durée de l'étude (Tableau 4.3). Il est à noter par ailleurs qu'en ce qui concerne la saison printemps 2007, le 2-MIB est absent des eaux clarifiées et des eaux brutes de Lévis, Ste-Foy et Beauport. Durant la saison été 2007, le 2-MIB

est uniquement présent dans l'eau brute et l'eau clarifiée de Lévis (Tableau 4.6). L'évolution saisonnière des pourcentages d'enlèvement du 2-MIB dans les usines de Lévis, Ste-Foy et Beauport est la même dans les trois usines. En effet, les enlèvements sont importants en saisons chaudes et plus faibles durant les saisons froides comme on peut le constater au tableau 4.6. La raison de cela tient à la diminution de la production de radicaux OH° liée à la diminution de la température.

Les algues :

L'enlèvement des algues, particulièrement des diatomées, au cours des saisons est toujours très élevé dans les usines de Lévis et Ste-Foy alors qu'il est relativement faible et même nul, pour hiver 2006-2007, à Beauport (Tableau 4.6). Pour les usines de Lévis et Ste-Foy, quelle que soit la saison, les enlèvements y sont de 100% mais les teneurs d'algues y sont nettement moins importantes que dans les eaux de Beauport. Cette différence de teneur en algues avant le traitement par l'ozone et le chlore est une des raisons principales permettant d'expliquer les différences de performances d'enlèvement des algues lors de la désinfection au sein de ces trois usines. Plus il y a d'algues et plus elles sont difficiles à traiter lors de la désinfection. L'absence de clarification dans l'usine de Beauport, contrairement aux deux autres usines, ne permet pas d'enlever la majeure partie des algues et explique les teneurs d'algues plus élevées retrouvées dans cette usine. Il est à noter également que ces teneurs évoluent avec les saisons. Ainsi, quelle que soit l'usine, elles sont plus importantes durant les saisons chaudes que durant les saisons froides (Tableau 4.6). Cependant, quelle que soit la saison, l'usine de Beauport est celle qui en recèle le plus avant désinfection (Tableau 4.6).

4.3.3. LES RÉSEAUX DE DISTRIBUTION

L'impact du réseau de distribution dans l'occurrence de molécules odorantes peut être évalué en comparant les concentrations moyennes en géosmine et 2-MIB au début du réseau (Tw) à celles obtenues en fin de réseau (Ew) (Figure 4.6). En effet, dans le réseau, le résiduel de chlore diminue en fonction du temps de séjour. Cela a pour conséquence une reviviscence bactérienne (Sibille, 1998) pouvant éventuellement s'accompagner d'émissions de molécules odorantes. Toutefois, un temps de séjour long permet aux molécules odorantes, qui sont des espèces semi volatiles, d'être éliminées par évaporation, de s'adsorber sur les parois des canalisations ou bien

encore d'être biodégradées ou transformées. Il est donc intéressant de suivre l'évolution des concentrations en molécules odorantes dans les réseaux d'eaux potables, entre le début et la fin des réseaux et d'observer si les fins de réseaux sont des lieux plus critiques par rapport à la problématique des molécules odorantes.

La comparaison des concentrations moyennes de géosmine et 2-MIB en début (Tw) et fin de réseau (Ew) (Figure 4.6), montre dans les deux cas, que les concentrations moyennes sont plus élevées à Lévis qu'à Ste-Foy et à Beauport. L'explication doit venir du fait que les concentrations moyennes en géosmine et 2-MIB sont également plus élevées dans les eaux brutes (Rw) et clarifiées (Cw) à Lévis, qu'à Ste-Foy et qu'à Beauport. Il est donc indispensable, même si les moyens de traitement sont efficaces, de préserver la ressource afin d'obtenir une eau potable exempte de molécules odorantes.

En ce qui concerne les réseaux de Lévis, Ste-Foy et Beauport, on observe (Figure 4.6) que les concentrations moyennes en géosmine sont plus faibles en fin de réseau (Ew) qu'en début (Tw) ($p < 0,05$). Pour ce qui est des concentrations de 2-MIB en fin de réseau (Ew), on remarque que les concentrations moyennes sont, pour les trois réseaux, légèrement supérieures à celles de début de réseau (Tw) (Figure 4.6) ($p < 0,05$). Pour expliquer cela, l'hypothèse souvent évoquée du rôle de biofilms colonisant les parois internes des canalisations (Sibille, 1998; Skjevrak *et al.*, 2005) est une cause possible de l'augmentation des teneurs en 2-MIB en fin de réseau.

L'impact du réseau et plus particulièrement la diminution du résiduel de chlore en fin de réseau ne semble pas être la cause de problèmes particuliers quant à l'occurrence de géosmine. Ce n'est cependant pas le cas pour le 2-MIB. En effet, dans les trois réseaux (Figure 4.6), on observe systématiquement que les concentrations de 2-MIB sont plus élevées en fin de réseau (Ew) qu'en début (Tw). Cependant, les concentrations rencontrées dans cette étude sont relativement basses et la plupart du temps inférieures aux seuils olfactifs (5 ngL^{-1}). Cela indique qu'il est néanmoins nécessaire de porter une attention toute particulière à l'occurrence du 2-MIB en fin de réseau.

Les autres molécules odorantes suivies dans les trois réseaux d'alimentation en eau potable étudiés, sont le chlore total (Clt) et le chlore libre (Clf). Par ailleurs, on peut par soustraction avoir accès à la concentration moyenne de l'ensemble des autres espèces chlorées, parmi lesquelles figurent entre autres la dichloramine (seuil olfactif de $0,15 \text{ mgL}^{-1}$) et la

trichloramine (seuil olfactif de $0,02 \text{ mgL}^{-1}$) (Krasner et Barret, 1984). Il peut y avoir également d'autres espèces chlorées, telles que les chloramines organiques.

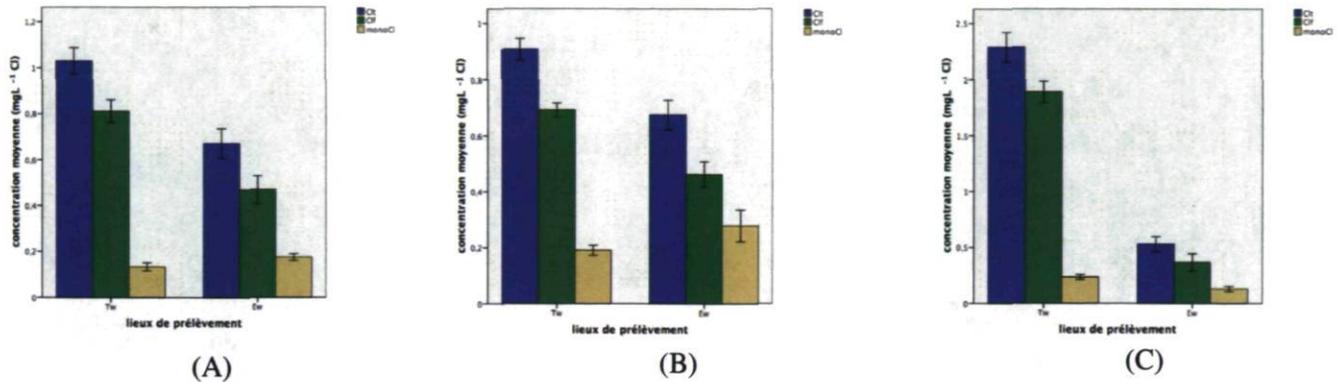


FIGURE 4. 7: CONCENTRATIONS MOYENNES DE CHLORE TOTAL (CLT), CHLORE LIBRE (CLF) ET DE MONOCHLORAMINE (MONOCL) DANS LES EAUX TRAITÉES (TW) ET LES EAUX DE FIN DE RÉSEAU (EW) DES RÉSEAUX D'ALIMENTATION EN EAU POTABLE DE LÉVIS (A), STE-FOY (B) ET BEAUPORT (C).

Lorsqu'on compare les débuts des trois réseaux (Tw) entre eux (Figure 4.7), on observe que les concentrations moyennes de chlore total et chlore libre en début de réseau (Tw) sont les plus fortes pour Beauport avec des concentrations en chlore total et chlore libre respectivement de $2,3 \text{ mgL}^{-1}$ et de $1,9 \text{ mgL}^{-1}$, puis viennent ensuite Lévis et Ste-Foy avec des concentrations moitié moins élevées qu'à Beauport (environ 1 mgL^{-1} en chlore total et $0,75 \text{ mgL}^{-1}$ en chlore libre). Dans chacun des cas, les concentrations moyennes de chlore libre en début de réseau sont bien supérieures à la limite de $0,15 \text{ mgL}^{-1}$ fixée par la littérature pour minimiser les plaintes des usagers (Bruchet et Duguet, 2004). Ces concentrations sont également supérieures au seuil olfactif du chlore libre, fixé à environ $0,28 \text{ mgL}^{-1}$ (Krasner et Barret, 1984). L'odeur majoritairement ressentie au début des trois réseaux à l'étude pourra être une odeur de « chlore », étant donné les concentrations moyennes relativement faibles des molécules odorantes mesurées à des seuils significatifs (géosmine et 2-MIB). Il se peut cependant, que du fait de concentrations moyennes non nulles des autres espèces chlorées (ACI) (équation 4.1), il y ait des nuances dans cette odeur de « chlore ». Ainsi, la présence éventuelle de dichloramine ou de trichloramine dans la fraction ACI pourrait engendrer des odeurs de « piscine » ou de « chlore », particulièrement dans les eaux de début de réseau de Lévis et Beauport où la concentration moyenne des autres espèces chlorées (ACI) y est respectivement de $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ et $0,17 \text{ mgL}^{-1}$ (Figure 4.7A, 4.7C). Nous observons donc bien dans le premier cas l'impact de la qualité de l'eau brute de Lévis, qui est la plus mauvaise des trois, sur la production d'espèces chlorées indésirables et dans le cas de

Beauport, l'absence de clarification combinée à des dosages de chlore excessifs entraînant une production accrue de molécules potentiellement olfactives. Pour ce qui est des concentrations moyennes de monochloramine, elles ne dépassent jamais le seuil olfactif de $0,65 \text{ mgL}^{-1}$. Cette molécule ne serait donc pas une source potentielle d'odeur de « piscine » dans les débuts (Tw) et fins (Ew) de réseaux de Lévis, Ste-Foy et Beauport (Figure 4.7A, 4.7B, 4.7C).

$$\text{ACl} = \text{Cl total} - \text{Cl libre} - \text{monochloramine} \quad (4.1)$$

La comparaison des fins de réseaux (Ew) entre eux (Figure 4.7), nous permet d'observer que les concentrations moyennes en fin de réseau (Ew) des espèces chlorées (chlore libre, chlore total, monochloramine) sont comparables. Les valeurs en chlore total y sont d'environ $0,6 \text{ mgL}^{-1}$, de $0,4 \text{ mgL}^{-1}$ en chlore libre, de $0,17 \text{ mgL}^{-1}$ en monochloramine. Les autres espèces chlorées (ACl) ont une concentration moyenne aux alentours de $0,03 \text{ mgL}^{-1}$ (équation 4.1). Ainsi, les valeurs moyennes de chlore libre demeurent, en fin de réseau, supérieures au seuil olfactif de $0,28 \text{ mgL}^{-1}$ et permettent probablement d'éviter de sentir d'autres odeurs que celle du chlore.

4.4. CONCLUSION

Dans ce travail, il a été montré l'impact de la qualité des eaux des sources d'eaux brutes ainsi que le rôle des traitements réalisés en usine sur l'occurrence des molécules odorantes tout au long des trois réseaux étudiés. Une présence hivernale de 2-MIB a été observée dans les eaux brutes. La phase de clarification permet d'enlever 15% de la géosmine mais pas le 2-MIB. Cependant, l'utilisation d'une pré-ozonation permet d'améliorer l'efficacité d'enlèvement de géosmine et 2-MIB lors de la clarification, cela n'a cependant pas d'impact sur l'amélioration de l'enlèvement des algues. Par ailleurs, il a été observé une production de 2-MIB en usine, probablement associée aux biofilms. L'oxydation de la géosmine et du 2-MIB lors de l'ozonation est dépendante de la qualité des eaux et des saisons, notamment la température qui joue un rôle majeur dans la génération de radicaux hydroxyles. Il apparaît que le 2-MIB est plus réfractaire à l'ozonation que la géosmine. La post-ozonation est efficace pour enlever les algues à la condition que celle-ci soit précédée d'une étape de clarification permettant d'enlever la majeure partie des algues présentes dans les eaux brutes. En ce qui concerne l'occurrence des molécules odorantes en réseau, il a été observé entre le début et la fin des réseaux une augmentation des concentrations en 2-MIB, nécessitant un suivi régulier des fins de réseaux. Cependant, du fait des doses de chlore appliquées et des concentrations en chlore libre retrouvées en début et fin de réseau, l'odeur qui prédomine est celle du « chlore » probablement associée à d'autres odeurs du même type, telles que des odeurs de « piscine » dûes probablement à la di- et trichloramine.

RÉFÉRENCES

- Aieta, E. M., Reagan, K. M., Lang, J. S., McReynolds, L., Kang, J. W. and Glaze, W. H. (1988). Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Pilot-scale evaluations, *Jour. AWWA*, **80**(5), 64-72.
- Atasi K.Z., Chen, T., Huddleston, J.I., Young, C.C. and Suffet, I.H. (1999). Factor screening for ozonating the taste- and odor-causing compounds in source water at detroit, usa. *Wat. Sci. Tech.* **40**(6), 115-122.
- Bagheri, H. and Salemi, A. (2006). Headspace solvent microextraction as a simple and highly sensitive sample pretreatment technique for ultra trace determination of geosmin in aquatic media. *J. Sep. Sci.* **29**, 57-65.
- Bruce, D., Westerhoff, P. and Brawley-Chesworth, A. (2002). Removal of 2-methylisoborneol and geosmin in surface water treatment plants in Arizona. *Jour. Wat. Supply: Research and Technology—AQUA* **51**(4) 183-198.
- Bruchet, A. (1999). Solved and unsolved cases of taste and odor episodes in the files of inspector cluzeau. *Wat. Sci. Tech.* **40**(6), 15-21.
- Bruchet, A. and Duguet, J.P. (2004). Role of oxidants and disinfectants on the removal, masking and generation of tastes and odours. *Wat. Sci. Tech.* **49** (9), 297-306.
- Chen, J.-J., Yeh, H.-H., Tseng, I.-C. (2009). Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – Pilot and bench scale tests. *Chemosphere* **74**, 840–846.
- Chow, C.W.K., House, J., Velzeboer, R.M.A., Drikas, M., Burch, M.D. and Steffensen, D.A. (1997). The effect of ferric chloride flocculation on cyanobacterial cells. *Wat. Res.* **32**(3), 808-814.
- Cook, D., Newcombe, G. and Sztajn bok, P. (2001). The Application of Powdered Activated Carbon for MIB and Geosmin Removal : Prediction PAC doses in four raw waters. *Wat. Res.* **35** (5), 1325–1333.
- Ferguson, D.W., Gramith, J.T. and McGuire, J.J. (1991). Applying Ozone for Organics Control and Disinfection: A Utility Perspective. *Jour. AWWA* **83**(5), 32-39.

Glaze, W.H., 1987. Drinking-Water Treatment With Ozone. *Envir. Sci. Technol.* **21**(3), 224-230.

Glaze, W.H. Schep, R. and Chauney, W. (1990). Evaluating Oxidants for the Removal of Model Taste and Odor Compounds From a Municipal Water Supply. *Jour. AWWA* **82**(5), 79-84.

Gradinger (1996). Occurrence of an algal bloom under Arctic pack ice. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **131**, 301-305.

Hoeger, S.J., Shawb, G., Hitzfeld, B.C. and Dietrich, D.R. (2004). Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. *Toxicon* **43**, 639-649.

Hrudey, S.E., Huck, P.M., Mitton, M.J. and Kenefick, S.L. (1995). Evaluation of odour removal by pilot-scale biological treatment process trains during spring runoff in an ice-covered river. *Wat. Sci. Tech.* **31**(11), 195-201.

Huang, W-J., Cheng, B-L., Hu, S-K. and Chu, C. (2006). Ozonation of Algae and Odor Causing Substances in Eutrophic Waters. *Jour. Envi. Sci. and Health Part A* **41**, 1587-1605.

James, H. and Fawell, J.K. (1991). Detection and removal of cyanobacterial toxins from freshwaters. Foundation for Water Research Report FR 0211.

Jensen, S.E., Anders, C.L., Goatcher, L.J., Perley, T., Kenefick, S. and Hrudey, S.E. (1994). Actinomycetes as a factor in odour problems affecting drinking water from the North Saskatchewan River. *Wat. Res.* **28**(6), 1393-1401.

Karlsson, S., Kaugare, S., Grimvall, A., Boren, H. and Savenhed, R. (1995). Formation of 2,4,6-trichlorophenols and 2,4,6-trichloroanisole during treatment and distribution of drinking water. *Wat. Sci. Tech.* **31**(11), 99-103.

Kim, Y., Lee, Y., Gee, C.S. and Choi, E. (1997). Treatment of Taste and Odor causing substances in drinking water. *Wat. Res.* **35**(8), 29-36.

Krasner, S.W. and Barrett, S.E. (1984). Aroma and Flavor Characteristics of Free Chlorine and Chloramine. Proc. AWWA WQTC, AWWA, Denver, Colo.

Lalezary, S., Pirbazari, M. and McGuire, M.J. (1986). Oxidation of Five Earthy-Musty Taste and Odor Compounds. *Jour. AWWA* **78**(3), 62-69.

Langlais, B., Reckhow, D. and Brink, D. (1991). *Ozone in Water Treatment : Application and Engineering*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Mich.

Legube, B., Parinet, B., Gelinet, K., Berne, F. and Croue, J.-P. (2004). Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment. *Water Res.* **38**(8), 2185-2195.

Liang, C., Wang, D., Chen, J., Zhu, L., Yang, M. (2007). Kinetics analysis on the ozonation of MIB and geosmin. *Ozone: Sci. and Eng.* **29**, 185–189.

Lin, T-F., Wong, J-Y. and Kao, H-P. (2002). Correlation of musty odor and 2-MIB in two drinking water treatment plants in South Taiwan. *The Sci. Total Envir.* **289**, 225–235.

Ma, J. and Liu, W. (2002). Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation. *Wat. Res.* **36**, 871–878.

Mackey, E.D., Baribeau, H., Crozes, G.F., Suffet, I.H. and Piriou, P. (2004). Public thresholds for chlorinous flavors in U.S. tap water. *Wat. Sci. Tech.* **49** (9), 335-340.

Matsushita, T., Matsui, Y., Sawaoka, D. and Ohno, K. (2008). Simultaneous removal of cyanobacteria and an earthy odor compound by a combination of activated carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration. *Jour. Wat. Supply : Research and Technology-AQUA* **57**(7), 481-487.

Mallevalle, J. and Suffet, I.H. (1987). *Identification and treatment of tastes and odors in drinking water*. AWWARF/Lyonnaise des Eaux. Denver, Co.

Montenegro Rousseau, P.-A. (2006). *Identification de facteurs influençant les plaintes relatives à l'eau potable*. Mémoire de Maitrise, Université Laval, Québec, CA.

Oestman, E., Schweitzer, L., Tomboulion, P., Corado, A. and Suffet, I.H. (2004). Effects of chlorine and chloramines on earthy and musty odors in drinking water. *Wat. Sci. Tech.* **49**(9), 153-159.

Parinet, J., Sérodes, J.B., Rodriguez, M. J. and Proulx, F. (In press). Automated analysis of geosmin, 2-methyl-isoborneol, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 2-isobutyl-3-methoxypyrazine and 2, 4, 6 trichloroanisole in water by SPME-GC-ITDMS/MS. *Int. J. Envi. Ana. Chem.*

- Peter, A. and Von Gunten, U. (2007). Oxidation Kinetics of Selected Taste and Odor Compounds During Ozonation of Drinking Water. *Wat. Sci. Tech.* **41**(2), 626-631.
- Phillips, K. A. and Fawley, M.W. (2002). Winter phytoplankton blooms Under ice associated with elevated oxygen levels. *Jour. Phyco.* **38**(6), 1068-1073.
- Savenhed, R., Boren, H., Grimvall, A., Lundgren, B.V., Balmer, P. and Hedberg, T. (1987). Removal of individual off-flavour compounds in water during artificial groundwater recharge and during treatment by alum coagulation/sand filtration. *Wat. Res.* **21**(3), 277-283.
- Shin, H.-S. and Ahn, H.-S. (2004). Simple, Rapid, and Sensitive Determination of Odorous Compounds in Water by GC-MS. *Chromatographia.* **59**(1), 107-113.
- Sibille, I. (1998). Stabilité biologique des réseaux de distribution d'eau potable. *Année Biol.* **78**, 117-161.
- Singer, P.C. (1990). Assessing Ozonation Research Needs in Water Treatment. *Jour. AWWA* **82**(10), 78-88.
- Skjevrak, I., Lund, V., Ormerod, K., Herikstad, H. (2005). Volatile organic compounds in natural biofilm in polyethylene pipes supplied with lake water and treated water from the distribution network. *Water Research* **39**, 4133-4141.
- Suffet, I.H., Ho, J., Chou, D., Khiari, D. and Mallevalle, J. (1995). Taste-and-Odor Problems Observed During Drinking Water Treatment. AWWARF, Lyonnaise des Eaux, Denver, CO, USA.
- Sung, Y.H., Li, T.Y. and Huang S.D. (2005). Analysis of earthy and musty odors in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *Talanta* **65**(2), 518-524.
- Terashima, K. (1988). Reduction of Musty Odor Substances in Drinking Water-A Pilot Plant Study. *Wat. Sci. Tech.* **20**(8/9), 275-281.
- Tung, S.-C., Lin, T.-F., Liu, C.-L. and Lai, S.-D. (2004). The effect of oxidants on 2-MIB concentration with the presence of cyanobacteria. *Wat. Sci. Tech.* **49**(9), 281-288.

Turgeon, S., Rodriguez, M.J., Thériault, M. and Levallois, P. (2004). Perception of drinking water in the Quebec City region (Canada): the influence of water quality and consumer location in the distribution system. *J. Envi. Management* **70**(4), 363-373.

Velzeboer, R., Drikas, M., Donati, C., Burch, M. and Steffensen, D. (1995). Release of geosmin by *Anabaena Circinalis* following treatment with aluminium sulphate. *Wat. Sci. Tech.* **31** (11), 187-194.

Von Gunten, U. (2003). Review Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Wat. Res.* **37**, 1443–1467.

Watson, S. B., Brownlee, B., Satchwill, T. and Hargesheimer, E. E. (2000). Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace spme. *Wat. Res.* **34**, 2818-2828.

Westerhoff, P., Nalinakumari, B. and Pei, P. (2006). Kinetics of MIB and geosmin oxidation during ozonation. *Ozone: Science and Engineering* **28**, 277–286.

CONCLUSION GENERALE

L'étude bibliographique réalisée dans cette thèse a fait apparaître que la recherche visant à améliorer la compréhension de l'occurrence de molécules odorantes dans l'eau potable est une thématique très riche, très diverse mais aussi très complexe. Cette complexité provient en grande partie du fait que l'occurrence de molécules odorantes intervient à différentes étapes du traitement de l'eau, que les processus qui les génèrent sont souvent mal connus, probablement interdépendants, et qu'enfin ils sont très spécifiques à chaque ressource en eau et à chaque unité de traitement. Dans de telles conditions, il est difficile de réaliser des simulations de laboratoire rigoureuses et seules les études directes sur des milieux réels sont susceptibles d'apporter des éléments de compréhension à cette problématique. Bien que ce type d'approche ne constitue pas non plus une tâche facile, c'est ce que nous avons entrepris de réaliser dans ce travail en étudiant directement sur sites, le comportement des eaux de trois usines d'eaux potables de la région de Québec.

Parmi les questions initialement posées, il a semblé intéressant de tenter de répondre aux interrogations suivantes:

- Quels sont les facteurs propres à la qualité de la ressource qui sont responsables de l'occurrence de composés odorants?
- Est-il possible d'élaborer une méthodologie simple permettant de mettre en évidence les processus qui ont générés ces molécules dans les eaux?
- Peut-on anticiper des événements odorants dans l'eau brute, et par la suite adapter les traitements en usine?
- Quel est l'impact de la qualité des eaux à chaque étape de la filière de traitement sur l'efficacité des traitements effectués en stations d'eaux potables?
- Quel est l'impact du réseau et notamment celui du chlore résiduel sur l'apparition de molécules odorantes en réseaux d'eaux potables?

Un préalable incontournable à ce genre d'étude était de maîtriser les outils analytiques permettant de quantifier des molécules présentes à l'état de traces dans les eaux. C'est pour cela, qu'au chapitre 1 de cette thèse, nous avons présenté une méthode simple permettant l'analyse aussi bien dans des eaux brutes que dans des eaux potables des différentes molécules que sont la

géosmine, le 2-méthylisobornéol, le 2-isobutyl-3-méthoxypyrazine, le 2-isopropyl-3-méthoxypyrazine et le 2, 4, 6-trichloroanisole par chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse. L'automatisation des tâches a été atteinte par l'utilisation d'un auto-échantillonneur Combi Pal®, permettant de réaliser en continu et de manière reproductible la micro-extraction sur phase solide des molécules odorantes d'un grand nombre d'échantillons. De nombreux paramètres d'extraction ont été étudiés et optimisés (température, temps d'extraction, volume d'espace de tête de l'échantillon, quantité de NaCl ajoutée, agitation). D'autres paramètres non-optimisés (température de l'injecteur, temps de désorption, choix de la fibre) ont été choisis à partir d'une étude rigoureuse de la littérature. L'analyse spectrométrique par double fragmentation, appelée aussi "tandem SM/SM" a également été optimisée. Cette méthode a permis d'atteindre une bonne linéarité pour une gamme de concentration allant de 1 à 100 ngL⁻¹ avec des limites de détection avoisinant le ngL⁻¹ pour les molécules suivantes : géosmine, 2-méthylisobornéol, 2-isobutyl-3-méthoxypyrazine, 2-isopropyl-3-méthoxypyrazine et 2, 4, 6-trichloroanisole. Une bonne précision a également été obtenue (1- 8%).

En résumé, cette méthode a rendu possible, avec une grande sensibilité, l'analyse d'un très grand nombre d'échantillons de composés odorants de type "terre et moisi" que l'on retrouve dans les eaux potables ainsi que dans les eaux naturelles caractérisées par une matrice complexe. Cette méthode a permis de construire une base de données robuste dans la perspective de réaliser des traitements statistiques fiables et donc de répondre aux questions précédemment posées.

Afin de tenter de répondre au mieux à la première question concernant la mise en évidence des principales causes conduisant à l'apparition de composés odorants, nous avons proposé, par une approche utilisant l'analyse en composantes principales (ACP), d'extraire à partir d'un ensemble le plus vaste possible de paramètres physico-chimiques, biologiques et microbiologiques, les facteurs discriminant l'occurrence des molécules odorantes dans des eaux réelles. En effet, malgré la complexité du fonctionnement des milieux aquatiques, le fait de se placer en situation réelle constituait selon nous une démarche plus réaliste que celle basée sur des simulations de laboratoire. C'est ainsi qu'après extraction des cinq premières composantes de l'ACP, il a été possible de mettre en évidence deux processus majoritaires et distincts, représentés respectivement par les composantes 3 et 5 et conduisant, pour les eaux étudiées, soit à la formation de géosmine soit à la formation de 2-méthylisobornéol.

Il a ainsi pu être montré que l'occurrence de la géosmine correspondait à un processus préférentiellement autochtone associé à l'eutrophisation des eaux alors que l'occurrence du 2-méthylisobornéol correspondait à la superposition de deux processus possibles: l'un de nature autochtone, lié tout comme la géosmine au phénomène d'eutrophisation des eaux et l'autre de nature allochtone associé au ruissellement d'eaux usées, particulièrement durant la saison froide avec le lessivage de terres agricoles et la non-évaporation de rejets domestiques sous la glace. Dans un contexte d'économie de gestion des usines de production d'eau potable, l'outil ACP a permis de réduire et d'optimiser sans perte d'information, le nombre de variables analytiques à suivre. L'ACP s'est également avérée être une excellente méthode de sélection des variables d'entrée des divers modèles de prédiction des concentrations en molécules odorantes qui ont été testés.

En résumé pour cette partie :

- Il a été mis en évidence pour les eaux étudiées qu'une eau de moins bonne qualité allait receler plus de géosmine et de 2-méthylisobornéol qu'une eau de bonne qualité. Cette observation n'est apparemment pas valide pour la présence hivernale du 2-méthylisobornéol, celui-ci étant présent dans les mêmes proportions dans les trois qualités d'eau étudiées durant l'hiver.
- L'importance du fer, du manganèse et du potassium dans l'occurrence de la géosmine et du 2-méthylisobornéol a été statistiquement mise en évidence dans des conditions réelles sans que l'on puisse actuellement en trouver la raison.
- La plupart des métaux et minéraux étudiés (Ca, Na, Cu, Zn, Mg) sont, en fonction des gammes faibles de concentration retrouvées dans nos eaux, sans effet significatif sur l'occurrence de géosmine et 2-méthylisobornéol. Il paraît cependant nécessaire de confirmer cette observation dans des milieux où ces métaux sont présents à des concentrations plus élevées.
- Le lessivage des sols et les apports de matières fécales semblent être des facteurs importants intervenant dans l'occurrence du 2-méthylisobornéol dans les eaux étudiées.
- L'eutrophisation des eaux, surtout dans la phase de décomposition des cellules algales, apparaît bien être un processus majeur dans l'occurrence des molécules odorantes dans les eaux étudiées, particulièrement pour la géosmine. La corrélation très forte de la géosmine

avec la *phaeophytine*, produit de dégradation de la chlorophylle-a, accrédite fortement cette hypothèse qui n'a à notre connaissance pas encore été formulée. Cela pose le problème de la pertinence du paramètre *chlorophylle-a* qui est relativement peu corrélée à la géosmine, pour le suivi des épisodes odorants.

Le chapitre trois de cette thèse, a permis de répondre par l'affirmative à la question sur la possibilité de modélisation de l'une des deux principales molécules odorantes identifiées dans les eaux étudiées : la géosmine. Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude comparative des performances des sept modèles développés pour la prévision des concentrations en géosmine dans les trois sources d'eau. Cette étude a permis de conclure que les meilleures performances de prévision étaient celles obtenues par réseaux de neurones artificiels (perceptron multicouches) utilisant une sélection de 10 variables issues des résultats par analyse en composantes principales. Sans craindre les problèmes, parfois cités, de redondance des variables, nous avons pu observer par une étude de sensibilité que les entrées les plus « performantes » de ce modèle étaient les variables expliquant la même composante de l'ACP que la géosmine. Cependant, si l'objectif est de développer un modèle simple, constitué de peu de variables, alors le modèle utilisant une sélection des variables par l'algorithme de la méthode « stepwise » couplé à une modélisation par régression linéaire multiple semble suffisant. De plus, les variables retenues par la méthode « stepwise » de sélection de variables sont assez faciles à mesurer, la *phaeophytine* omniprésente dans chacun des sept modèles testés pouvant être mesurée comme la *chlorophylle-a* par fluorimétrie en laboratoire ou de manière automatisée en continu *in situ*. Il en va de même pour les variables algues vertes et potentiel RedOx.

Il apparaît au travers des divers modèles testés que la *phaeophytine* joue un rôle important dans la modélisation de la géosmine, ce qui peut corroborer, comme on l'a vu précédemment la pertinence d'un mécanisme associant la dégradation de chlorophylle-a et l'occurrence de géosmine. Plus généralement, il apparaît que les paramètres de choix pour la modélisation de la géosmine dans les eaux à l'étude sont pour la plupart liés simultanément à l'eutrophisation des eaux et à l'activité bactérienne.

Le modèle que nous proposons dans cette étude pour un suivi routinier des concentrations en géosmine dans les eaux d'alimentation d'usines d'eaux potables ne fait intervenir que quatre

paramètres (*Phaeophytine*, *Chlorophylle-a*, Somme des algues vertes et Potentiel RedOx) et une modélisation par régression linéaire multiple, ce qui est réaliste dans un contexte industriel.

Le quatrième chapitre consacré à l'étude de l'impact de la qualité des eaux brutes ainsi qu'au rôle des traitements réalisés en usine sur l'occurrence des molécules odorantes a permis de montrer que:

- Une présence hivernale de 2-méthylisobornéol est observée dans les eaux brutes.
- La phase de clarification permet d'enlever 15% de géosmine mais est sans effet sur le 2-méthylisobornéol. Cependant, l'utilisation d'une pré-ozonation permet d'améliorer l'efficacité d'enlèvement de géosmine et 2-méthylisobornéol lors de la clarification. Cela n'a cependant pas d'impact sur l'amélioration de l'enlèvement des algues, contrairement à ce qu'on aurait pu attendre.
- Le 2-méthylisobornéol est également généré en usine, probablement en liaison avec une activité bactérienne produite au sein de biofilms sur les floccs ou/et les filtres à sable.
- L'oxydation de la géosmine et du 2-méthylisobornéol lors de l'ozonation est dépendante de la qualité des eaux et des saisons, notamment de la température qui joue un rôle majeur dans la génération de radicaux hydroxyles. Il apparaît que le 2-méthylisobornéol est plus réfractaire à l'ozonation que la géosmine.
- L'occurrence des molécules odorantes en réseau se traduit par une augmentation des concentrations moyennes en 2-méthylisobornéol, nécessitant un suivi régulier des fins de réseaux. Cependant, du fait des doses de chlore appliquées et des concentrations en chlore libre retrouvées en début et fin de réseau, l'odeur qui prédomine est celle du « chlore » probablement associée à d'autres odeurs du même type, telles que des odeurs de « piscine » dûes aux di- et trichloramines.

Ce travail de doctorat ouvre des perspectives dans divers domaines:

- Concernant la méthode analytique présentée dans le premier chapitre et permettant l'analyse de composés odorants aussi bien dans des eaux brutes que dans des eaux potables, cette méthode pourrait être appliquée à d'autres domaines tels que l'œnologie ou l'industrie agroalimentaire. L'emploi de la double fragmentation, appelée aussi « tandem SM/SM » pourrait être appliquée dans les eaux à d'autres molécules odorantes ou non car elle permet d'atteindre des limites de détection relativement basses avec une lecture des chromatogrammes relativement simple.
- Concernant les résultats obtenus dans le deuxième chapitre, il semble raisonnable d'affirmer que l'étude par analyse factorielle des processus générant les molécules olfactives peut constituer un outil tant théorique que pratique très utile. En effet, sur le plan théorique, l'extraction de plus de deux composantes ACP a montré qu'il est possible d'identifier, sur les eaux étudiées, les processus générant les molécules olfactives. Cela permet d'envisager d'étendre cette méthodologie à tous les types d'eaux. Sur un plan pratique, cet outil peut être simplifié et utilisé par les gestionnaires d'usines de production d'eaux potables.

Concernant les suites possibles de l'étude, il paraît important:

- o De clarifier l'importance de la transparence des eaux ainsi que les liens existant entre les cyanobactéries et les molécules odorantes.
- o De mieux caractériser la matière organique dissoute et particulaire avant et après extraction. En particulier les données de fluorescence 3D devraient être davantage exploitées afin de mettre en évidence l'éventuelle implication de certains fluorophores en association avec la biodégradation de cette matière organique (MO) et l'occurrence des molécules odorantes.
- o De vérifier si certains biopolymères observés à partir de l'étude par pyrolyse CG/SM des extraits solides de MO sont ou non corrélés aux composés odorants.
- o D'éclaircir, à partir d'une étude statistique, les interactions entre diatomées, algues vertes, cyanobactéries et actinomycètes, ainsi qu'éventuellement avec les champignons.

- De faire la distinction entre les fractions dissoutes et particulaires afin d'évaluer l'impact des changements de qualité d'eaux sur le relargage de certaines molécules par les microorganismes.
- D'identifier de manière plus poussée des espèces et des souches bactériennes.
- D'identifier d'autres pigments issus des cyanobactéries (carotènes, phycobiliprotéines), ainsi que les souches bactériennes présentes dans les échantillons. Le but sera de trouver des variables explicatives permettant d'obtenir de meilleures performances de modélisation. Notons cependant, que l'ajout d'analyses complexes est difficilement compatible avec les exigences des municipalités, notamment en termes de moyens humains et matériels.
- Réaliser des mesures avec un pas de temps relativement court, afin d'obtenir des séries temporelles de données pouvant déboucher sur l'anticipation des épisodes olfactifs par réseaux de neurones artificiels non bouclés.
- Généraliser les suivis hivernaux. En effet, la mise en évidence de concentrations non nulles, de 2-méthylisobornéol durant l'hiver semble justifier la nécessité de tels suivis. Il sera nécessaire de confirmer l'apparition de cette molécule au sein des usines d'eaux potables, par l'étude d'un plus grand nombre d'usines, particulièrement dans des pays où les températures sont plus élevées. Cette dernière constatation doit probablement s'accompagner d'un suivi plus régulier au sein des usines de ces molécules et probablement d'un nettoyage plus fréquent des installations.
- Enfin, il va de soi que l'étude systématique en réseau des concentrations en molécules odorantes doit être affinée par l'augmentation du nombre de points de prélèvements.

Comme nous l'avons mentionné en introduction, nous avons pu constater au cours de ce travail de thèse, que le problème posé par les composés olfactifs ne représente en réalité qu'une des nombreuses manifestations de l'anthropisation des milieux aquatiques: il n'est donc en ce sens, pas un problème mineur. La compréhension des effets superposés de l'anthropisation, que ce soit par les apports d'origines chimiques, biologiques ou microbiologiques, est bien entendu une tâche complexe qui ne peut selon nous être correctement abordée que par une approche intégrée sur sites réels.

Données brutes des campagnes d'échantillonnages des paramètres physico-chimiques, microbiologiques et des molécules odorantes

Réseaux à l'étude:

- **Réseau de la ville de Lévis, quartier Charny:**

Point 1: Eau brute de Lévis (rivière La Chaudière).

Point 2: Eau décantée de l'usine de Lévis (Charny).

Point 3: Eau traitée de l'usine de Lévis (Charny), située en tout début de réseau de distribution d'eau potable.

Point 4: Eau potable située en fin de réseau de distribution de la ville de Lévis (Charny)

- **Réseau de la ville de Québec, quartier Ste-Foy:**

Point 5: Eau brute de Ste-Foy (fleuve Saint-Laurent).

Point 6: Eau décantée de l'usine de Ste-Foy.

Point 7: Eau traitée de l'usine de Ste-Foy, située en tout début de réseau de distribution d'eau potable.

Point 8: Eau potable située en fin de réseau de distribution du quartier de Ste-Foy.

- **Réseau de la ville de Québec, quartier de Beauport:**

Point 9: Eau brute de Beauport (rivière Montmorency).

Point 10: Eau traitée de l'usine de Beauport, située en tout début de réseau de distribution d'eau potable.

Point 11: Eau potable située en fin de réseau de distribution du quartier de Beauport.

Point: point de prélèvement; Camp: campagne; T : température (°C). Cond: conductivité (μScm^{-1}); Clf : chlore libre (mgL^{-1}); Clt : chlore total (mgL^{-1}); O2 : oxygène dissous (mgL^{-1}); NH4 : ammoniacque ($\text{mgL}^{-1} \text{NH}_3$); E : potentiel RedOx (mV); Color : couleur (cu); monoCl : monochloramine (mgL^{-1}); O3b : ozone résiduel à l'eau brute (mgL^{-1}); O3post : ozone résiduel en post désinfection (mgL^{-1}); flux : débit usine (m^3j^{-1}); coag : dose de coagulant (mgL^{-1}); UV : absorbance uv (m^{-1}); TOC : carbone organique total ($\text{mgL}^{-1} \text{C}$); SUVA : $\text{UV}/\text{TOC} \times 100$ ($\text{Lm}^{-1}\text{mg}^{-1}$); Norg : azote organique (mgL^{-1}); TN : azote total (mgL^{-1}); Chl-a : chlorophylle-a (μgL^{-1}); phaeo : phaeophytine (μgL^{-1}); Al : aluminium (mgL^{-1}); AB : bactéries atypiques (UFC 100mL^{-1}); HB : bactéries hétérotrophes (UFC mL^{-1}); Ca : calcium (mgL^{-1}); FC : coliformes fécaux (UFC 100mL^{-1}); TC : coliformes totaux (UFC 100mL^{-1}); Cu : cuivre (mgL^{-1}); Hard : dureté ($\text{mgL}^{-1} \text{CaCO}_3$); Fe : fer (mgL^{-1}); Mg : magnésium (mgL^{-1}); Mn : manganèse (mgL^{-1}); Pb : plomb (mgL^{-1}); K : potassium (mgL^{-1}); Na : sodium (mgL^{-1}); Turb : turbidité (NTU); Zn : zinc (mgL^{-1}); Alk : alcalinité (mgL^{-1}); SS : solides en suspension (mgL^{-1}); Cl : chlorures (mgL^{-1}); NO3 : nitrates (mgL^{-1}); SO4 : sulfates (mgL^{-1}); Geos : géosmine (ngL^{-1}); 2-MIB : 2-méthylisobornéol (ngL^{-1}); rain : pluviométrie (mm); SD : somme des diatomées (cell mL^{-1}); SGA : somme des algues vertes (cell mL^{-1}); SC : somme des cyanobactéries (cell mL^{-1}).

Point	Camp	T	pH	Cond	Clf	Clt	O2	NH4	E	Color	monoCl	O3b
1	1	17.5	8.13	155	-	-	7.3	0.02	270	104	0	0.00
1	2	17.4	7.94	176	-	-	7.7	0.01	226	76	0	0.00
1	3	16.5	8.18	175	-	-	8.6	0.06	311	164	0	0.00
1	4	14.8	7.65	124	-	-	8.5	0.03	269	0	0	0.00
1	5	13.8	7.88	177	-	-	7.8	0.08	274	125	0	0.00
1	6	12.9	7.32	89	-	-	8.3	0.22	517	472	0	0.00
1	7	8.4	6.98	103	-	-	10.5	0.06	311	152	0	0.00
1	8	4.6	6.69	98	-	-	11.5	0.10	311	134	0	0.00
1	9	3.1	6.86	84	-	-	14.3	0.07	311	260	0	0.00
1	10	5.4	6.85	125	-	-	14.2	0.11	311	141	0	0.00
1	11	4.0	7.43	159	-	-	10.4	0.13	311	144	0	0.00
1	12	5.1	7.68	163	-	-	10.4	0.11	311	107	0	0.00
1	14	3.2	7.90	152	-	-	10.4	0.15	311	83	0	0.00
1	15	4.7	7.76	161	-	-	10.0	0.14	311	49	0	0.00
1	16	2.6	7.78	163	-	-	10.4	0.14	294	64	0	0.00
1	17	3.5	7.67	150	-	-	10.0	0.11	318	72	0	0.00
1	18	2.8	7.66	157	-	-	9.9	0.14	293	151	0	0.00
1	19	3.9	4.57	317	-	-	9.0	0.15	424	550	0	0.00
1	20	5.1	7.59	56	-	-	8.8	0.15	315	550	0	0.00
1	21	8.0	7.35	54	-	-	8.1	0.05	268	265	0	0.00
1	22	7.2	7.42	83	-	-	8.0	0.09	285	183	0	0.00
1	23	11.8	4.77	129	-	-	6.8	0.02	380	122	0	0.00
1	24	15.1	7.47	100	-	-	6.2	0.02	285	131	0	0.00

1	25	13.0	4.62	223	-	-	6.3	0.03	392	196	0	0.00
1	26	20.1	7.53	86	-	-	5.8	0.02	290	180	0	0.00
1	27	17.2	7.28	102	-	-	6.0	0.16	293	451	0	0.00
1	28	16.7	7.44	76	-	-	6.7	0.08	418	312	0	0.00
1	29	20.7	7.31	117	-	-	8.9	0.03	267	135	0	0.00
1	30	20.2	7.37	155	-	-	5.8	0.03	250	168	0	0.00
1	31	19.3	7.32	107	-	-	6.0	0.03	212	207	0	0.00
2	1	17.0	7.11	172	-	-	7.6	0.28	296	26	0	0.00
2	2	17.5	6.57	192	-	-	7.5	0.03	254	28	0	0.00
2	3	15.4	6.67	191	-	-	9.1	0.06	338	36	0	0.00
2	4	15.4	6.15	142	-	-	8.7	0.07	287	403	0	0.00
2	5	13.7	6.45	193	-	-	8.0	0.00	292	8	0	0.00
2	6	12.3	5.58	118	-	-	8.2	0.00	289	8	0	0.00
2	7	8.2	6.26	121	-	-	10.5	0.05	311	5	0	0.00
2	8	4.0	6.59	117	-	-	11.8	0.10	326	14	0	0.00
2	9	4.9	5.85	107	-	-	14.8	0.11	312	36	0	0.00
2	10	6.0	6.27	145	-	-	14.6	0.08	331	32	0	0.00
2	11	5.4	6.69	164	-	-	10.4	0.10	311	0	0	0.00
2	12	5.6	6.90	176	-	-	10.4	0.12	311	20	0	0.00
2	14	3.9	6.94	165	-	-	10.4	0.11	313	34	0	0.00
2	15	3.2	7.48	173	-	-	10.8	0.16	324	0	0	0.00
2	16	4.5	6.90	172	-	-	10.6	0.12	322	0	0	0.00
2	17	2.6	7.11	162	-	-	10.1	0.10	340	0	0	0.00
2	18	4.7	6.89	172	-	-	10.4	0.11	320	0	0	0.00
2	19	3.2	5.69	108	-	-	9.8	0.06	385	0	0	0.00
2	20	6.8	6.36	73	-	-	9.3	0.03	360	12	0	0.00
2	21	9.0	6.52	68	-	-	8.5	0.00	320	45	0	0.00
2	22	8.2	6.69	91	-	-	8.6	0.05	319	18	0	0.00
2	23	12.8	5.90	92	-	-	7.0	0.01	334	0	0	0.00
2	24	16.1	6.59	111	-	-	6.5	0.00	335	80	0	0.00
2	25	14.2	6.20	152	-	-	6.8	0.03	330	10	0	0.00
2	26	21.1	6.33	99	-	-	6.2	0.00	340	9	0	0.00

2	27	18.3	5.55	126	-	-	6.7	0.09	380	15	0	0.00
2	28	17.3	6.30	99	-	-	7.2	0.05	483	2	0	0.00
2	29	21.3	6.18	136	-	-	6.4	0.02	349	35	0	0.00
2	30	20.9	6.23	176	-	-	6.4	0.01	320	0	0	0.00
2	31	19.8	6.00	124	-	-	6.1	0.01	290	12	0	0.00
3	1	17.6	7.79	210	0.65	0.65	7.9	0.00	508	0	0	0.00
3	2	17.4	7.70	226	0.48	0.90	7.2	0.00	470	0	0	0.00
3	3	17.5	7.67	255	1.63	1.90	8.8	0.00	507	0	0	0.00
3	4	16.9	7.60	190	1.21	1.60	8.5	0.00	491	9	0	0.00
3	5	16.6	7.69	230	1.04	1.30	7.7	0.00	447	64	0	0.00
3	6	15.6	7.44	165	0.68	1.10	8.1	0.00	408	6	0	0.00
3	7	15.0	7.17	153	0.60	0.90	9.1	0.00	508	0	0	0.00
3	8	14.4	7.00	144	0.80	0.80	10.2	0.08	456	0	0	0.00
3	9	8.1	6.98	140	0.70	0.80	14.3	0.01	554	17	0	0.00
3	10	10.1	6.82	171	0.87	0.90	13.2	0.02	643	0	0	0.00
3	11	13.2	7.54	193	0.59	1.00	9.2	0.00	567	26	0	0.00
3	12	11.7	8.67	226	0.82	0.90	9.2	0.00	595	0	0	0.00
3	14	9.6	7.57	190	0.91	1.10	9.2	0.00	596	0	0	0.00
3	15	12.3	7.54	196	0.70	1.10	8.8	0.00	600	0	0	0.00
3	16	7.7	7.53	254	0.79	1.10	10.8	0.00	595	0	0	0.00
3	17	6.7	7.67	179	0.74	1.00	10.2	0.00	680	0	0	0.00
3	18	7.7	7.72	196	0.99	1.40	9.8	0.00	720	0	0	0.00
3	19	5.1	7.62	137	1.24	1.50	9.8	0.00	740	0	0	0.00
3	20	8.2	7.66	101	0.93	1.00	9.5	0.00	710	10	0	0.00
3	21	8.3	7.51	89	0.70	0.70	8.7	0.00	705	0	0	0.00
3	22	8.7	7.17	105	0.72	0.90	9.2	0.00	700	0	0	0.00
3	23	8.2	6.83	113	0.74	0.80	7.5	0.00	700	0	0	0.00
3	25	11.4	7.77	175	0.79	0.90	6.9	0.00	684	0	0	0.00
3	26	12.3	7.85	163	0.60	0.70	6.6	0.00	665	0	0	0.00
3	27	13.5	6.74	167	0.16	0.40	6.7	0.00	500	0	0	0.00
3	28	16.1	7.70	131	0.95	1.20	7.4	0.00	686	20	0	0.00
3	29	14.8	7.60	170	0.69	0.90	6.9	0.00	672	0	0	0.00

3	30	17.5	7.25	207	0.86	1.10	6.4	0.00	650	0	0	0.00
3	31	17.8	7.28	163	0.95	1.30	6.2	0.00	660	44	0	0.00
4	1	19.0	8.03	209	0.05	0.23	7.6	0.06	310	29	0	0.00
4	2	18.7	7.90	232	0.04	0.30	7.5	0.00	315	0	0	0.00
4	3	18.2	7.61	254	0.13	0.20	8.9	0.01	382	12	0	0.00
4	4	17.4	7.44	214	0.12	0.40	8.8	0.00	400	8	0	0.00
4	5	16.8	7.55	233	0.21	0.50	7.8	0.00	416	0	0	0.00
4	6	15.3	7.17	202	0.38	0.70	8.6	0.02	500	0	0	0.00
4	7	12.8	6.99	153	0.13	0.30	9.6	0.03	579	17	0	0.00
4	8	11.9	6.67	147	0.15	0.10	10.5	0.00	579	0	0	0.00
4	9	11.9	6.93	149	0.19	0.40	13.9	0.04	578	0	0	0.00
4	10	8.9	6.82	154	0.35	0.90	14.1	0.00	577	0	0	0.00
4	11	8.5	7.79	192	0.61	0.70	10.5	0.02	579	12	0	0.00
4	12	6.4	7.79	287	0.75	1.10	10.5	0.00	579	3	0	0.00
4	14	5.5	7.79	195	0.86	1.10	10.5	0.00	635	8	0	0.00
4	15	5.6	7.70	196	0.82	1.10	10.8	0.00	635	49	0	0.00
4	16	7.0	7.64	194	0.69	0.90	10.5	0.00	635	0	0	0.00
4	17	7.2	7.75	180	0.57	0.80	10.4	0.00	680	0	0	0.00
4	18	5.3	7.82	213	0.78	1.10	10.4	0.00	700	6	0	0.00
4	19	4.8	7.63	146	1.25	1.40	10.1	0.00	750	0	0	0.00
4	20	5.1	7.66	115	0.96	1.20	9.9	0.00	720	0	0	0.00
4	21	6.5	7.55	98	0.87	1.00	9.0	0.00	708	0	0	0.00
4	22	7.3	7.26	103	0.87	1.00	8.9	0.00	719	0	0	0.00
4	23	8.7	6.91	111	0.72	0.80	8.2	0.00	710	0	0	0.00
4	24	10.4	7.61	134	0.62	0.70	7.1	0.00	640	0	0	0.00
4	25	11.7	7.79	171	0.33	0.50	7.0	0.00	640	36	0	0.00
4	26	12.8	7.88	137	0.44	0.70	6.9	0.00	650	61	0	0.00
4	27	13.6	7.00	149	0.19	0.40	6.7	0.00	615	0	0	0.00
4	28	14.1	7.63	138	0.17	0.30	7.6	0.00	525	0	0	0.00
4	29	15.8	7.56	165	0.33	0.50	7.1	0.00	650	7	0	0.00
4	30	16.5	7.18	206	0.38	0.60	6.6	0.00	637	24	0	0.00
4	31	17.9	7.24	157	0.10	0.20	6.3	0.00	440	0	0	0.00

5	1	21.9	8.15	266	-	-	5.6	0.02	279	38	0	0.00
5	2	21.3	8.09	238	-	-	6.0	0.01	267	87	0	0.86
5	3	19.9	7.90	222	-	-	7.0	0.02	257	117	0	0.85
5	4	19.4	8.02	262	-	-	6.8	0.02	290	49	0	0.85
5	5	18.5	7.97	255	-	-	6.7	0.02	369	36	0	0.55
5	6	16.4	7.90	264	-	-	6.6	0.01	408	66	0	0.03
5	7	13.5	7.54	195	-	-	8.3	0.11	360	232	0	0.56
5	8	11.8	7.39	213	-	-	9.0	0.04	360	138	0	0.55
5	9	10.8	7.54	225	-	-	11.3	0.03	360	184	0	0.73
5	10	7.5	7.35	250	-	-	12.8	0.07	364	134	0	0.66
5	11	7.7	8.00	253	-	-	9.7	0.04	362	66	0	0.55
5	12	7.1	8.06	211	-	-	9.7	0.07	367	85	0	0.65
5	14	7.0	8.03	224	-	-	9.7	0.03	345	119	0	0.60
5	15	8.5	7.64	205	-	-	9.5	0.05	343	103	0	0.57
5	16	7.4	7.72	245	-	-	9.6	0.05	343	14	0	0.40
5	17	8.2	7.58	210	-	-	9.1	0.03	386	59	0	0.20
5	18	9.1	7.77	252	-	-	8.6	0.09	310	111	0	0.43
5	19	9.4	7.45	210	-	-	7.5	0.09	398	227	0	0.45
5	20	10.7	7.32	169	-	-	8.4	0.13	297	550	0	0.46
5	21	11.5	7.26	79	-	-	7.9	0.11	347	310	0	0.45
5	22	12.0	7.15	99	-	-	8.3	0.05	292	289	0	0.45
5	23	14.1	6.78	131	-	-	6.8	0.05	382	211	0	0.63
5	24	16.6	7.34	149	-	-	6.9	0.02	410	190	0	0.80
5	25	16.0	7.54	166	-	-	6.2	0.04	410	130	0	1.05
5	26	19.1	7.45	207	-	-	6.7	0.02	440	134	0	0.79
5	27	19.7	6.99	211	-	-	5.7	0.01	365	188	0	0.80
5	28	20.9	7.26	206	-	-	6.8	0.03	325	115	0	0.79
5	29	22.4	7.43	184	-	-	6.3	0.03	350	258	0	0.64
5	30	22.9	7.45	179	-	-	5.5	0.00	423	100	0	0.80
5	31	23.5	7.56	189	-	-	5.1	0.07	335	147	0	0.67
6	1	22.4	7.24	260	-	-	6.4	0.01	280	0	0	0.00
6	2	23.0	7.26	258	-	-	6.9	0.00	281	36	0	0.86

6	3	19.9	7.06	238	-	-	7.5	0.00	270	17	0	0.85
6	4	20.6	7.19	266	-	-	7.8	0.01	310	0	0	0.85
6	5	20.1	7.26	262	-	-	7.3	0.01	382	0	0	0.55
6	6	19.0	7.23	272	-	-	7.5	0.00	419	0	0	0.03
6	7	16.5	6.82	204	-	-	10.0	0.07	420	49	0	0.56
6	7	15.5	7.54	243	-	-	9.2	0.00	624	51	0	0.56
6	8	11.0	6.88	242	-	-	10.6	0.03	330	0	0	0.55
6	9	11.4	6.91	224	-	-	13.0	0.03	332	41	0	0.73
6	10	8.2	6.86	258	-	-	14.2	0.07	342	0	0	0.66
6	11	9.5	7.22	257	-	-	10.1	0.05	333	0	0	0.55
6	12	7.0	7.03	221	-	-	10.1	0.07	333	0	0	0.65
6	14	7.5	7.12	233	-	-	10.1	0.03	354	24	0	0.60
6	15	8.2	6.77	217	-	-	10.1	0.08	327	0	0	0.57
6	16	14.5	6.97	247	-	-	10.3	0.05	354	0	0	0.40
6	17	6.6	7.51	217	-	-	10.3	0.05	327	10	0	0.20
6	18	6.9	7.30	260	-	-	9.5	0.06	325	0	0	0.43
6	19	7.4	7.24	243	-	-	9.0	0.07	320	0	0	0.45
6	20	10.1	7.07	203	-	-	8.6	0.05	333	0	0	0.46
6	21	11.5	6.77	82	-	-	8.4	0.04	362	0	0	0.45
6	22	12.6	6.82	145	-	-	7.4	0.03	325	1	0	0.45
6	23	14.8	6.66	145	-	-	7.1	0.02	384	28	0	0.63
6	24	17.9	6.99	182	-	-	6.7	0.00	410	0	0	0.80
6	25	17.8	7.24	187	-	-	6.9	0.01	425	0	0	1.05
6	26	21.2	7.11	196	-	-	6.8	0.01	465	0	0	0.79
6	27	20.6	7.03	213	-	-	6.5	0.00	385	0	0	0.80
6	28	21.2	6.99	199	-	-	6.8	0.00	351	0	0	0.79
6	29	22.9	6.86	161	-	-	6.8	0.00	398	32	0	0.64
6	30	23.7	6.97	187	-	-	5.8	0.00	450	0	0	0.80
6	31	24.3	6.84	196	-	-	5.2	0.06	366	0	0	0.67
7	1	22.1	7.85	266	0.91	0.91	6.2	0.02	600	27	0	0.00
7	2	21.4	7.86	267	0.89	1.00	6.7	0.00	520	15	0	0.86
7	3	17.9	7.65	261	0.84	1.10	7.6	0.00	520	0	0	0.85

7	4	19.0	7.67	273	0.90	1.00	7.6	0.00	500	28	0	0.85
7	5	18.3	7.67	277	0.80	0.90	6.8	0.00	470	6	0	0.55
7	6	15.9	7.70	280	0.72	0.80	7.4	0.01	470	16	0	0.03
7	7	15.2	7.50	241	0.82	1.10	9.1	0.00	579	0	0	0.56
7	8	12.8	7.55	249	0.87	1.10	10.7	0.01	580	0	0	0.55
7	9	14.5	7.36	253	0.78	1.10	11.8	0.08	576	35	0	0.73
7	10	11.0	7.19	279	0.66	0.90	12.6	0.01	578	48	0	0.66
7	11	9.3	7.80	291	0.98	1.00	10.1	0.01	576	36	0	0.55
7	12	7.8	7.80	273	0.61	0.90	10.1	0.01	579	0	0	0.65
7	14	6.3	8.10	248	0.48	0.90	10.1	0.01	575	6	0	0.60
7	15	5.6	7.95	266	0.68	1.10	10.2	0.00	620	0	0	0.57
7	16	10.1	7.73	273	0.64	1.00	11.0	0.00	630	0	0	0.40
7	17	8.1	7.61	247	0.64	1.00	9.8	0.00	687	0	0	0.20
7	18	7.8	7.90	271	0.60	0.70	9.1	0.00	648	0	0	0.43
7	19	7.5	7.53	265	0.71	1.70	8.9	0.00	719	32	0	0.45
7	20	10.0	7.37	217	0.67	0.90	8.5	0.00	710	0	0	0.46
7	21	9.9	7.23	122	0.68	0.80	8.0	0.00	693	38	0	0.45
7	22	11.5	7.02	143	0.61	0.61	7.8	0.00	660	37	0	0.45
7	23	13.7	6.84	186	0.52	0.70	7.0	0.00	678	0	0	0.63
7	24	14.0	7.31	174	0.47	0.60	6.6	0.00	650	6	0	0.80
7	25	15.6	7.50	215	0.55	0.80	6.6	0.00	654	7	0	1.05
7	26	17.0	7.57	222	0.59	0.70	6.4	0.00	660	14	0	0.79
7	27	17.0	7.31	224	0.59	0.70	6.1	0.00	670	30	0	0.80
7	28	18.4	7.33	212	0.58	0.80	7.3	0.00	658	0	0	0.79
7	29	19.1	7.35	198	0.76	0.90	6.3	0.00	665	14	0	0.64
7	30	21.1	7.49	216	0.63	0.80	-1.0	0.00	637	0	0	0.80
7	31	20.5	7.60	204	0.54	0.70	5.8	0.00	609	0	0	0.67
8	1	21.6	7.93	265	0.75	1.00	6.6	0.00	557	0	0	0.00
8	2	20.4	7.89	269	0.81	1.10	6.6	0.08	530	0	0	0.86
8	3	19.5	7.68	262	0.76	1.10	7.5	0.02	430	0	0	0.85
8	4	18.5	7.75	274	0.01	0.10	7.1	0.00	522	17	0	0.85
8	5	18.3	7.76	276	0.05	0.20	6.4	0.00	475	0	0	0.55

8	6	17.5	7.74	284	0.20	0.30	7.2	0.00	492	11	0	0.03
8	8	15.3	7.51	249	0.50	0.87	9.0	0.01	624	0	0	0.55
8	9	13.6	7.44	250	0.23	0.50	11.8	0.09	624	39	2	0.73
8	10	12.3	7.21	267	0.02	0.40	13.0	0.01	625	69	0	0.66
8	11	10.5	7.73	290	0.18	0.40	10.4	0.00	631	0	0	0.55
8	12	8.9	7.76	253	0.37	0.50	10.4	0.00	639	39	0	0.65
8	14	6.4	7.97	249	0.26	0.50	10.4	0.02	621	6	0	0.60
8	15	6.2	7.87	264	0.70	1.00	10.2	0.00	667	0	0	0.57
8	16	6.8	7.61	262	0.72	1.00	10.1	0.00	663	0	0	0.40
8	17	6.5	7.65	247	0.68	1.00	10.2	0.00	702	0	0	0.20
8	18	8.3	7.82	271	0.50	0.80	9.7	0.00	657	0	0	0.43
8	19	7.3	7.50	255	0.43	0.60	9.0	0.00	708	25	0	0.45
8	20	9.2	7.37	231	0.35	0.60	8.5	0.00	680	0	0	0.46
8	21	10.2	7.26	123	0.58	0.70	8.5	0.00	711	42	0	0.45
8	22	10.6	7.15	141	0.14	0.30	7.8	0.00	628	28	0	0.45
8	23	11.8	7.07	186	0.53	0.60	7.4	0.00	692	0	0	0.63
8	25	15.4	7.51	214	0.55	0.70	7.1	0.00	664	22	0	1.05
8	26	17.4	7.56	219	0.57	0.80	6.8	0.00	668	31	0	0.79
8	27	17.4	7.43	224	0.54	0.70	6.8	0.00	675	0	0	0.80
8	28	18.0	7.46	213	0.58	0.70	6.4	0.00	682	0	0	0.79
8	29	19.5	7.50	199	0.72	0.90	6.5	0.00	690	8	0	0.64
8	30	21.4	7.54	217	0.72	0.90	6.0	0.00	663	0	0	0.80
8	31	21.3	7.63	202	0.47	0.60	6.0	0.00	621	15	0	0.67
9	1	25.3	6.86	52	-	-	5.9	0.02	383	108	0	0.00
9	2	26.1	6.73	55	-	-	6.0	0.00	442	36	0	0.00
9	3	22.7	6.75	45	-	-	7.1	0.04	390	171	0	0.00
9	4	21.4	6.74	43	-	-	7.1	0.00	395	130	0	0.00
9	5	20.1	6.86	52	-	-	6.0	0.01	408	96	0	0.00
9	6	25.6	6.61	47	-	-	6.6	0.02	446	96	0	0.00
9	7	15.9	6.64	43	-	-	8.2	0.00	420	60	0	0.00
9	8	16.5	6.52	50	-	-	8.1	0.00	421	56	0	0.00
9	9	15.8	6.29	44	-	-	11.1	0.01	423	11	0	0.00

9	10	11.2	6.15	50	-	-	11.1	0.00	420	40	0	0.00
9	11	6.9	6.97	52	-	-	8.0	0.01	423	50	0	0.00
9	12	10.3	6.88	52	-	-	8.0	0.01	421	45	0	0.00
9	14	10.0	6.81	50	-	-	8.0	0.00	421	43	0	0.00
9	15	2.9	7.17	54	-	-	9.8	0.00	400	15	0	0.00
9	16	2.9	7.31	58	-	-	8.5	0.00	395	0	0	0.00
9	17	3.7	8.09	56	-	-	8.5	0.03	448	101	0	0.00
9	18	2.6	7.62	61	-	-	8.2	0.02	390	0	0	0.00
9	19	3.1	7.51	59	-	-	8.0	0.00	370	57	0	0.00
9	20	3.1	7.38	47	-	-	8.0	0.00	320	34	0	0.00
9	21	3.5	7.23	44	-	-	7.0	0.00	345	128	0	0.00
9	22	5.6	6.93	45	-	-	6.8	0.01	460	56	0	0.00
9	23	9.2	7.13	35	-	-	5.7	0.01	450	44	0	0.00
9	24	10.2	6.91	35	-	-	6.0	0.01	500	71	0	0.00
9	25	11.0	7.00	55	-	-	5.0	0.01	456	11	0	0.00
9	27	14.9	7.17	26	-	-	6.7	0.01	445	84	0	0.00
9	28	15.2	6.80	44	-	-	5.3	0.02	444	65	0	0.00
9	29	17.7	6.82	44	-	-	5.1	0.02	410	58	0	0.00
9	30	18.1	6.72	48	-	-	4.5	0.02	475	60	0	0.00
9	31	17.0	6.56	46	-	-	4.8	0.01	456	104	0	0.00
10	1	16.4	7.24	81	2.09	2.60	8.0	0.00	680	0	0	0.00
10	2	16.4	7.16	79	2.20	2.60	7.1	0.00	637	0	0	0.00
10	3	13.6	7.24	80	1.62	2.10	8.0	0.00	529	39	0	0.00
10	4	12.9	7.07	72	2.20	2.60	8.6	0.05	554	27	0	0.00
10	5	10.9	7.37	79	1.76	2.10	7.5	0.00	522	0	0	0.00
10	6	10.1	7.16	75	2.20	2.80	8.4	0.02	554	47	0	0.00
10	7	6.2	6.96	72	2.20	3.30	10.0	0.00	703	0	0	0.00
10	8	6.1	6.85	71	2.20	3.20	10.3	0.00	704	0	0	0.00
10	9	4.9	7.10	71	1.95	2.30	13.4	0.00	700	0	0	0.00
10	10	4.6	6.72	71	1.80	1.90	14.4	0.00	699	32	0	0.00
10	11	3.4	7.65	76	1.88	2.80	10.2	0.00	704	0	0	0.00
10	12	2.7	7.91	70	1.44	1.70	10.2	0.00	707	3	0	0.00

10	14	2.6	7.73	66	1.57	1.80	10.2	0.00	698	6	0	0.00
10	15	2.1	7.66	67	1.36	1.40	9.2	0.00	710	0	0	0.00
10	16	2.0	7.80	72	1.53	1.70	9.1	0.00	710	0	0	0.00
10	17	4.7	7.03	74	1.47	1.80	9.2	0.00	715	0	1	0.00
10	18	2.6	7.85	78	1.41	1.60	9.5	0.00	740	0	1	0.00
10	19	2.0	7.81	79	1.05	1.10	8.8	0.00	710	38	0	0.00
10	20	2.6	7.68	93	1.24	1.30	8.9	0.00	725	4	0	0.00
10	21	4.4	7.43	66	1.06	1.30	8.0	0.00	730	17	0	0.00
10	22	4.4	7.44	68	1.87	2.10	8.0	0.00	755	14	0	0.00
10	23	7.5	7.62	62	1.65	2.00	7.4	0.00	750	0	0	0.00
10	24	8.9	7.31	61	1.64	1.90	9.1	0.00	760	0	0	0.00
10	25	10.2	7.39	67	1.85	2.10	6.8	0.00	770	0	0	0.00
10	26	13.1	7.38	68	2.58	3.00	6.5	0.00	760	0	0	0.00
10	27	14.2	7.19	73	2.34	3.00	6.2	0.00	767	0	0	0.00
10	28	13.8	7.16	71	1.95	2.20	6.2	0.00	773	37	0	0.00
10	29	16.3	7.32	79	2.16	2.70	6.7	0.00	755	15	0	0.00
10	30	17.4	7.01	75	3.32	3.80	6.7	0.00	791	24	0	0.00
10	31	16.2	6.74	83	3.10	3.90	5.9	0.00	782	34	0	0.00
11	1	18.6	7.68	73	-	0.10	6.5	0.00	265	107	0	0.00
11	2	18.6	7.13	86	0.02	0.10	6.0	0.00	265	0	0	0.00
11	3	17.9	7.40	86	0.02	0.02	8.8	0.00	291	63	0	0.00
11	4	17.2	7.23	77	0.02	0.30	7.7	0.07	323	21	0	0.00
11	5	17.4	7.20	81	0.01	0.20	6.5	0.08	277	45	0	0.00
11	6	16.3	7.05	81	0.02	0.10	7.4	0.02	289	64	0	0.00
11	7	14.3	6.77	84	0.04	0.10	7.7	0.02	289	22	0	0.00
11	8	13.4	6.77	80	0.40	0.50	9.2	0.00	290	10	0	0.00
11	9	13.3	6.82	77	0.28	0.28	10.5	0.00	531	0	0	0.00
11	10	10.3	6.54	68	0.02	0.10	10.7	0.00	531	27	0	0.00
11	11	9.0	7.33	80	0.87	1.00	9.4	0.01	531	42	0	0.00
11	12	7.5	7.89	77	0.60	0.60	9.4	0.00	543	0	0	0.00
11	14	6.9	7.42	74	0.60	0.60	9.4	0.00	542	0	0	0.00
11	15	6.1	7.64	71	0.74	0.80	10.2	0.00	570	0	0	0.00

11	16	5.8	7.59	75	0.82	1.10	9.3	0.00	650	0	0	0.00
11	17	5.9	7.69	84	1.06	1.20	9.4	0.00	715	3	0	0.00
11	18	5.4	7.81	80	1.18	1.40	9.3	0.00	715	0	0	0.00
11	19	5.2	7.77	87	0.59	0.70	8.7	0.00	690	0	0	0.00
11	20	5.9	7.64	76	0.48	0.70	9.3	0.00	670	0	0	0.00
11	21	6.7	7.47	68	0.22	0.30	9.0	0.00	620	22	0	0.00
11	22	6.9	7.35	70	0.60	0.70	8.6	0.00	715	37	0	0.00
11	23	8.0	7.05	65	0.73	1.00	8.2	0.00	731	16	0	0.00
11	24	9.5	7.24	64	0.43	0.60	7.2	0.00	690	43	0	0.00
11	25	11.8	7.53	66	0.52	0.60	6.8	0.00	700	0	0	0.00
11	26	11.5	7.62	64	0.63	0.80	6.4	0.00	688	2	0	0.00
11	27	13.7	7.39	72	0.55	0.60	6.5	0.00	690	0	1	0.00
11	28	15.5	7.35	77	0.27	0.40	6.5	0.00	645	21	0	0.00
11	29	16.2	7.42	81	0.09	0.30	6.5	0.00	395	0	0	0.00
11	30	17.7	7.24	72	0.04	0.40	5.5	0.00	340	0	0	0.00
11	31	18.6	6.89	87	0.15	0.30	6.0	0.00	320	58	0	0.00

Point	Camp	O3post	flux	coag	UV	TOC	SUVA	Norg	TN	Chl-a	phaeo	Al
1	1	0.41	13224	56	0.35	9.38	3.7	3.85	3.87	0.692	1.434	0.14
1	2	0.39	13224	60	0.28	7.60	3.7	2.87	2.90	1.179	1.243	0.14
1	3	0.35	10784	49	0.31	8.15	3.8	0.64	0.69	2.076	2.177	0.14
1	4	0.51	14256	52	0.48	10.51	4.6	0.62	0.64	1.771	3.726	0.13
1	5	0.58	13992	60	0.34	9.08	3.7	0.70	0.76	1.207	2.164	0.09
1	6	0.50	13656	47	0.55	14.62	3.8	2.52	2.69	2.698	2.973	0.99
1	7	0.36	13368	34	0.35	8.56	4.1	2.01	2.06	0.706	0.396	0.18
1	8	0.31	13680	32	0.35	7.19	4.9	0.37	0.45	0.450	0.231	0.22
1	9	0.30	14352	32	0.44	7.92	5.6	0.30	0.35	0.671	0.243	0.57
1	10	0.38	13800	32	0.33	7.81	4.2	0.72	0.81	0.443	0.000	0.25
1	11	0.35	14976	34	0.28	4.77	5.8	0.48	0.58	0.726	0.278	0.27
1	12	0.00	14592	18	0.20	6.38	3.2	0.99	1.09	0.108	0.057	0.14
1	14	0.00	5712	23	0.23	6.28	3.7	0.59	0.96	0.664	0.000	0.10

1	15	0.32	12984	25	0.21	5.84	3.5	0.77	1.00	0.249	0.120	0.07
1	16	0.41	12360	23	0.21	5.68	3.7	0.75	0.88	0.250	0.150	0.09
1	17	0.40	12888	23	0.25	5.68	4.4	0.79	0.89	0.228	0.174	0.09
1	18	0.40	12696	24	0.30	7.23	4.1	1.15	1.29	0.692	0.475	0.39
1	19	0.48	15120	25	0.10	2.23	4.7	0.64	0.78	0.505	0.934	45.70
1	20	0.30	15120	22	0.45	6.80	6.6	0.48	0.61	0.519	0.564	1.21
1	21	0.35	14160	17	0.37	7.33	5.0	0.43	0.46	0.270	0.145	0.70
1	22	0.31	13224	17	0.32	7.31	4.4	0.49	0.57	0.298	0.176	0.50
1	23	0.25	14000	25	0.18	2.88	6.2	0.51	0.53	0.166	0.000	6.36
1	24	0.18	14448	32	0.25	7.40	3.4	0.67	0.70	1.903	0.000	0.10
1	25	0.35	14472	40	0.07	2.72	2.6	0.44	0.47	2.719	0.000	15.90
1	26	0.34	16560	40	0.28	7.31	3.8	0.40	0.43	2.332	0.358	0.12
1	27	0.40	13800	64	0.51	10.54	4.4	1.12	1.25	6.919	0.000	0.71
1	28	0.35	12192	39	0.53	12.34	4.3	0.54	0.61	2.000	0.000	0.62
1	29	0.28	10968	55	0.39	8.28	4.8	0.62	0.65	0.706	0.000	0.16
1	30	0.24	12600	62	0.44	8.94	5.0	0.72	0.76	1.488	0.943	0.20
1	31	0.32	14102	58	0.46	9.85	4.6	0.53	0.56	0.623	0.025	0.25
2	1	0.41	13224	56	0.08	4.33	1.9	1.94	2.16	0.050	0.054	0.30
2	2	0.39	13224	60	0.07	3.42	2.1	1.62	1.65	0.044	0.008	0.30
2	3	0.35	10784	49	0.08	4.21	2.0	0.58	0.63	0.144	0.058	0.31
2	4	0.51	14256	52	0.08	5.10	1.6	0.92	0.98	0.166	0.176	0.30
2	5	0.58	13992	60	0.08	3.68	2.1	0.49	0.49	0.077	0.109	0.38
2	6	0.50	13656	47	0.12	5.49	2.1	2.24	2.24	0.165	0.042	0.69
2	7	0.36	13368	34	0.07	3.21	2.2	1.59	1.63	0.056	0.000	0.40
2	8	0.31	13680	32	0.05	3.18	1.5	0.41	0.49	0.043	0.003	0.52
2	9	0.30	14352	32	0.07	2.93	2.2	0.32	0.41	0.097	0.013	0.79
2	10	0.38	13800	32	0.07	4.59	1.5	0.62	0.68	0.042	0.010	0.56
2	11	0.35	14976	34	0.06	2.20	2.7	0.65	0.73	0.028	0.000	0.49
2	12	0.00	14592	18	0.02	2.70	0.7	0.93	1.04	0.017	0.003	0.39
2	14	0.00	5712	23	0.06	3.75	1.6	1.01	1.18	0.062	0.000	0.40
2	15	0.32	12984	25	0.04	2.56	1.7	0.68	0.94	0.062	0.000	0.43
2	16	0.41	12360	23	0.05	2.47	2.2	0.73	0.85	0.070	0.000	0.36

2	17	0.40	12888	23	0.05	2.49	2.0	0.73	0.83	0.076	0.000	0.42
2	18	0.40	12696	24	0.06	2.54	2.2	1.15	1.27	0.055	0.035	0.36
2	19	0.48	15120	25	0.05	1.94	2.6	0.73	0.80	0.014	0.006	0.49
2	20	0.30	15120	22	0.05	1.87	2.4	0.63	0.67	0.038	0.000	0.50
2	21	0.35	14160	17	0.05	2.52	2.2	0.48	0.48	0.021	0.000	0.30
2	22	0.31	13224	17	0.05	2.81	1.8	0.54	0.59	0.021	0.000	0.24
2	23	0.25	14000	25	0.05	3.16	1.7	0.52	0.53	0.021	0.000	0.27
2	24	0.18	14448	32	0.05	2.47	2.2	0.47	0.47	0.180	0.000	0.25
2	25	0.35	14472	40	0.05	3.01	1.7	0.42	0.45	0.214	0.000	0.25
2	26	0.34	16560	40	0.06	3.23	1.8	0.36	0.38	0.218	0.000	0.25
2	27	0.40	13800	64	0.09	4.34	2.0	1.03	1.12	0.547	0.000	0.63
2	28	0.35	12192	39	0.07	4.24	1.7	0.54	0.58	0.400	0.000	0.43
2	29	0.28	10968	55	0.07	2.91	2.4	0.55	0.58	0.145	0.010	1.00
2	30	0.24	12600	62	0.08	2.98	2.8	0.72	0.74	0.228	0.096	0.69
2	31	0.32	14102	58	0.08	3.25	2.3	0.51	0.53	0.076	0.000	0.43
3	1	0.41	13224	56	0.03	4.12	0.8	1.13	1.13	0.000	0.000	0.30
3	2	0.39	13224	60	0.03	3.53	0.7	0.91	0.91	0.000	0.000	0.30
3	3	0.35	10784	49	0.03	3.44	0.7	0.61	0.62	0.004	0.006	0.04
3	4	0.51	14256	52	0.03	3.70	0.9	0.58	0.58	0.023	0.010	0.05
3	5	0.58	13992	60	0.04	3.67	1.0	0.46	0.46	0.004	0.010	0.05
3	6	0.50	13656	47	0.05	5.82	0.9	3.83	3.84	0.005	0.007	0.22
3	7	0.36	13368	34	0.03	3.35	1.0	1.57	1.57	0.000	0.000	0.10
3	8	0.31	13680	32	0.01	2.85	0.4	0.35	0.41	0.002	0.000	0.30
3	9	0.30	14352	32	0.02	3.46	0.7	0.49	0.50	0.014	0.000	0.52
3	10	0.38	13800	32	0.03	2.93	1.0	0.63	0.65	0.000	0.000	0.06
3	11	0.35	14976	34	0.03	2.64	1.0	0.65	0.65	0.000	0.000	0.05
3	12	0.00	14592	18	0.00	2.87	0.0	0.85	0.87	0.000	0.000	0.03
3	14	0.00	5712	23	0.03	3.59	1.0	0.61	0.80	0.000	0.000	0.03
3	15	0.32	12984	25	0.03	2.48	1.1	0.67	0.84	0.000	0.000	0.04
3	16	0.41	12360	23	0.02	2.40	0.9	0.76	0.78	0.000	0.000	0.04
3	17	0.40	12888	23	0.02	2.48	0.8	0.74	0.77	0.000	0.000	0.02
3	18	0.40	12696	24	0.02	2.50	1.0	0.99	1.02	0.000	0.000	0.04

3	19	0.48	15120	25	0.02	2.22	1.0	0.79	0.81	0.000	0.000	0.10
3	20	0.30	15120	22	0.02	1.98	1.1	0.68	0.70	0.000	0.000	0.06
3	21	0.35	14160	17	0.02	2.62	0.8	0.53	0.53	0.000	0.000	0.07
3	22	0.31	13224	17	0.03	2.60	1.0	0.52	0.53	0.000	0.000	0.03
3	23	0.34	14000	30	0.02	2.99	0.8	0.49	0.50	0.000	0.000	0.06
3	25	0.35	14472	30	0.02	3.17	0.7	0.41	0.42	0.000	0.000	0.03
3	26	0.34	16560	30	0.03	2.99	0.8	0.33	0.35	0.000	0.000	0.06
3	27	0.40	13800	64	0.04	3.83	1.0	1.16	1.17	0.000	0.000	0.09
3	28	0.35	12192	39	0.03	3.69	0.8	0.48	0.50	0.000	0.000	0.18
3	29	0.28	10968	55	0.03	2.79	0.9	0.61	0.63	0.000	0.000	0.09
3	30	0.24	12600	62	0.02	2.69	0.9	0.59	0.61	0.000	0.000	0.07
3	31	0.32	14102	58	0.02	3.06	0.8	0.49	0.51	0.000	0.000	0.09
4	1	0.41	13224	56	0.03	4.14	0.8	1.31	1.36	0.000	0.000	0.05
4	2	0.39	13224	60	0.02	3.84	0.6	1.12	1.12	0.000	0.000	0.05
4	3	0.35	10784	49	0.03	3.29	0.8	0.65	0.67	0.000	0.007	0.04
4	4	0.51	14256	52	0.03	3.30	0.8	0.55	0.55	0.003	0.021	0.04
4	5	0.58	13992	60	0.03	3.93	0.9	0.53	0.53	0.000	0.010	0.04
4	6	0.50	13656	47	0.03	3.82	0.9	2.69	2.71	0.005	0.009	0.05
4	7	0.36	13368	34	0.03	3.21	1.0	1.55	1.58	0.000	0.000	0.09
4	8	0.31	13680	32	0.01	4.21	0.2	0.52	0.52	0.000	0.000	0.07
4	9	0.30	14352	32	0.02	3.06	0.8	0.50	0.00	0.000	0.000	0.63
4	10	0.38	13800	32	0.03	2.90	1.0	0.57	0.57	0.000	0.000	0.06
4	11	0.35	14976	34	0.03	3.01	0.9	0.73	0.75	0.000	0.000	0.04
4	12	0.00	14592	18	0.04	2.55	1.7	0.81	0.83	0.000	0.000	0.02
4	14	0.00	5712	23	0.04	3.15	1.1	0.40	0.48	0.000	0.000	0.03
4	15	0.32	12984	25	0.03	2.73	1.2	0.58	0.85	0.000	0.000	0.04
4	16	0.41	12360	23	0.03	2.27	1.2	0.75	0.77	0.000	0.000	0.03
4	17	0.40	12888	23	0.03	2.44	1.0	0.72	0.74	0.097	0.104	0.02
4	18	0.40	12696	24	0.02	2.29	1.0	0.96	0.99	0.000	0.000	0.03
4	19	0.48	15120	25	0.02	2.24	1.0	0.86	0.90	0.000	0.000	0.10
4	20	0.30	15120	22	0.02	2.06	1.0	0.73	0.75	0.000	0.000	0.06
4	21	0.35	14160	17	0.02	2.22	1.0	0.54	0.54	0.000	0.000	0.10

4	22	0.31	13224	17	0.03	2.65	1.1	0.50	0.51	0.000	0.000	0.15
4	23	0.25	14000	25	0.02	3.22	0.7	0.50	0.51	0.000	0.000	0.05
4	24	0.18	14448	32	0.02	2.46	0.9	0.45	0.46	0.000	0.000	0.05
4	25	0.35	14472	40	0.02	3.08	0.7	0.36	0.38	0.000	0.000	0.05
4	26	0.34	16560	40	0.05	3.13	1.7	0.34	0.35	0.000	0.000	0.44
4	27	0.40	13800	64	0.03	4.64	0.6	0.48	0.49	0.000	0.000	0.08
4	28	0.35	12192	39	0.04	3.78	0.9	0.54	0.55	0.000	0.000	0.26
4	29	0.28	10968	55	0.03	2.62	1.0	0.58	0.59	0.000	0.000	0.09
4	30	0.24	12600	62	0.03	2.56	1.2	0.59	0.61	0.000	0.000	0.10
4	31	0.32	14102	40	0.03	2.83	1.0	0.44	0.46	0.000	0.000	0.10
5	1	0.70	67056	21	0.09	4.35	2.0	1.17	1.19	0.720	0.732	0.20
5	2	0.95	50136	18	0.10	5.69	1.8	0.69	0.70	0.747	0.627	0.20
5	3	0.15	75312	22	0.13	4.33	3.0	0.32	0.34	0.349	0.455	0.22
5	4	0.15	78168	21	0.08	3.40	2.3	0.31	0.33	0.620	0.651	0.16
5	5	0.73	66192	19	0.09	3.51	2.5	0.41	0.43	1.018	0.516	0.12
5	6	0.24	65760	20	0.09	3.87	2.4	2.06	2.07	0.692	0.747	0.24
5	7	0.80	53520	30	0.22	5.15	4.2	2.75	2.84	1.328	1.251	0.55
5	8	0.54	56400	31	0.14	4.46	3.1	0.41	0.44	0.643	0.698	0.25
5	9	0.47	63072	30	0.14	3.34	4.2	0.00	0.00	0.747	0.750	0.27
5	10	0.27	60240	30	0.16	3.60	4.3	0.39	0.44	1.003	0.390	0.27
5	11	0.41	64080	26	0.13	4.40	3.1	0.54	0.57	0.408	0.078	0.19
5	12	0.17	57840	31	0.17	4.95	3.5	0.57	0.64	0.000	0.359	0.29
5	14	0.45	62880	30	0.15	4.48	3.3	0.49	0.60	0.235	0.095	0.19
5	15	0.42	60864	26	0.16	4.47	3.6	0.49	0.60	0.152	0.133	0.18
5	16	0.17	63096	30	0.13	4.23	3.2	0.54	0.59	0.100	0.100	0.18
5	17	0.10	60816	27	0.14	4.25	3.3	0.56	0.60	0.000	0.000	0.12
5	18	0.16	57456	26	0.15	3.92	3.8	0.68	0.77	0.692	0.358	0.33
5	19	0.09	59376	35	0.23	4.41	5.2	0.93	1.02	0.630	0.200	0.66
5	20	0.08	65160	35	0.32	4.29	7.4	0.64	0.76	1.024	0.629	0.97
5	21	0.08	56712	30	0.34	5.51	6.2	0.21	0.30	0.533	0.485	1.14
5	22	0.03	61028	32	0.30	5.66	5.2	0.32	0.36	0.657	0.542	0.70
5	23	0.20	63312	31	0.24	5.83	4.1	0.43	0.48	1.584	0.000	0.48

5	24	0.15	69408	29	0.21	4.72	4.4	0.25	0.27	1.418	0.000	0.38
5	25	0.13	59976	26	0.19	5.04	3.7	0.33	0.37	1.003	0.196	0.34
5	26	0.25	64464	25	0.16	4.72	3.3	0.61	0.63	1.245	0.245	0.27
5	27	0.15	60000	24	0.20	6.18	3.2	0.63	0.65	1.910	0.515	0.42
5	28	0.17	64464	30	0.16	5.66	2.8	0.54	0.58	1.000	0.520	0.24
5	29	0.05	65424	34	0.22	4.33	5.1	0.39	0.43	0.699	0.565	0.50
5	30	0.05	49584	28	0.19	4.42	4.3	0.36	0.37	0.671	0.424	0.30
5	31	0.08	53880	35	0.19	5.12	3.7	0.22	0.28	1.086	0.035	0.26
6	1	0.50	67056	21	0.03	3.27	0.8	0.99	1.00	0.066	0.000	0.20
6	2	0.95	50136	18	0.02	2.91	0.8	1.02	1.02	0.055	0.000	0.20
6	3	0.15	75312	22	0.03	2.60	1.1	0.33	0.33	0.051	0.009	0.14
6	4	0.15	78168	21	0.02	2.34	0.8	0.35	0.36	0.058	0.077	0.15
6	5	0.73	66192	19	0.03	2.14	1.2	0.38	0.39	0.064	0.006	0.19
6	6	0.24	65760	20	0.02	2.67	0.8	2.07	2.07	0.042	0.020	0.14
6	7	0.80	53520	30	0.04	3.24	1.3	2.15	2.21	0.067	0.000	0.10
6	7	0.80	53520	30	0.03	3.99	0.8	2.05	2.05	0.000	0.000	0.04
6	8	0.54	56400	31	0.01	2.79	0.4	0.48	0.50	0.050	0.000	0.05
6	9	0.47	63072	30	0.02	2.51	0.7	0.50	0.00	0.035	0.000	0.10
6	10	0.27	60240	30	0.03	2.79	1.1	0.53	0.58	0.004	0.000	0.10
6	11	0.41	64080	26	0.03	2.23	1.3	0.38	0.42	0.001	0.005	0.08
6	12	0.17	57840	31	0.04	2.81	1.5	0.55	0.62	0.010	0.009	0.19
6	14	0.45	62880	30	0.04	2.83	1.3	0.48	0.57	0.000	0.000	0.22
6	15	0.42	60864	26	0.03	2.70	1.1	0.33	0.57	0.000	0.000	0.17
6	16	0.17	63096	30	0.03	2.49	1.1	0.57	0.62	0.000	0.000	0.09
6	17	0.10	60816	27	0.03	2.58	1.2	0.55	0.60	0.000	0.000	0.27
6	18	0.16	57456	26	0.03	2.65	1.2	0.73	0.80	0.007	0.025	0.12
6	19	0.09	59376	35	0.04	2.51	1.6	0.92	1.00	0.007	0.006	0.12
6	20	0.08	65160	35	0.04	2.70	1.5	0.83	0.89	0.066	0.000	0.12
6	21	0.08	56712	30	0.04	2.37	1.7	0.43	0.46	0.021	0.000	0.12
6	22	0.03	61028	32	0.05	3.34	1.6	0.50	0.53	0.048	0.000	0.12
6	23	0.20	63312	31	0.04	3.45	1.1	0.47	0.48	0.048	0.000	0.09
6	24	0.15	69408	29	0.04	2.91	1.4	0.46	0.47	0.138	0.000	0.09

6	25	0.13	59976	26	0.04	3.21	1.2	0.40	0.42	0.131	0.000	0.09
6	26	0.25	64464	25	0.04	3.69	1.1	0.59	0.61	0.246	0.000	0.10
6	27	0.15	60000	24	0.04	4.30	0.9	0.64	0.64	0.291	0.000	0.18
6	28	0.17	64464	30	0.04	3.54	1.1	0.55	0.55	0.100	0.000	0.10
6	29	0.05	65424	34	0.06	2.61	2.3	0.42	0.43	0.097	0.000	0.52
6	30	0.05	49584	28	0.05	2.75	1.8	0.42	0.43	0.125	0.000	0.19
6	31	0.08	53880	35	0.04	2.75	1.6	0.34	0.39	0.208	0.000	0.10
7	1	0.50	67056	21	0.02	3.70	0.4	0.99	1.01	0.000	0.000	0.10
7	2	0.95	50136	18	0.01	2.85	0.5	0.76	0.76	0.000	0.000	0.10
7	3	0.15	75312	22	0.01	3.07	0.4	0.34	0.34	0.002	0.007	0.06
7	4	0.15	78168	21	0.01	2.88	0.4	0.38	0.38	0.006	0.005	0.06
7	5	0.73	66192	19	0.01	2.53	0.6	0.37	0.37	0.006	0.007	0.05
7	6	0.24	65760	20	0.01	2.97	0.5	2.18	2.19	0.004	0.012	0.05
7	7	0.80	53520	30	0.02	6.37	0.3	2.40	2.40	0.000	0.000	0.04
7	8	0.54	56400	31	0.00	2.73	0.0	0.42	0.43	0.002	0.000	0.04
7	9	0.47	63072	30	0.00	4.41	0.1	0.68	0.74	0.004	0.000	0.03
7	10	0.27	60240	30	0.02	2.56	0.7	0.46	0.47	0.000	0.000	0.03
7	11	0.41	64080	26	0.02	2.80	0.7	0.24	0.25	0.000	0.000	0.03
7	12	0.17	57840	31	0.01	3.07	0.4	0.58	0.60	0.000	0.000	0.04
7	14	0.45	62880	30	0.02	2.97	0.7	0.42	0.52	0.000	0.000	0.04
7	15	0.42	60864	26	0.02	3.32	0.7	0.53	0.62	0.000	0.000	0.05
7	16	0.17	63096	30	0.02	2.37	0.8	0.56	0.57	0.000	0.000	0.04
7	17	0.10	60816	27	0.02	2.58	0.8	0.55	0.56	0.000	0.000	0.03
7	18	0.16	57456	26	0.02	2.34	0.9	0.66	0.67	0.000	0.000	0.03
7	19	0.09	59376	35	0.02	2.30	1.0	0.93	0.95	0.000	0.000	0.03
7	20	0.08	65160	35	0.02	2.27	1.0	0.86	0.89	0.000	0.000	0.04
7	21	0.08	56712	30	0.02	2.44	0.9	0.45	0.45	0.000	0.000	0.05
7	22	0.03	61028	32	0.02	2.89	0.8	0.25	0.25	0.000	0.000	0.03
7	23	0.20	63312	31	0.02	3.37	0.7	0.40	0.40	0.000	0.000	0.03
7	24	0.15	69408	29	0.02	3.20	0.7	0.28	0.28	0.000	0.000	0.05
7	25	0.13	59976	26	0.02	2.87	0.7	0.41	0.42	0.000	0.000	0.04
7	26	0.25	64464	25	0.02	3.23	0.7	0.60	0.60	0.000	0.000	0.06

7	27	0.15	60000	24	0.02	3.23	0.7	0.57	0.58	0.000	0.000	0.07
7	28	0.17	64464	30	0.02	4.06	0.5	0.52	0.53	0.000	0.000	0.05
7	29	0.05	65424	34	0.02	2.64	0.8	0.45	0.46	0.000	0.000	0.06
7	30	0.05	49584	28	0.02	2.65	0.8	0.42	0.43	0.000	0.000	0.07
7	31	0.08	53880	35	0.02	2.52	0.8	0.41	0.42	0.000	0.000	0.05
8	1	0.50	67056	21	0.02	3.15	0.6	1.08	1.08	0.000	0.000	0.05
8	2	0.95	50136	18	0.01	2.83	0.5	0.74	0.81	0.000	0.000	0.05
8	3	0.15	75312	22	0.02	2.89	0.7	0.33	0.34	0.000	0.009	0.05
8	4	0.15	78168	21	0.02	2.21	0.7	0.12	0.12	0.004	0.007	0.04
8	5	0.73	66192	19	0.02	2.08	0.9	0.25	0.25	0.007	0.009	0.05
8	6	0.24	65760	20	0.02	2.31	0.7	1.30	1.30	0.005	0.010	0.05
8	8	0.54	56400	31	0.01	2.27	0.5	0.16	0.17	0.000	0.000	0.03
8	9	0.47	63072	30	0.01	2.44	0.5	0.26	0.33	0.000	0.000	0.02
8	10	0.27	60241	30	0.03	2.32	1.1	0.41	0.42	0.000	0.000	0.02
8	11	0.41	64080	26	0.03	2.96	1.0	0.39	0.39	0.000	0.000	0.02
8	12	0.17	57840	31	0.00	2.76	0.0	0.57	0.58	0.000	0.000	0.03
8	14	0.45	62880	30	0.06	2.63	2.1	0.37	0.56	0.000	0.000	0.04
8	15	0.42	60864	26	0.03	2.99	0.8	0.54	0.56	0.000	0.000	0.04
8	16	0.17	63096	30	0.02	2.51	0.7	0.55	0.56	0.000	0.000	0.04
8	17	0.10	60816	27	0.02	2.58	0.8	0.55	0.56	0.000	0.000	0.03
8	18	0.16	57456	26	0.02	2.27	0.9	0.65	0.66	0.000	0.000	0.04
8	19	0.09	59376	35	0.03	2.34	1.1	0.85	0.88	0.000	0.000	0.06
8	20	0.08	65160	35	0.03	2.29	1.2	0.64	0.66	0.000	0.000	0.01
8	21	0.08	56712	30	0.02	2.69	0.8	0.26	0.26	0.000	0.000	0.04
8	22	0.03	61028	32	0.03	2.77	1.0	0.25	0.25	0.000	0.000	0.03
8	23	0.20	63312	31	0.02	3.79	0.6	0.35	0.35	0.000	0.000	0.04
8	25	0.13	59976	26	0.02	3.24	0.6	0.24	0.24	0.000	0.000	0.04
8	26	0.25	64464	25	0.02	3.96	0.5	0.54	0.54	0.000	0.000	0.04
8	27	0.15	60000	24	0.02	4.15	0.5	0.26	0.27	0.000	0.000	0.07
8	28	0.17	64464	30	0.02	3.20	0.6	0.44	0.44	0.000	0.000	0.05
8	29	0.05	65424	34	0.02	2.52	0.8	0.46	0.47	0.000	0.000	0.05
8	30	0.05	49584	28	0.02	2.52	0.7	0.41	0.42	0.000	0.000	0.07

8	31	0.08	53880	35	0.02	3.04	0.7	0.19	0.20	0.000	0.000	0.05
9	1	0.00	26836	0	0.20	5.06	4.0	0.48	0.50	0.526	0.771	0.06
9	2	0.00	26088	0	0.17	4.34	3.8	0.44	0.44	0.183	0.222	0.08
9	3	0.02	29520	0	0.28	6.62	4.2	0.14	0.18	0.637	0.764	0.14
9	4	0.00	26299	0	0.26	5.44	4.8	0.41	0.41	0.498	0.663	0.13
9	5	0.10	24000	0	0.17	4.03	4.3	0.13	0.14	0.370	0.278	0.07
9	6	0.19	25176	0	0.20	4.37	4.6	0.70	0.72	0.249	0.334	0.10
9	7	0.25	27120	0	0.19	4.67	4.1	1.54	1.54	0.304	0.201	0.10
9	8	0.23	18960	0	0.12	3.27	3.7	0.18	0.18	0.208	0.058	0.07
9	9	0.06	23064	0	0.13	3.19	4.2	0.24	0.25	0.346	0.101	0.08
9	10	0.00	25000	0	0.10	2.91	3.8	0.25	0.25	0.125	0.000	0.05
9	11	0.26	19560	0	0.10	2.97	3.8	0.26	0.27	0.104	0.000	0.05
9	12	0.39	27888	0	0.06	2.91	2.2	0.31	0.32	0.042	0.010	0.05
9	14	0.12	28800	0	0.15	3.03	5.0	0.00	0.30	0.194	0.000	0.05
9	15	0.39	25296	0	0.10	2.73	4.0	0.19	0.35	0.138	0.017	0.05
9	16	0.20	26208	0	0.09	2.41	3.9	0.33	0.34	0.050	0.017	0.04
9	17	0.18	25560	0	0.09	2.45	3.8	0.29	0.32	0.019	0.016	0.04
9	18	0.44	27432	0	0.10	2.75	4.1	0.39	0.42	0.055	0.003	0.07
9	19	0.06	30720	0	0.12	3.09	4.0	0.37	0.38	0.080	0.000	0.07
9	20	0.00	30192	0	0.16	3.80	4.2	0.35	0.36	0.145	0.023	0.14
9	21	0.00	30192	0	0.17	4.45	3.8	0.40	0.40	0.125	0.000	0.13
9	22	0.20	25776	0	0.16	4.84	3.4	0.39	0.39	0.101	0.000	0.10
9	23	0.00	32352	0	0.18	5.34	3.5	0.35	0.35	0.346	0.000	0.13
9	24	0.06	31488	0	0.18	4.45	4.0	0.25	0.25	0.574	0.000	0.13
9	25	0.14	26688	0	0.14	3.99	3.5	0.20	0.21	0.450	0.000	0.09
9	27	0.08	24096	0	0.27	7.15	3.8	0.25	0.26	1.003	0.000	0.10
9	28	0.08	24096	0	0.21	6.10	3.4	0.23	0.25	0.500	0.000	0.12
9	29	0.06	24095	0	0.21	4.34	4.8	0.13	0.15	0.353	0.000	0.13
9	30	0.04	25000	0	0.02	3.93	0.5	0.18	0.19	0.310	0.000	0.10
9	31	0.02	25000	0	0.25	4.85	5.2	0.13	0.14	1.072	0.000	0.15
10	1	0.00	26836	0	0.10	6.84	1.6	0.96	0.96	0.000	0.000	0.14
10	2	0.00	26088	0	0.09	4.92	1.9	0.59	0.59	0.000	0.000	0.14

10	3	0.02	29520	0	0.13	5.44	2.3	0.21	0.21	0.008	0.023	0.10
10	4	0.00	26299	0	0.15	7.52	2.0	0.03	0.07	0.008	0.033	0.14
10	5	0.10	24000	0	0.09	4.55	2.0	0.21	0.21	0.010	0.010	0.09
10	6	0.19	25176	0	0.09	3.38	2.8	1.70	1.72	0.002	0.016	0.12
10	7	0.25	27120	0	0.10	4.63	2.1	1.10	1.10	0.002	0.000	0.12
10	8	0.23	18960	0	0.06	4.35	1.4	0.34	0.34	0.000	0.000	0.08
10	9	0.06	23064	0	0.07	3.77	1.9	0.45	0.45	0.000	0.000	0.10
10	10	0.00	25000	0	0.08	4.10	2.0	0.40	0.40	0.000	0.000	0.06
10	11	0.26	19560	0	0.05	2.82	1.9	0.34	0.34	0.000	0.000	0.06
10	12	0.39	27888	0	0.02	3.53	0.7	0.10	0.36	0.000	0.000	0.06
10	14	0.12	28800	0	0.10	3.54	3.1	0.15	0.32	0.000	0.000	0.06
10	15	0.39	25296	0	0.06	3.43	1.7	0.36	0.45	0.000	0.000	0.05
10	16	0.20	26208	0	0.06	2.80	2.0	0.33	0.34	0.000	0.000	0.05
10	17	0.18	25560	0	0.06	2.64	2.1	0.35	0.36	0.000	0.000	0.05
10	18	0.44	27432	0	0.06	3.02	2.1	0.40	0.41	0.000	0.000	0.07
10	19	0.06	30720	0	0.07	3.06	2.2	0.37	0.38	0.000	0.000	0.07
10	20	0.00	30192	0	0.08	3.63	2.1	0.39	0.40	0.000	0.000	0.10
10	21	0.00	30192	0	0.09	4.76	1.8	0.40	0.41	0.000	0.000	0.14
10	22	0.20	25776	0	0.08	5.10	1.6	0.42	0.42	0.000	0.000	0.12
10	23	0.00	32352	0	0.09	5.67	1.6	0.41	0.42	0.000	0.000	0.13
10	24	0.06	31488	0	0.09	4.54	1.9	0.29	0.29	0.000	0.000	0.14
10	25	0.14	26688	0	0.07	4.62	1.4	0.23	0.24	0.000	0.000	0.10
10	26	0.00	26688	0	0.06	5.24	1.2	0.29	0.30	0.000	0.000	0.08
10	27	0.08	24096	0	0.07	5.18	1.3	0.30	0.30	0.000	0.000	0.10
10	28	0.08	24096	0	0.09	6.66	1.4	0.34	0.35	0.000	0.000	0.13
10	29	0.06	24095	0	0.09	4.76	1.9	0.26	0.27	0.000	0.000	0.13
10	30	0.04	25000	0	0.08	4.43	1.7	0.29	0.29	0.000	0.000	0.13
10	31	0.02	25000	0	0.13	5.73	2.3	0.34	0.34	0.000	0.000	0.15
11	1	0.00	26836	0	0.10	5.10	2.2	0.65	0.65	0.000	0.000	0.10
11	2	0.00	26088	0	0.10	4.36	2.2	0.53	0.53	0.000	0.000	0.10
11	3	0.02	29520	0	0.10	3.24	3.2	0.18	0.18	0.004	0.044	0.07
11	4	0.00	26299	0	0.11	4.27	2.9	0.16	0.21	0.008	0.067	0.08

11	5	0.10	24000	0	0.10	3.74	2.9	0.09	0.15	0.006	0.062	0.08
11	6	0.19	25176	0	0.10	3.34	3.0	1.03	1.05	0.016	0.028	0.10
11	7	0.25	27110	0	0.11	4.16	2.8	1.14	1.16	0.002	0.000	0.10
11	8	0.23	18960	0	0.08	3.25	2.3	0.23	0.23	0.000	0.000	0.09
11	9	0.06	23064	0	0.07	2.76	2.6	0.21	0.21	0.000	0.000	0.08
11	10	0.00	25000	0	0.10	3.27	3.0	0.25	0.25	0.000	0.000	0.06
11	11	0.26	19560	0	0.07	2.90	2.3	0.28	0.29	0.000	0.000	0.06
11	12	0.39	27888	0	0.03	3.40	0.9	0.36	0.37	0.000	0.000	0.06
11	14	0.11	28800	0	0.10	3.39	2.9	0.19	0.33	0.000	0.000	0.06
11	15	0.39	25296	0	0.05	3.14	1.6	0.28	0.38	0.000	0.000	0.05
11	16	0.20	26208	0	0.06	2.69	2.2	0.38	0.39	0.000	0.000	0.04
11	17	0.18	25560	0	0.06	2.61	2.3	0.34	0.35	0.000	0.000	0.04
11	18	0.44	27432	0	0.07	2.78	2.4	0.39	0.40	0.000	0.000	0.07
11	19	0.06	30720	0	0.07	2.47	2.7	0.39	0.40	0.000	0.000	0.06
11	20	0.00	30192	0	0.07	2.68	2.7	0.38	0.39	0.000	0.000	0.05
11	21	0.00	30192	0	0.10	3.64	2.6	0.38	0.39	0.000	0.000	0.10
11	22	0.20	25776	0	0.08	4.40	1.9	0.44	0.44	0.000	0.000	0.09
11	23	0.00	32352	0	0.09	4.57	1.9	0.38	0.38	0.000	0.000	0.10
11	24	0.06	31488	0	0.09	3.84	2.3	0.28	0.28	0.000	0.000	0.10
11	25	0.14	26688	0	0.09	4.64	1.9	0.26	0.27	0.000	0.000	0.09
11	26	0.00	26688	0	0.08	4.91	1.7	0.27	0.28	0.000	0.000	0.08
11	27	0.08	24096	0	0.08	4.27	1.8	0.31	0.31	0.000	0.000	0.08
11	28	0.08	24096	0	0.09	-	-9.3	0.20	0.20	0.000	0.000	0.08
11	29	0.06	24095	0	0.10	3.62	2.8	0.19	0.19	0.000	0.000	0.10
11	30	0.04	25000	0	0.10	3.66	2.8	0.19	0.19	0.000	0.000	0.10
11	31	0.02	25000	0	0.15	4.57	3.2	0.26	0.26	0.000	0.000	0.13

Point	Camp	AB	HB	Ca	FC	TC	Cu	Hard	Fe	Mg	Mn	Na
1	1	15000	7000	20	100	400	0.00	65	0.22	3.50	0.04	8.00
1	2	15000	7000	20	100	400	0.00	65	0.22	3.50	0.04	8.00
1	3	15000	7400	20	100	640	0.01	65	0.22	3.54	0.04	8.82
1	4	20000	10000	15	420	3100	0.01	52	1.01	3.10	0.08	5.21

1	5	15000	2500	21	47	920	0.01	68	0.23	3.78	0.04	8.21
1	6	20000	14000	10	600	8000	0.02	40	0.84	2.49	0.10	3.47
1	7	1800	1800	12	600	660	0.01	42	0.27	2.60	0.03	4.46
1	8	3200	620	12	130	1000	0.01	39	0.28	2.42	0.02	3.98
1	9	14000	1200	10	380	8200	0.01	34	0.49	2.19	0.05	4.05
1	10	5600	2100	15	120	2300	0.02	49	0.34	2.86	0.05	6.45
1	11	6500	1300	17	300	2300	0.01	56	0.59	3.05	0.15	6.64
1	12	13000	610	16	660	3200	0.01	53	0.23	2.91	0.02	5.10
1	14	3300	570	17	900	3500	0.01	55	0.20	2.98	0.02	8.24
1	15	3100	390	17	660	2200	0.01	55	0.18	3.03	0.02	8.75
1	16	4000	200	15	400	1500	0.01	48	0.16	2.64	0.01	10.30
1	17	4600	160	15	240	950	0.03	50	0.30	2.50	0.02	9.36
1	18	8900	1000	13	680	3000	0.01	44	0.43	2.37	0.04	12.80
1	19	360	120	9	2	73	0.22	31	0.79	1.72	0.07	14.40
1	20	3200	1200	7	240	6900	0.01	25	0.94	1.39	0.10	2.94
1	21	2200	310	6	280	1400	0.01	22	0.48	1.39	0.03	2.85
1	22	7500	730	8	720	3400	0.01	29	0.40	1.78	0.04	4.48
1	23	120	52	9	2	17	0.06	29	0.10	1.64	0.02	7.06
1	24	50	440	10	59	550	0.01	37	0.17	2.09	0.01	6.03
1	25	27	26	15	2	9	0.10	49	0.15	2.86	0.02	8.21
1	26	4000	800	10	500	1200	0.01	34	0.17	2.03	0.02	5.02
1	27	10000	36000	12	400	4000	0.02	40	0.71	2.03	0.14	5.16
1	28	26000	6000	9	220	5200	0.02	32	0.59	1.95	0.05	3.46
1	29	17000	1700	14	15	1000	0.01	48	0.31	2.81	0.03	6.42
1	30	21000	4500	20	220	17000	0.02	63	0.50	3.13	0.04	8.92
1	31	29000	1300	13	200	3300	0.01	45	0.45	2.63	0.04	4.96
2	1	5000	1000	17	50	50	0.00	50	0.30	3.00	0.04	6.00
2	2	5000	1000	17	10	50	0.00	50	0.30	3.00	0.04	6.00
2	3	770	440	20	5	22	0.00	65	0.01	3.56	0.01	8.77
2	4	1200	290	15	2	180	0.00	49	0.02	2.91	0.01	5.09
2	5	100	100	21	0	7	0.00	67	0.01	3.75	0.02	8.25
2	6	640	210	10	0	35	0.00	38	0.02	2.33	0.02	4.34

2	7	1	13	13	0	0	0.00	42	0.00	2.60	0.02	5.45
2	8	0	17	12	0	0	0.00	39	0.02	2.38	0.02	4.78
2	9	2	79	9	0	2	0.00	32	0.01	2.05	0.02	4.84
2	10	15	86	14	0	1	0.00	47	0.02	2.75	0.04	7.23
2	11	0	52	17	0	1	0.00	57	0.02	3.16	0.03	8.17
2	12	2000	90	16	1	5	0.00	51	0.02	2.84	0.01	5.60
2	14	6	49	17	3	6	0.00	55	0.02	3.02	0.02	9.32
2	15	2000	95	17	0	1	0.00	55	0.02	3.00	0.01	9.30
2	16	1000	50	14	1	1	0.00	46	0.01	2.56	0.01	10.50
2	17	65	27	15	2	3	0.00	49	0.02	2.40	0.01	10.20
2	18	28	49	13	2	5	0.00	42	0.02	2.26	0.02	13.10
2	19	4	53	9	0	0	0.00	30	0.02	1.69	0.02	6.98
2	20	700	66	7	0	0	0.00	22	0.02	1.21	0.02	3.85
2	21	15	14	6	0	6	0.00	21	0.01	1.31	0.01	3.70
2	22	23	46	9	1	1	0.00	29	0.01	1.75	0.02	5.64
2	23	1500	100	8	0	5	0.00	27	0.01	1.58	0.01	5.57
2	24	31	26	10	0	1	0.00	37	0.01	2.12	0.01	6.27
2	25	950	35	15	0	5	0.00	48	0.00	2.80	0.01	7.87
2	26	830	68	10	0	5	0.00	34	0.01	2.06	0.01	5.18
2	27	1500	300	13	2	160	0.00	40	0.01	2.01	0.01	5.40
2	28	300	150	9	0	9	0.00	31	0.02	1.83	0.02	4.46
2	29	210	170	14	0	22	0.00	47	0.05	2.77	0.02	6.40
2	30	1300	430	20	3	180	0.00	64	0.04	3.21	0.02	9.19
2	31	430	100	13	0	25	0.00	44	0.02	2.63	0.02	5.06
3	1	0	100	20	0	5	0.00	60	0.02	3.00	0.02	6.00
3	2	0	50	20	0	5	0.00	60	0.02	3.00	0.02	6.00
3	3	0	0	31	0	0	0.01	94	0.01	3.94	0.01	9.02
3	4	0	0	25	0	0	0.02	76	0.04	3.29	0.02	6.37
3	5	0	0	29	0	0	0.02	87	0.04	3.71	0.02	7.91
3	6	0	0	22	0	0	0.02	65	0.07	2.61	0.02	4.20
3	7	0	0	19	0	0	0.03	58	0.09	2.57	0.02	5.38
3	8	0	0	18	0	0	0.03	55	0.06	2.40	0.02	8.90

3	9	0	0	17	0	0	0.01	52	0.04	2.12	0.02	8.10
3	10	0	0	21	0	0	0.01	63	0.03	2.81	0.03	7.44
3	11	0	0	23	0	0	0.03	70	0.03	3.05	0.02	7.78
3	12	0	0	22	0	0	0.02	66	0.02	2.97	0.01	10.70
3	14	0	0	22	0	0	0.02	67	0.02	2.92	0.01	9.02
3	15	0	0	23	0	0	0.03	71	0.03	3.07	0.01	9.45
3	16	0	0	19	0	0	0.01	59	0.03	2.63	0.01	10.70
3	17	0	0	20	0	0	0.01	63	0.02	2.40	0.01	9.82
3	18	0	0	19	0	0	0.01	56	0.02	2.25	0.01	12.70
3	19	0	0	15	0	0	0.02	45	0.12	1.73	0.02	7.35
3	20	0	0	13	0	0	0.02	37	0.03	1.33	0.02	4.18
3	21	0	0	10	0	0	0.02	32	0.03	1.33	0.01	3.79
3	22	0	0	12	0	0	0.02	36	0.03	1.61	0.01	5.16
3	23	0	0	13	0	0	0.02	39	0.05	1.57	0.04	5.56
3	25	0	0	20	0	0	0.02	61	0.02	2.82	0.00	7.93
3	26	0	0	16	0	0	0.02	49	0.04	1.99	0.02	5.06
3	27	0	0	21	0	0	0.02	63	0.03	2.21	0.03	5.19
3	28	0	0	17	0	0	0.01	49	0.07	1.82	0.01	4.10
3	29	0	0	22	0	0	0.03	68	0.05	2.81	0.02	6.45
3	30	0	2	27	0	0	0.03	81	0.03	3.14	0.00	8.91
3	31	0	0	23	0	0	0.02	68	0.03	2.62	0.01	4.96
4	1	0	0	25	0	0	0.00	80	0.02	3.00	0.01	6.00
4	2	0	0	25	0	0	0.00	80	0.02	3.00	0.01	6.00
4	3	0	0	32	0	0	0.00	94	0.02	3.51	0.01	9.48
4	4	0	1	27	0	0	0.00	81	0.02	3.47	0.01	7.14
4	5	0	0	30	0	0	0.00	89	0.07	3.68	0.01	8.45
4	6	0	0	25	0	0	0.00	76	0.04	3.18	0.01	6.02
4	7	0	0	19	0	0	0.00	57	0.04	2.44	0.01	5.39
4	8	0	1	18	0	0	0.00	56	0.03	2.35	0.01	10.90
4	9	0	1	18	0	0	0.00	53	0.02	2.15	0.01	10.90
4	10	0	0	18	0	0	0.00	56	0.02	2.56	0.02	6.96
4	11	0	0	24	0	0	0.00	72	0.02	3.09	0.02	7.97

4	12	0	0	22	0	0	0.00	67	0.01	2.93	0.01	6.40
4	14	0	0	22	0	0	0.00	68	0.01	2.94	0.01	9.77
4	15	0	0	23	0	0	0.00	69	0.02	2.93	0.01	9.43
4	16	0	0	19	0	0	0.00	59	0.02	2.56	0.00	10.10
4	17	0	0	21	0	0	0.00	64	0.02	2.50	0.00	10.20
4	18	0	0	20	0	0	0.00	60	0.02	2.47	0.01	13.80
4	19	0	0	16	0	0	0.00	47	0.03	1.80	0.02	8.05
4	20	0	0	14	0	0	0.00	40	0.03	1.46	0.02	5.42
4	21	0	0	10	0	0	0.00	32	0.03	1.24	0.01	4.10
4	22	0	0	12	0	0	0.00	36	0.22	1.43	0.02	5.12
4	23	0	0	13	0	0	0.00	39	0.04	1.52	0.01	5.77
4	24	0	0	15	0	0	0.00	45	0.02	1.89	0.00	6.93
4	25	0	0	21	0	0	0.00	63	0.02	2.84	0.00	7.89
4	26	0	0	17	0	0	0.00	53	0.85	2.10	0.18	5.45
4	27	0	0	18	0	0	0.00	54	0.02	2.13	0.00	5.10
4	28	2	0	17	0	0	0.00	51	0.06	1.75	0.00	4.02
4	29	0	0	21	0	0	0.00	63	0.05	2.47	0.00	6.10
4	30	0	0	28	0	0	0.00	81	0.03	2.98	0.00	8.73
4	31	0	0	22	0	0	0.00	65	0.05	2.51	0.00	4.74
5	1	3300	3300	24	15	180	0.00	70	0.10	3.00	0.00	7.00
5	2	6900	490	24	39	500	0.00	70	0.10	3.00	0.00	7.00
5	3	10000	2800	25	100	1900	0.02	86	0.23	5.96	0.02	10.00
5	4	10000	1900	28	90	3100	0.02	100	0.16	7.05	0.01	10.50
5	5	7200	1700	28	42	1400	0.02	98	0.13	6.88	0.01	10.00
5	6	19000	2100	29	140	5000	0.02	102	0.23	7.35	0.02	10.70
5	7	19000	5000	21	300	6200	0.02	76	0.62	5.25	0.03	8.83
5	8	18000	1400	23	230	8000	0.01	80	0.32	5.42	0.01	9.22
5	9	26000	1900	24	60	13000	0.01	85	0.41	5.78	0.03	10.60
5	10	38000	1900	26	480	17000	0.02	92	0.36	6.60	0.02	10.30
5	11	3100	1300	25	86	1000	0.01	89	0.27	6.19	0.01	10.40
5	12	2800	350	22	120	520	0.01	77	0.35	5.14	0.01	10.80
5	14	2700	700	24	340	800	0.01	85	0.22	5.72	0.01	10.60

5	15	550	300	22	130	490	0.02	75	0.23	5.07	0.01	10.00
5	16	1000	350	24	100	600	0.01	81	0.22	5.22	0.01	10.60
5	17	1000	190	58	330	1500	0.01	79	0.18	5.41	0.01	10.20
5	18	8100	2100	25	160	2100	0.01	87	0.38	5.65	0.02	13.10
5	19	2700	810	22	100	3000	0.01	73	0.69	4.26	0.05	12.70
5	20	5500	1500	19	240	2300	0.00	64	1.14	3.63	0.08	9.90
5	21	1500	860	9	78	1300	0.03	32	0.84	2.02	0.05	4.19
5	22	2100	990	10	78	1000	0.02	38	0.71	2.41	0.04	5.29
5	23	9000	660	15	86	1800	0.01	52	0.57	3.09	0.04	7.17
5	24	7100	330	16	52	1000	0.02	54	0.40	3.32	0.02	7.04
5	25	6600	350	18	18	2000	0.01	62	0.40	3.93	0.02	8.10
5	26	14000	620	24	140	3400	0.02	82	0.28	5.13	0.02	10.40
5	27	39000	2700	22	250	5600	0.02	74	0.35	4.74	0.02	10.80
5	28	9200	410	23	50	1800	0.02	79	0.30	5.19	0.02	9.64
5	29	15000	780	21	120	2200	0.12	73	0.52	4.98	0.03	9.33
5	30	6600	2200	21	0	6200	0.03	73	0.32	4.63	0.01	10.00
5	31	17000	1200	22	60	2600	0.02	77	0.29	5.42	0.01	9.32
6	1	100	1000	24	0	0	0.00	80	0.10	6.00	0.01	10.00
6	2	100	1000	24	0	0	0.00	80	0.10	6.00	0.01	10.00
6	3	67	910	24	0	4	0.00	86	0.01	6.10	0.01	10.50
6	4	68	1200	29	0	5	0.00	100	0.01	7.01	0.00	10.50
6	5	59	770	28	0	2	0.00	99	0.01	6.98	0.00	10.00
6	6	75	310	29	0	4	0.00	102	0.01	7.31	0.00	10.70
6	7	26	65	21	1	3	0.00	75	0.01	5.13	0.00	9.10
6	7	0	9	29	0	0	0.00	96	0.19	5.73	0.01	9.70
6	8	14	230	25	0	0	0.00	88	0.00	6.21	0.00	10.50
6	9	21	130	23	0	2	0.00	81	0.00	5.67	0.01	10.60
6	10	14	140	27	0	2	0.00	93	0.01	6.35	0.01	13.10
6	11	4	80	27	0	0	0.00	95	0.01	6.72	0.01	12.10
6	12	3	100	23	0	0	0.00	79	0.02	5.23	0.00	12.00
6	14	0	100	25	0	0	0.00	86	0.02	5.85	0.00	10.80
6	15	5	100	22	0	0	0.00	77	0.02	5.24	0.01	10.20

6	16	2	140	26	0	1	0.00	87	0.01	5.54	0.01	10.30
6	17	0	120	0	0	0	0.00	82	0.02	5.58	0.00	10.50
6	18	0	77	26	0	0	0.00	87	0.01	5.67	0.01	12.90
6	19	30	100	20	0	0	0.00	60	0.01	4.00	0.01	7.00
6	20	30	100	20	0	0	0.00	60	0.01	4.00	0.01	7.00
6	21	30	100	20	0	0	0.00	60	0.01	4.00	0.01	7.00
6	22	31	130	15	0	1	0.00	52	0.01	3.37	0.01	6.88
6	23	74	180	14	0	4	0.00	47	0.01	2.55	0.03	7.98
6	24	34	290	19	0	0	0.00	63	0.00	3.95	0.01	8.26
6	25	31	280	20	0	10	0.00	68	0.00	4.35	0.01	8.62
6	26	170	240	22	0	33	0.00	73	0.01	4.54	0.00	9.45
6	27	330	800	23	1	90	0.00	77	0.00	5.09	0.00	9.85
6	28	63	480	21	1	17	0.00	72	0.01	4.76	0.01	8.98
6	29	250	530	17	1	51	0.00	60	0.05	3.90	0.01	7.99
6	30	200	610	21	0	80	0.00	72	0.01	4.65	0.00	9.28
6	31	180	810	21	1	26	0.00	73	0.00	5.10	0.00	9.06
7	1	200	100	25	0	0	0.00	85	0.01	6.00	0.00	10.00
7	2	200	100	25	0	0	0.00	85	0.01	6.00	0.00	10.00
7	3	1	10	29	0	0	0.02	98	0.02	6.28	0.00	10.40
7	4	200	23	31	0	0	0.02	105	0.01	6.72	0.00	10.30
7	5	12	17	30	0	0	0.02	105	0.01	6.94	0.00	10.60
7	6	52	39	30	0	0	0.02	101	0.01	6.56	0.00	10.70
7	7	10	4	30	0	0	0.02	99	0.01	5.97	0.00	10.10
7	8	0	26	30	0	0	0.02	98	0.02	5.98	0.01	10.30
7	9	2	3	29	0	0	0.03	96	0.00	6.05	0.00	10.50
7	10	5	20	30	0	0	0.02	101	0.02	6.27	0.01	12.00
7	11	10	100	32	0	0	0.02	107	0.03	6.57	0.01	13.20
7	12	28	3	29	0	1	0.01	94	0.03	5.45	0.00	10.70
7	14	200	200	27	0	0	0.01	90	0.01	5.21	0.00	10.60
7	15	200	85	30	0	0	0.01	97	0.03	5.31	0.01	10.00
7	16	16	1	29	0	0	0.02	95	0.03	5.39	0.01	10.00
7	17	0	0	30	0	0	0.01	98	0.03	5.76	0.00	10.40

7	18	0	0	29	0	0	0.01	94	0.02	5.37	0.01	13.30
7	19	0	1	28	0	0	0.01	89	0.02	4.61	0.01	12.70
7	20	0	0	25	0	0	0.01	78	0.04	3.97	0.03	10.90
7	21	0	0	15	0	0	0.01	44	0.03	1.86	0.01	4.50
7	22	0	0	17	0	0	0.01	53	0.03	2.48	0.01	5.50
7	23	0	0	21	0	0	0.02	66	0.02	3.04	0.00	8.49
7	24	0	1	21	0	0	0.01	67	0.03	3.36	0.00	7.48
7	25	0	0	26	0	0	0.02	83	0.02	4.56	0.00	9.05
7	26	0	0	29	0	0	0.02	92	0.08	4.94	0.01	10.40
7	27	0	0	26	0	0	0.02	86	0.01	5.04	0.02	9.91
7	28	0	0	25	0	0	0.02	81	0.03	4.42	0.00	8.80
7	29	0	0	24	0	0	0.02	77	0.03	4.06	0.01	8.47
7	30	0	0	28	0	0	0.02	90	0.04	4.98	0.01	9.68
7	31	0	1	25	1	0	0.02	85	0.02	4.43	0.00	8.18
8	1	0	0	26	0	0	0.00	85	0.01	5.00	0.00	9.00
8	2	0	27	26	0	0	0.00	85	0.01	5.00	0.00	9.00
8	3	0	2	28	0	0	0.00	95	0.01	6.04	0.00	10.70
8	4	0	17	31	0	0	0.00	106	0.08	6.87	0.00	10.40
8	5	0	10	31	0	0	0.00	107	0.09	6.92	0.00	10.90
8	6	0	48	31	0	0	0.00	106	0.06	6.95	0.00	10.20
8	8	0	10	28	0	0	0.00	92	0.17	5.55	0.00	9.56
8	9	0	10	29	0	0	0.00	98	0.16	6.20	0.01	10.90
8	10	0	10	31	0	0	0.00	105	0.16	6.50	0.01	12.00
8	11	0	9	32	0	0	0.00	108	0.19	6.60	0.01	13.30
8	12	0	1	28	0	0	0.00	92	0.13	5.34	0.00	10.30
8	14	0	0	28	0	0	0.00	93	0.10	5.35	0.00	10.80
8	15	0	1	30	0	0	0.00	98	0.02	5.35	0.01	10.10
8	16	0	0	28	0	0	0.00	92	0.01	5.23	0.00	10.50
8	17	0	0	29	0	0	0.00	95	0.02	5.68	0.00	10.10
8	18	0	0	30	0	0	0.00	96	0.05	5.47	0.01	13.40
8	19	0	0	27	0	0	0.00	87	0.06	4.55	0.02	12.70
8	20	0	0	26	0	0	0.00	82	0.09	4.08	0.02	10.30

8	21	0	0	15	0	0	0.00	45	0.05	1.90	0.01	4.58
8	22	0	0	18	0	0	0.00	54	0.12	2.45	0.01	5.86
8	23	0	0	23	0	0	0.00	70	0.05	3.22	0.00	8.88
8	25	0	0	25	0	0	0.01	80	0.01	4.38	0.00	8.88
8	26	0	0	28	0	0	0.01	88	0.02	4.74	0.00	9.97
8	27	0	0	26	0	0	0.00	85	0.01	5.01	0.01	9.68
8	28	0	0	25	0	0	0.00	80	0.01	4.31	0.00	8.68
8	29	0	0	24	0	0	0.01	78	0.01	4.16	0.00	8.44
8	30	0	2	28	0	0	0.01	90	0.01	5.03	0.01	9.64
8	31	0	0	25	0	0	0.00	80	0.02	4.37	0.00	8.10
9	1	2900	250	5	15	1300	0.00	50	0.20	2.00	0.00	5.00
9	2	5700	270	3	21	1600	0.00	12	0.42	0.75	0.01	2.93
9	3	3100	860	5	13	400	0.00	17	0.95	0.72	0.04	2.52
9	4	16000	2200	5	7	9400	0.00	15	0.60	0.68	0.04	2.15
9	5	440	1000	6	2	200	0.00	20	0.43	0.88	0.03	2.65
9	6	600	680	5	5	200	0.00	17	0.48	0.75	0.02	2.64
9	7	740	330	5	4	55	0.00	17	0.43	0.77	0.03	2.58
9	8	340	280	6	1	91	0.00	18	0.38	0.82	0.04	2.72
9	9	510	100	4	3	150	0.00	15	0.29	0.72	0.01	2.65
9	10	180	79	5	1	14	0.00	17	0.23	0.83	0.01	2.84
9	11	160	39	6	0	130	0.00	18	0.29	0.84	0.02	2.93
9	12	150	41	5	1	100	0.00	16	0.21	0.78	0.01	3.23
9	14	180	56	5	2	68	0.00	16	0.21	0.80	0.01	3.06
9	15	200	17	5	4	100	0.00	16	0.24	0.80	0.01	3.47
9	16	120	10	5	5	86	0.00	16	0.24	0.80	0.01	2.94
9	17	91	9	6	59	13	0.00	22	0.26	0.80	0.00	3.00
9	18	250	14	5	5	77	0.00	17	0.30	0.80	0.01	4.27
9	19	220	24	5	7	55	0.00	17	0.26	0.76	0.01	4.78
9	20	1000	43	4	16	130	0.00	14	0.28	0.65	0.02	3.88
9	21	540	50	5	4	52	0.00	15	0.22	0.64	0.02	2.94
9	22	160	26	5	5	31	0.00	15	0.19	0.67	0.02	2.92
9	23	220	17	4	3	27	0.00	12	0.18	0.53	0.02	2.24

9	24	100	21	4	10	120	0.00	12	0.18	0.49	0.01	2.23
9	25	660	25	6	3	92	0.00	17	0.22	0.74	0.02	2.52
9	27	3300	340	5	51	900	0.00	-1	0.25	0.70	0.02	2.40
9	28	750	61	5	1	160	0.00	16	0.28	0.68	0.02	2.29
9	29	3300	180	5	6	220	0.00	17	0.32	0.69	0.02	2.69
9	30	3400	160	6	5	240	0.00	19	0.32	0.74	0.02	2.90
9	31	9500	200	6	15	1200	0.00	18	0.53	0.74	0.03	2.65
10	1	0	10	7	0	5	0.00	25	0.58	0.80	0.04	3.00
10	2	0	5	7	0	5	0.00	25	0.58	0.80	0.04	3.00
10	3	0	0	10	0	0	0.05	30	0.58	0.83	0.04	3.98
10	4	0	0	9	0	0	0.04	28	0.66	0.76	0.04	3.72
10	5	0	0	10	0	0	0.03	30	0.50	0.89	0.04	3.83
10	6	0	0	9	0	0	0.04	28	0.53	0.81	0.04	3.70
10	7	0	0	10	0	0	0.02	30	0.57	0.84	0.04	3.60
10	8	0	0	9	0	0	0.02	27	0.52	0.85	0.04	3.49
10	9	0	1	9	0	0	0.02	27	0.42	0.82	0.03	3.59
10	10	0	0	9	0	0	0.02	26	0.32	0.86	0.02	3.95
10	11	0	0	9	0	0	0.01	28	0.33	0.90	0.02	3.80
10	12	0	0	8	0	0	0.01	24	0.25	0.80	0.01	3.97
10	14	0	0	8	0	0	0.01	23	0.23	0.82	0.01	3.80
10	15	0	0	8	0	0	0.01	23	0.24	0.82	0.01	3.81
10	16	0	0	8	0	0	0.01	23	0.25	0.81	0.01	3.70
10	17	0	0	9	0	0	0.01	26	0.27	0.95	0.01	4.50
10	18	0	0	8	0	0	0.01	23	0.31	0.79	0.01	5.02
10	19	0	1	8	0	0	0.01	24	0.25	0.77	0.01	5.24
10	20	0	2	8	0	0	0.01	22	0.28	0.71	0.02	5.33
10	21	0	1	8	0	0	0.02	22	0.26	0.62	0.02	3.94
10	22	0	0	8	0	0	0.02	24	0.21	0.68	0.02	4.14
10	23	0	0	8	0	0	0.02	22	0.19	0.56	0.02	3.82
10	24	0	0	7	0	0	0.03	20	0.18	0.52	0.02	3.74
10	25	0	0	8	0	0	0.04	23	0.20	0.66	0.01	3.40
10	26	0	0	9	0	0	0.04	27	0.20	0.73	0.01	3.79

10	27	0	0	10	0	0	0.05	27	0.25	0.77	0.01	3.86
10	28	0	0	9	0	0	0.05	26	0.30	0.69	0.03	3.43
10	29	0	1	10	0	0	0.05	31	0.33	0.76	0.02	4.25
10	30	0	0	10	0	0	0.08	31	0.36	0.76	0.02	4.16
10	31	0	0	10	0	0	0.06	30	0.58	0.77	0.03	4.49
11	1	0	34	10	0	0	0.06	30	0.55	0.78	0.02	4.60
11	2	0	50	10	0	-1	0.06	30	0.55	0.78	0.02	4.60
11	3	4	110	10	0	80	0.06	31	0.53	0.79	0.02	4.82
11	4	2	24	9	0	0	0.06	26	0.51	0.69	0.02	4.45
11	5	0	200	10	0	0	0.07	29	0.49	0.75	0.01	4.19
11	6	0	89	10	0	1	0.06	29	0.56	0.78	0.02	4.33
11	7	0	5	10	0	0	0.05	29	0.81	0.77	0.03	4.40
11	8	0	0	9	0	0	0.07	28	0.60	0.78	0.02	4.54
11	9	0	0	9	0	0	0.06	27	0.58	0.78	0.02	4.40
11	10	0	0	7	0	0	0.05	22	0.51	0.65	0.01	5.19
11	11	0	0	9	0	0	0.06	27	0.43	0.83	0.02	4.58
11	12	0	0	9	0	0	0.02	26	0.37	0.79	0.01	4.86
11	14	0	0	8	0	0	0.03	25	0.38	0.80	0.01	4.62
11	15	0	0	8	0	0	0.03	24	0.35	0.79	0.01	4.46
11	16	0	0	7	0	0	0.03	22	0.33	0.74	0.01	4.22
11	17	0	0	8	0	0	0.03	26	0.35	0.90	0.01	5.45
11	18	0	0	8	0	0	0.03	24	0.44	0.80	0.01	5.74
11	19	0	0	8	0	0	0.04	25	0.42	0.79	0.01	5.89
11	20	0	0	8	0	0	0.03	24	0.42	0.77	0.01	6.07
11	21	0	0	7	0	0	0.04	22	0.49	0.65	0.02	4.98
11	22	0	0	8	0	0	0.06	22	0.33	0.63	0.01	4.79
11	23	0	0	8	0	0	0.05	22	0.31	0.56	0.02	4.19
11	24	0	0	7	0	0	0.06	21	0.29	0.51	0.01	4.53
11	25	7	0	8	0	0	0.10	22	0.36	0.60	0.01	4.25
11	26	0	0	8	0	0	0.08	22	0.24	0.56	0.01	5.01
11	27	0	1	9	0	0	0.09	25	0.42	0.67	0.01	4.44
11	28	0	0	9	0	0	0.11	27	0.46	0.69	0.01	4.44

11	29	0	0	10	0	0	0.10	30	0.45	0.71	0.01	5.11
11	30	0	2	9	0	0	0.10	27	0.37	0.54	0.01	5.09
11	31	0	3	10	0	0	0.15	29	0.79	0.67	0.01	5.92

Point	Camp	K	Turb	Zn	Alk	SS	Cl	NO3	SO4	Geos	2-MIB	rain
1	1	2.50	2.6	0.00	63.6	0.01	3.56	0.00	1.56	7.34	0.00	2.8
1	2	2.50	2.1	0.00	60.0	0.00	12.81	0.44	10.71	7.50	7.17	4.4
1	3	2.49	4.9	0.01	52.0	0.00	10.45	0.05	10.12	6.42	6.66	19.0
1	4	2.58	23.4	0.01	36.0	0.04	6.90	0.00	7.89	7.73	4.83	23.7
1	5	1.85	2.5	0.00	56.0	0.00	10.26	0.00	10.01	13.74	10.88	1.2
1	6	1.85	24.2	0.01	26.0	0.03	4.55	0.00	6.22	6.99	6.17	42.1
1	7	1.01	3.2	0.00	31.0	0.00	5.48	0.05	7.05	3.28	2.26	1.0
1	8	0.95	2.6	0.00	30.0	0.00	3.83	0.00	5.25	1.46	4.78	1.0
1	9	1.08	8.6	0.00	25.0	0.01	2.64	0.00	3.20	1.98	4.45	14.8
1	10	1.23	3.6	0.00	42.0	0.00	8.25	0.00	8.30	3.15	0.00	24.2
1	11	1.25	10.0	0.00	45.0	0.03	4.62	0.00	5.56	2.00	0.00	-1.0
1	12	1.30	2.3	0.00	40.0	0.00	10.79	0.35	7.04	1.26	0.00	33.4
1	14	1.14	2.0	0.00	42.0	0.00	10.13	5.01	9.36	1.64	7.10	21.0
1	15	1.22	1.4	0.00	46.0	0.00	12.92	2.30	10.32	0.00	3.57	32.4
1	16	1.16	1.5	0.00	40.0	0.00	15.15	0.39	7.26	0.00	12.90	50.8
1	17	1.01	1.5	0.00	37.0	0.00	12.05	0.33	7.24	0.00	13.36	7.6
1	18	1.30	5.7	0.00	35.0	0.00	18.80	0.52	7.17	3.17	0.00	12.0
1	19	1.22	8.0	0.02	10.0	0.10	9.34	0.48	100.10	2.89	0.00	16.0
1	20	1.02	35.3	0.01	18.0	0.08	3.23	0.19	3.40	4.30	0.00	0.0
1	21	0.67	10.0	0.00	20.0	0.02	2.51	0.00	2.90	1.90	0.00	21.2
1	22	0.80	8.5	0.00	20.0	0.01	4.88	0.16	3.91	0.00	0.00	6.0
1	23	0.60	8.1	0.01	5.0	0.02	4.61	0.15	43.60	0.00	0.00	5.5
1	24	0.71	2.3	0.00	30.0	0.00	7.00	0.15	5.41	1.13	0.00	7.7
1	25	1.02	2.1	0.02	6.0	0.04	3.25	0.10	3.08	4.96	2.41	20.0
1	26	0.72	2.6	0.00	29.0	0.00	5.60	0.23	4.54	7.04	5.58	13.8

1	27	1.81	10.0	0.01	30.0	0.08	8.02	0.13	2.10	5.21	8.89	63.0
1	28	0.88	6.7	0.00	25.0	0.01	7.55	0.10	2.06	2.14	1.53	30.0
1	29	1.00	2.2	0.00	40.0	0.01	7.28	0.20	6.47	4.61	0.00	30.0
1	30	1.54	3.4	0.00	50.0	0.01	10.52	0.29	8.71	9.58	5.44	37.3
1	31	0.90	3.7	0.00	40.0	0.01	5.68	0.20	5.17	3.13	0.00	37.3
2	1	1.00	0.7	0.00	79.5	0.01	4.68	0.00	1.54	1.29	0.00	2.8
2	2	1.00	0.5	0.00	60.0	0.00	12.47	0.09	38.13	8.41	5.74	4.4
2	3	2.45	0.9	0.00	32.0	0.00	10.56	0.09	33.97	7.21	7.17	19.0
2	4	2.10	1.0	0.00	20.0	0.00	6.97	0.06	34.52	9.63	10.71	23.7
2	5	1.81	0.8	0.00	29.0	0.00	10.36	0.00	41.08	10.75	12.20	1.2
2	6	1.56	1.6	0.00	7.0	0.00	4.43	0.05	35.13	6.45	7.16	42.1
2	7	1.01	1.2	0.00	17.0	0.00	5.58	0.06	29.62	3.20	2.22	1.0
2	8	0.91	0.6	0.00	12.0	0.00	4.01	0.05	25.28	1.58	8.40	1.0
2	9	0.91	2.7	0.00	5.0	0.00	3.47	0.00	22.40	0.00	8.94	14.8
2	10	1.14	1.4	0.00	18.0	0.01	8.39	0.00	31.34	0.00	0.00	24.2
2	11	1.26	0.9	0.00	27.0	0.00	7.79	0.00	27.08	0.00	0.00	-1.0
2	12	1.25	0.7	0.00	30.0	0.03	12.12	0.35	18.17	1.69	0.00	33.4
2	14	1.15	0.7	0.00	30.0	0.00	10.15	1.67	26.20	0.93	6.24	21.0
2	15	1.22	0.6	0.00	35.0	0.00	13.15	2.60	27.16	0.00	4.48	32.4
2	16	1.10	0.8	0.00	30.0	0.00	14.43	0.44	19.77	0.00	10.15	50.8
2	17	1.02	0.6	0.00	26.0	0.00	12.59	0.43	20.15	0.00	12.82	7.6
2	18	1.16	0.6	0.00	20.0	0.00	19.43	0.58	22.88	2.28	0.00	12.0
2	19	0.94	1.1	0.00	10.0	0.00	8.79	0.41	22.29	1.93	0.00	16.0
2	20	0.74	1.0	0.00	5.0	0.01	3.49	0.35	19.67	2.24	0.00	0.0
2	21	0.50	0.5	0.00	5.0	0.00	2.38	0.02	14.09	1.15	0.00	21.2
2	22	0.66	0.5	0.00	12.0	0.00	5.28	0.16	18.38	0.00	0.00	6.0
2	23	0.57	0.5	0.00	10.0	0.00	4.66	0.00	19.75	0.00	0.00	5.5
2	24	0.71	0.4	0.00	15.0	0.00	7.10	0.06	21.33	1.22	0.00	7.7
2	25	0.98	0.4	0.00	25.0	0.00	3.36	0.24	16.39	4.41	4.22	20.0
2	26	0.71	0.5	0.00	12.0	0.00	6.47	0.31	19.54	7.27	6.99	13.8

2	27	1.70	1.1	0.00	10.0	0.00	5.23	0.22	42.49	5.46	12.73	63.0
2	28	0.72	0.6	0.00	5.0	0.00	7.96	0.18	6.10	1.66	0.00	30.0
2	29	0.98	0.5	0.00	15.0	0.01	7.33	0.32	36.14	5.12	0.00	30.0
2	30	1.54	0.7	0.00	20.0	0.01	10.83	0.39	44.10	9.03	5.51	37.3
2	31	0.85	0.7	0.00	10.0	0.01	5.54	0.24	35.21	3.79	0.00	37.3
3	1	1.50	0.3	0.00	53.0	0.00	23.62	0.00	28.20	6.21	0.00	2.8
3	2	1.50	0.5	0.00	60.0	0.00	16.23	0.00	38.10	2.10	0.00	4.4
3	3	2.41	0.2	0.00	47.0	0.00	17.01	0.14	46.15	2.64	0.00	19.0
3	4	2.09	1.4	0.01	35.0	0.00	10.88	0.04	32.85	2.95	0.00	23.7
3	5	1.85	0.4	0.00	45.0	0.00	15.10	0.00	40.96	5.44	3.23	1.2
3	6	1.95	0.5	0.00	14.0	0.00	8.42	0.10	35.59	2.18	0.00	42.1
3	7	1.02	1.1	0.00	25.0	0.00	7.93	0.06	29.91	1.22	0.00	1.0
3	8	1.02	0.3	0.00	22.0	0.00	6.01	0.00	26.83	0.00	2.33	1.0
3	9	1.01	0.7	0.00	20.0	0.00	7.26	0.00	30.60	0.49	0.00	14.8
3	10	1.18	0.3	0.00	35.0	0.00	10.60	0.00	29.62	0.72	0.00	24.2
3	11	1.24	0.3	0.00	37.0	0.00	6.99	0.07	22.48	0.80	0.00	30.0
3	12	1.30	0.2	0.00	40.0	0.00	17.33	0.37	18.83	0.99	0.00	33.4
3	14	1.14	0.2	0.00	40.0	0.00	13.94	3.64	25.44	0.81	2.33	21.0
3	15	1.23	0.3	0.00	40.0	0.00	16.23	3.25	0.10	0.00	10.23	32.4
3	16	1.15	0.2	0.00	40.0	0.00	17.33	0.47	19.93	0.00	5.32	50.8
3	17	0.99	0.2	0.00	35.0	0.00	14.35	0.52	20.36	0.00	5.79	7.6
3	18	1.16	0.2	0.00	30.0	0.00	21.46	0.58	22.02	1.49	0.00	12.0
3	19	1.01	0.3	0.00	20.0	0.00	13.50	0.48	22.62	0.00	0.00	16.0
3	20	0.80	0.2	0.00	15.0	0.00	5.96	0.39	18.75	1.35	0.00	0.0
3	21	0.55	0.2	0.00	15.0	0.00	4.43	0.00	14.72	0.00	0.00	21.2
3	22	0.58	0.2	0.00	17.0	0.00	6.97	0.21	17.31	0.00	0.00	6.0
3	23	0.58	0.5	0.00	20.0	0.00	6.83	0.16	19.49	0.00	0.00	5.5
3	25	1.02	0.2	0.00	35.0	0.00	5.59	0.25	16.81	2.39	4.64	20.0
3	26	0.72	0.2	0.00	22.0	0.00	6.92	0.27	16.98	2.28	5.75	13.8
3	27	1.73	0.5	0.00	22.0	0.00	5.20	0.22	21.67	1.80	3.04	63.0

3	28	0.75	0.3	0.00	20.0	0.00	7.78	0.24	23.38	0.00	0.00	30.0
3	29	1.06	0.4	0.00	28.0	0.00	10.01	0.36	37.37	0.00	0.00	30.0
3	30	1.51	0.2	0.00	37.0	0.00	14.97	0.34	41.76	2.49	2.52	37.3
3	31	0.88	0.2	0.00	28.0	0.00	9.29	0.26	37.56	0.00	0.00	37.3
4	1	2.00	0.3	0.00	53.0	0.00	20.06	0.00	28.96	1.45	0.00	2.8
4	2	2.00	0.3	0.00	60.0	0.00	16.09	0.00	40.37	1.40	0.00	4.4
4	3	2.46	0.4	0.00	45.0	0.00	17.16	0.17	46.33	1.94	0.00	19.0
4	4	2.38	0.3	0.00	40.0	0.00	14.37	0.05	35.06	3.26	7.41	23.7
4	5	1.87	0.3	0.00	40.0	0.00	15.62	0.01	40.58	3.46	4.07	1.2
4	6	2.31	0.2	0.00	32.0	0.00	10.62	0.09	39.68	2.87	0.00	42.1
4	7	1.04	0.4	0.00	25.0	0.00	8.33	0.06	30.42	0.88	0.00	1.0
4	8	1.04	0.3	0.00	24.0	0.00	7.41	0.00	27.97	0.52	2.29	1.0
4	9	1.13	0.8	0.00	20.0	0.00	7.64	0.14	29.53	0.54	5.92	14.8
4	10	1.05	0.2	0.00	28.0	0.00	10.43	0.00	26.02	0.66	0.00	24.2
4	11	1.20	0.2	0.00	38.0	0.00	10.71	0.00	30.73	0.70	0.00	25.0
4	12	1.34	0.2	0.00	40.0	0.00	20.58	0.41	19.90	0.97	0.00	33.4
4	14	1.14	0.2	0.00	40.0	0.00	15.47	1.51	24.80	1.15	2.33	21.0
4	15	1.23	0.2	0.00	40.0	0.00	16.22	5.24	0.09	0.00	5.50	32.4
4	16	1.13	0.2	0.00	40.0	0.00	16.55	0.46	20.87	0.00	7.17	50.8
4	17	1.03	0.2	0.00	36.0	0.00	14.71	0.43	20.41	0.00	6.72	7.6
4	18	1.14	0.2	0.00	35.0	0.00	23.27	0.62	23.21	1.02	0.00	12.0
4	19	1.21	0.3	0.00	20.0	0.00	13.02	0.68	24.38	1.35	0.00	16.0
4	20	0.92	0.3	0.00	19.0	0.00	7.93	0.44	19.53	1.35	0.00	0.0
4	21	0.64	0.3	0.00	15.0	0.00	5.27	0.10	15.35	0.61	0.00	21.2
4	22	0.65	2.0	0.00	16.0	0.00	6.29	0.18	16.40	0.00	0.00	6.0
4	23	0.62	0.2	0.00	16.0	0.00	7.01	0.18	19.07	0.00	0.00	5.5
4	24	0.68	0.2	0.00	25.0	0.00	8.98	0.18	21.29	0.36	0.00	7.7
4	25	1.03	0.1	0.00	35.0	0.00	6.31	0.32	17.49	1.54	4.20	20.0
4	26	0.72	7.7	0.01	25.0	0.00	7.08	0.28	18.14	2.27	0.89	13.8
4	27	0.90	0.2	0.01	25.0	0.00	7.40	0.23	21.54	2.04	5.10	63.0

4	28	0.84	0.3	0.00	20.0	0.00	7.39	0.23	21.44	0.00	0.00	30.0
4	29	1.06	0.2	0.00	28.0	0.00	10.57	0.34	35.45	0.00	0.00	30.0
4	30	1.60	0.2	0.00	36.0	0.00	14.64	0.34	42.77	1.68	1.46	37.3
4	31	0.88	0.2	0.01	26.0	0.00	9.20	0.24	37.12	0.00	0.00	37.3
5	1	1.00	2.3	0.00	79.5	0.01	21.62	0.00	19.50	1.60	0.00	2.8
5	2	1.00	5.4	0.00	70.0	0.01	20.06	0.00	31.09	1.31	0.00	4.4
5	3	1.74	6.3	0.00	70.0	0.00	16.47	0.00	17.65	2.10	4.81	19.0
5	4	1.92	3.2	0.00	77.0	0.00	18.77	0.00	20.24	2.18	9.12	23.7
5	5	1.86	3.8	0.00	75.0	0.00	18.33	0.00	19.50	2.48	2.80	1.2
5	6	2.05	7.7	0.00	75.0	0.01	18.82	0.00	20.34	2.96	6.08	42.1
5	7	1.81	16.1	0.00	70.0	0.02	13.32	0.01	14.53	2.89	5.22	1.0
5	8	1.64	5.0	0.00	67.0	0.00	14.97	0.00	16.09	3.43	4.21	1.0
5	9	1.68	5.5	0.00	67.0	0.02	10.41	0.00	10.27	2.85	10.69	14.8
5	10	1.94	13.5	0.00	75.0	0.02	12.50	0.00	13.64	2.50	0.00	24.2
5	11	1.73	5.7	0.00	71.0	0.00	18.66	0.04	19.19	2.40	0.00	-1.0
5	12	1.64	5.6	0.00	60.0	0.00	13.51	0.22	12.28	2.09	0.00	33.4
5	14	1.60	3.7	0.00	70.0	0.00	17.31	1.75	17.15	2.34	7.69	21.0
5	15	1.51	3.3	0.00	60.0	0.01	16.37	1.40	98.69	0.00	5.17	32.4
5	16	1.54	3.3	0.00	60.0	0.00	15.76	0.21	14.62	0.00	5.52	50.8
5	17	1.36	2.5	0.00	60.0	0.00	15.40	0.27	14.16	0.00	9.32	7.6
5	18	1.49	7.0	0.00	70.0	0.00	20.35	0.33	16.78	1.69	0.00	12.0
5	19	1.50	13.1	0.00	60.0	0.02	20.88	0.43	13.56	2.09	0.00	16.0
5	20	1.25	29.1	0.01	50.0	0.07	13.88	0.30	9.50	3.19	0.00	0.0
5	21	0.81	18.0	0.01	23.0	0.03	4.15	0.09	4.44	3.34	0.00	21.2
5	22	0.85	13.6	0.00	30.0	0.03	5.86	0.06	5.80	0.00	0.00	6.0
5	23	0.95	8.5	0.00	40.0	0.03	8.41	0.15	8.09	1.33	0.00	5.5
5	24	0.92	6.1	0.00	45.0	0.01	9.28	0.06	9.16	0.82	0.00	7.7
5	25	1.16	6.3	0.00	50.0	0.02	5.10	0.03	5.15	0.83	0.00	20.0
5	26	1.35	5.6	0.00	65.0	0.02	6.49	0.10	6.38	1.09	0.00	13.8
5	27	1.48	8.9	0.00	60.0	0.02	7.46	0.24	20.27	1.64	0.00	63.0

5	28	1.37	4.0	0.00	60.0	0.00	9.44	0.25	22.38	0.86	0.00	30.0
5	29	1.38	10.7	0.00	58.0	0.03	12.89	0.18	14.56	3.00	0.00	30.0
5	30	1.32	4.7	0.00	55.0	0.01	13.60	0.12	13.92	2.31	0.00	37.3
5	31	1.34	4.3	0.00	60.0	0.01	13.31	0.00	14.93	1.90	0.00	37.3
6	1	1.40	0.4	0.00	132.5	0.00	16.39	0.00	34.20	0.96	0.00	2.8
6	2	1.40	0.4	0.00	65.0	0.00	20.04	0.00	28.35	0.41	0.00	4.4
6	3	1.57	0.3	0.01	60.0	0.00	16.88	0.00	28.53	1.12	3.27	19.0
6	4	1.87	0.2	0.00	65.0	0.00	18.78	0.00	30.29	0.76	6.57	23.7
6	5	1.83	0.3	0.00	65.0	0.00	18.32	0.00	28.60	1.44	2.80	1.2
6	6	1.97	0.5	0.00	70.0	0.00	19.10	0.00	30.23	1.29	2.85	42.1
6	7	1.61	0.5	0.00	50.0	0.00	13.41	0.03	28.19	1.62	3.19	1.0
6	7	1.79	0.5	0.00	70.0	0.00	16.53	0.06	30.13	0.40	1.57	1.0
6	8	1.76	0.1	0.00	56.0	0.00	16.24	0.00	32.07	0.00	6.20	1.0
6	9	1.59	0.3	0.00	50.0	0.00	14.69	0.00	28.92	0.00	6.03	14.8
6	10	1.83	0.4	0.00	60.0	0.00	20.35	0.00	33.49	1.63	0.00	24.2
6	11	1.80	0.2	0.00	60.0	0.00	13.88	0.00	24.98	1.60	0.00	26.0
6	12	1.56	0.5	0.00	45.0	0.00	14.68	0.22	26.20	1.64	0.00	33.4
6	14	1.59	0.4	0.00	50.0	0.00	17.34	1.27	31.51	1.25	4.20	21.0
6	15	1.49	0.5	0.00	40.0	0.00	16.98	3.36	37.44	0.00	5.95	32.4
6	16	1.62	0.2	0.00	45.0	0.00	16.46	0.29	28.02	0.00	8.81	50.8
6	17	1.33	0.6	0.00	50.0	0.00	15.42	0.29	26.15	0.00	13.29	7.6
6	18	1.41	0.4	0.00	60.0	0.00	20.88	0.37	29.37	1.62	0.00	12.0
6	19	1.00	0.4	0.00	47.0	0.00	24.28	0.58	30.70	1.35	0.00	16.0
6	20	1.00	0.4	0.00	45.0	0.00	15.57	0.47	28.07	2.16	0.00	0.0
6	21	1.00	0.4	0.00	10.0	0.00	3.85	0.00	15.68	1.52	0.00	21.2
6	22	0.90	0.5	0.00	28.0	0.00	8.17	0.07	21.70	0.00	0.00	6.0
6	23	0.73	0.3	0.00	26.0	0.00	10.16	0.00	21.14	0.00	0.00	5.5
6	24	0.97	0.2	0.00	40.0	0.00	10.67	0.08	24.48	0.00	0.00	7.7
6	25	1.17	0.2	0.00	40.0	0.00	4.70	0.21	18.14	0.00	0.00	20.0
6	26	1.16	0.2	0.00	45.0	0.00	9.32	0.23	24.48	0.00	0.00	13.8

6	27	1.32	0.3	0.00	53.0	0.00	9.22	0.08	8.86	0.00	0.00	63.0
6	28	1.23	0.2	0.00	45.0	0.00	10.22	0.04	10.06	0.00	0.00	30.0
6	29	1.09	0.9	0.00	35.0	0.00	10.62	0.20	28.21	0.00	0.00	30.0
6	30	1.20	0.3	0.00	45.0	0.00	12.73	0.18	27.45	2.05	0.00	37.3
6	31	1.21	0.2	0.00	45.0	0.00	13.62	0.17	33.16	1.45	0.00	37.3
7	1	1.40	0.7	0.00	74.2	0.00	17.31	0.00	35.82	0.00	0.00	2.8
7	2	1.40	0.2	0.00	70.0	0.00	20.69	0.00	28.88	0.27	0.00	4.4
7	3	1.67	0.2	0.00	65.0	0.00	19.13	0.00	28.95	0.00	0.00	19.0
7	4	1.82	0.1	0.00	70.0	0.00	20.24	0.00	29.33	0.00	0.00	23.7
7	5	1.77	0.2	0.00	70.0	0.00	20.16	0.00	28.78	0.00	2.80	1.2
7	6	1.82	0.1	0.00	75.0	0.00	20.48	0.00	29.75	0.46	0.00	42.1
7	7	1.84	0.4	0.00	60.0	0.00	16.20	0.05	30.17	0.60	0.00	1.0
7	8	1.73	0.4	0.00	62.0	0.00	17.25	0.00	29.87	0.45	2.33	1.0
7	9	1.67	0.1	0.00	65.0	0.00	17.26	0.00	29.86	0.00	0.00	14.8
7	10	1.78	0.2	0.00	70.0	0.00	21.83	0.00	33.33	0.89	0.00	24.2
7	11	1.77	0.8	0.00	65.0	0.00	22.61	0.01	32.13	0.90	0.00	-1.0
7	12	1.62	0.2	0.00	60.0	0.00	16.69	0.24	27.89	0.98	0.00	33.4
7	14	1.44	0.2	0.00	60.0	0.00	18.46	1.87	31.56	0.67	2.80	21.0
7	15	1.53	0.2	0.00	60.0	0.00	20.84	1.79	39.31	0.00	10.75	32.4
7	16	1.54	0.2	0.00	60.0	0.00	17.57	0.23	26.87	0.00	8.65	50.8
7	17	1.36	0.2	0.00	60.0	0.00	17.51	0.28	27.26	0.00	5.63	7.6
7	18	1.35	0.2	0.00	65.0	0.00	22.10	0.27	28.52	0.00	0.00	12.0
7	19	1.42	0.2	0.00	55.0	0.00	24.01	0.40	28.30	1.08	0.00	16.0
7	20	1.20	0.4	0.00	50.0	0.00	16.97	0.53	27.47	0.00	0.00	0.0
7	21	0.67	0.2	0.00	22.0	0.00	6.10	0.00	17.42	0.00	0.00	21.2
7	22	0.71	0.2	0.00	30.0	0.00	7.79	0.00	19.54	0.00	0.00	6.0
7	23	0.82	0.2	0.00	45.0	0.00	12.34	0.00	21.91	0.00	0.00	5.5
7	24	0.88	0.2	0.00	40.0	0.00	10.83	0.00	21.56	0.00	0.00	7.7
7	25	1.22	0.1	0.00	50.0	0.00	7.15	0.18	19.81	0.00	0.00	20.0
7	26	1.27	0.3	0.00	58.0	0.00	8.97	0.09	22.31	0.00	0.00	13.8

7	27	1.30	0.2	0.00	55.0	0.00	10.14	0.17	23.18	0.00	0.00	63.0
7	28	1.20	0.2	0.00	50.0	0.00	12.57	0.22	26.29	0.00	0.00	30.0
7	29	1.13	0.2	0.00	47.0	0.00	13.83	0.25	29.76	0.00	0.00	30.0
7	30	1.26	0.3	0.00	55.0	0.00	15.23	0.16	28.47	0.00	0.00	37.3
7	31	1.14	0.2	0.00	50.0	0.00	14.38	0.14	30.67	0.00	0.00	37.3
8	1	1.40	0.4	0.00	74.2	0.00	10.55	0.00	36.25	0.10	0.00	2.8
8	2	1.40	0.2	0.00	70.0	0.00	3.78	0.00	1.70	0.00	0.00	4.4
8	3	1.60	1.1	0.00	65.0	0.00	19.18	0.00	29.10	0.23	4.82	19.0
8	4	1.86	0.2	0.00	72.0	0.00	20.60	0.00	28.54	0.00	3.98	23.7
8	5	1.84	0.2	0.00	70.0	0.00	20.21	0.00	28.55	0.67	2.80	1.2
8	6	1.91	0.2	0.00	52.0	0.00	20.76	0.00	29.48	0.33	0.00	42.1
8	8	1.62	0.4	0.00	63.0	0.00	17.25	0.00	30.00	0.00	7.56	1.0
8	9	1.70	0.5	0.00	60.0	0.00	16.61	0.00	29.24	0.00	0.00	14.8
8	10	1.84	0.4	0.00	70.0	0.00	20.73	0.00	32.69	0.00	0.00	24.2
8	11	1.80	0.3	0.00	70.0	0.00	15.23	0.00	26.24	0.00	0.00	-1.0
8	12	1.59	0.2	0.00	60.0	0.00	16.68	0.22	26.60	1.03	0.00	33.4
8	14	1.50	0.3	0.00	60.0	0.00	19.68	3.36	31.96	0.68	1.62	21.0
8	15	1.53	0.2	0.00	60.0	0.00	20.72	0.30	39.75	0.00	9.37	32.4
8	16	1.51	0.2	0.00	60.0	0.00	17.98	0.24	27.66	0.00	5.55	50.8
8	17	1.36	0.2	0.00	60.0	0.00	17.16	0.26	26.70	0.00	8.63	7.6
8	18	1.35	0.2	0.00	65.0	0.00	21.76	0.10	1.74	0.00	0.00	12.0
8	19	1.39	0.5	0.00	55.0	0.00	21.35	0.49	29.70	0.00	0.00	16.0
8	20	1.21	0.4	0.00	55.0	0.00	18.29	0.32	27.21	0.00	0.00	0.0
8	21	0.68	0.2	0.00	25.0	0.00	7.66	0.00	18.63	0.00	0.00	21.2
8	22	0.75	0.3	0.00	30.0	0.00	7.94	0.00	19.62	0.00	0.00	6.0
8	23	0.89	0.3	0.00	40.0	0.00	12.99	0.00	23.07	0.00	0.00	5.5
8	25	1.20	0.2	0.00	50.0	0.00	7.32	0.00	19.68	0.00	0.00	20.0
8	26	1.22	0.1	0.00	57.0	0.00	8.95	0.00	21.73	0.00	0.00	21.0
8	27	1.31	0.4	0.00	60.0	0.00	13.98	0.14	24.72	0.00	0.00	63.0
8	28	1.19	0.1	0.00	52.0	0.00	10.58	0.00	23.07	0.00	0.00	30.0

8	29	1.16	0.2	0.00	50.0	0.00	13.42	0.24	28.81	0.00	0.00	30.0
8	30	1.26	0.2	0.00	55.0	0.00	15.67	0.20	29.23	0.00	0.00	37.3
8	31	1.13	0.1	0.01	50.0	0.00	14.16	0.10	30.17	0.00	0.00	37.3
9	1	0.60	2.3	0.00	26.5	0.04	23.64	0.00	29.51	2.41	0.00	3.0
9	2	0.26	2.0	0.00	20.0	0.00	4.36	0.00	2.08	3.08	5.83	10.2
9	3	0.27	4.9	0.00	15.0	0.00	2.63	0.00	1.35	1.46	0.00	15.0
9	4	0.27	2.0	0.00	15.0	0.00	0.00	0.00	0.00	1.86	0.00	16.6
9	5	0.32	1.4	0.00	15.0	0.00	3.18	0.00	1.70	1.40	0.00	1.6
9	6	0.33	2.2	0.00	12.0	0.00	2.86	0.00	1.56	2.08	2.54	27.8
9	7	0.29	2.5	0.00	15.0	0.00	2.46	0.00	1.69	1.03	0.00	17.1
9	8	0.30	1.3	0.00	16.0	0.00	3.31	0.00	2.26	0.00	4.03	1.5
9	9	0.27	1.1	0.00	15.0	0.00	1.98	0.00	1.57	0.00	2.52	18.8
9	10	0.30	0.6	0.00	17.0	0.00	3.33	0.00	2.12	0.00	0.00	30.2
9	11	0.29	0.5	0.01	16.0	0.00	3.29	0.00	2.13	0.00	0.00	40.0
9	12	0.30	0.6	0.01	15.0	0.00	3.93	0.12	2.92	0.56	0.00	51.1
9	14	0.29	0.7	0.00	15.0	0.00	4.31	6.33	3.43	0.47	7.23	24.3
9	15	0.32	0.4	0.00	15.0	0.00	6.71	3.06	5.37	0.00	5.41	27.8
9	16	0.28	0.4	0.00	15.0	0.00	3.99	0.22	2.39	0.00	16.75	103.6
9	17	0.28	0.2	0.00	16.0	0.00	4.49	0.16	2.83	0.00	7.41	27.9
9	18	0.28	0.8	0.00	15.0	0.00	5.83	0.19	2.71	0.00	0.00	10.0
9	19	0.29	0.6	0.00	15.0	0.00	6.85	0.15	2.75	0.00	0.00	14.0
9	20	0.24	1.2	0.00	10.0	0.01	4.89	0.13	2.69	0.00	0.00	1.1
9	21	0.26	0.8	0.00	10.0	0.00	2.88	0.04	1.34	0.00	0.00	60.0
9	22	0.26	0.6	0.00	12.0	0.00	2.98	0.00	1.72	0.00	0.00	6.6
9	23	0.23	0.7	0.00	10.0	0.00	2.21	0.00	1.47	0.00	0.00	5.6
9	24	0.21	0.8	0.00	15.0	0.00	2.00	0.00	1.74	0.00	0.00	7.7
9	25	0.30	0.7	0.00	15.0	0.00	3.64	0.14	1.89	0.00	0.00	10.0
9	27	0.29	0.7	0.00	5.0	0.00	13.21	0.00	23.37	1.20	0.00	62.0
9	28	0.27	0.7	0.00	15.0	0.00	2.16	0.06	1.96	0.00	0.00	25.0
9	29	0.28	0.9	0.00	20.0	0.00	2.91	0.00	2.53	1.67	0.00	7.2

9	30	0.32	0.8	0.00	18.0	0.00	3.19	0.00	2.64	1.09	0.00	34.6
9	31	0.29	1.4	0.00	15.0	0.00	3.00	0.00	2.51	0.00	0.00	15.0
10	1	0.30	1.2	0.00	26.5	0.00	10.88	0.00	1.72	0.10	0.00	3.0
10	2	0.30	1.4	0.00	20.0	0.00	9.56	0.00	1.77	0.00	0.00	10.2
10	3	0.31	1.3	0.01	21.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	15.0
10	4	0.32	1.5	0.01	19.0	0.00	8.42	0.00	1.39	0.00	0.00	16.6
10	5	0.33	0.9	0.01	23.0	0.00	7.42	0.00	1.70	0.00	0.00	1.6
10	6	0.36	1.7	0.00	20.0	0.00	7.64	0.00	1.71	0.00	1.28	27.8
10	7	0.33	1.1	0.01	20.0	0.00	7.61	0.00	1.82	0.00	0.00	17.1
10	8	0.32	1.1	0.00	20.0	0.00	7.14	0.00	1.99	0.00	0.00	1.5
10	9	0.30	0.9	0.00	20.0	0.00	3.72	0.00	2.17	0.00	0.00	18.8
10	10	0.32	1.2	0.00	20.0	0.00	6.48	0.00	2.22	0.00	0.00	30.2
10	11	0.31	0.5	0.00	21.0	0.00	5.32	0.00	1.78	0.00	0.00	40.0
10	12	0.31	0.6	0.00	20.0	0.00	6.39	5.07	2.94	0.13	0.00	51.1
10	14	0.30	0.5	0.00	20.0	0.00	6.68	3.36	0.29	0.00	0.00	24.3
10	15	0.32	0.4	0.00	20.0	0.00	7.08	1.67	3.64	0.00	6.26	27.8
10	16	0.29	0.4	0.00	20.0	0.00	6.20	0.18	2.56	0.00	6.12	103.6
10	17	0.30	0.3	0.00	20.0	0.00	6.45	0.19	2.72	0.00	2.33	27.9
10	18	0.28	0.7	0.00	20.0	0.00	7.58	0.18	2.59	0.00	0.00	10.0
10	19	0.30	0.5	0.00	20.0	0.00	8.74	0.16	0.59	0.00	0.00	14.0
10	20	0.25	0.9	0.00	20.0	0.00	7.88	0.16	2.81	0.00	0.00	1.1
10	21	0.25	0.7	0.00	15.0	0.00	5.49	0.10	1.93	0.00	0.00	60.0
10	22	0.27	0.7	0.00	15.0	0.00	-	0.10	1.90	0.00	0.00	6.6
10	23	0.25	0.7	0.00	17.0	0.00	6.13	0.08	1.90	0.00	0.00	5.6
10	24	0.22	0.6	0.00	15.0	0.00	5.80	0.00	1.84	0.00	0.00	7.7
10	25	0.27	0.5	0.00	17.0	0.00	8.31	0.17	2.22	0.00	0.00	10.0
10	26	0.28	0.5	0.00	20.0	0.00	3.39	0.13	2.24	0.00	0.00	21.0
10	27	0.32	0.6	0.01	20.0	0.00	2.29	0.08	1.95	0.00	0.00	62.0
10	28	0.29	0.7	0.01	20.0	0.00	6.35	0.08	1.97	0.00	0.00	25.0
10	29	0.31	0.7	0.01	26.0	0.00	8.16	0.08	2.26	0.00	0.00	7.2

10	30	0.34	0.7	0.01	20.0	0.00	8.96	0.09	2.38	0.00	0.00	34.6
10	31	0.31	1.2	0.01	20.0	0.00	10.35	0.00	2.31	0.00	0.00	15.0
12	1	0.35	1.3	0.00	26.5	0.00	9.67	0.00	1.55	1.49	0.00	3.0
11	2	0.35	1.2	0.00	20.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.53	0.00	10.2
11	3	0.38	1.5	0.01	23.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	15.0
11	4	0.35	1.1	0.01	20.0	0.00	8.52	0.00	1.44	0.60	0.00	16.6
11	5	0.35	0.9	0.01	22.0	0.00	9.28	0.00	1.53	0.00	0.00	1.6
11	6	0.38	1.7	0.01	25.0	0.00	8.83	0.00	1.69	0.00	4.20	27.8
11	7	0.34	1.6	0.00	22.0	0.00	9.71	0.00	1.65	0.11	2.10	17.1
11	8	0.33	1.0	0.01	20.0	0.00	8.77	0.00	0.00	0.00	2.00	1.5
11	9	0.33	1.0	0.01	20.0	0.00	7.40	0.00	2.02	0.00	2.35	18.8
11	10	0.33	0.7	0.00	20.0	0.00	5.57	0.00	1.54	0.55	0.00	30.2
11	11	0.38	0.8	0.05	20.0	0.00	7.49	0.00	1.96	0.50	0.00	40.0
11	12	0.32	0.4	0.00	20.0	0.00	7.71	0.14	2.83	0.56	0.00	51.1
11	14	0.31	0.5	0.00	20.0	0.00	8.10	2.65	0.28	0.00	0.00	24.3
11	15	0.32	0.4	0.00	20.0	0.00	8.45	1.99	4.38	0.00	8.70	27.8
11	16	0.29	0.4	0.00	20.0	0.00	7.10	0.15	2.46	0.00	9.09	103.6
11	17	0.31	0.4	0.00	20.0	0.00	7.58	0.17	2.65	0.00	4.66	27.9
11	18	0.29	1.0	0.00	20.0	0.00	8.48	0.19	2.62	0.00	0.00	10.0
11	19	0.31	0.8	0.00	20.0	0.00	9.05	0.17	2.85	0.00	0.00	14.0
11	20	0.27	0.9	0.00	20.0	0.00	9.51	0.18	2.77	0.00	0.00	1.1
11	21	0.26	1.1	0.00	15.0	0.00	7.28	0.06	1.93	0.00	0.00	60.0
11	22	0.26	1.0	0.00	16.0	0.00	6.96	0.00	1.86	0.00	0.00	6.6
11	23	0.26	1.1	0.00	16.0	0.00	6.94	0.06	1.85	0.00	0.00	5.6
11	24	0.24	0.7	0.00	15.0	0.00	7.09	0.00	1.75	0.00	0.00	7.7
11	25	0.26	0.7	0.01	17.0	0.00	6.45	0.17	2.11	0.00	0.00	10.0
11	26	0.26	0.8	0.00	20.0	0.00	7.56	0.15	2.22	0.00	0.00	21.0
11	27	0.30	0.6	0.00	20.0	0.00	6.50	0.10	2.00	0.00	0.00	62.0
11	28	0.31	0.6	0.01	20.0	0.00	7.64	0.09	1.96	0.00	0.00	25.0
11	29	0.32	0.7	0.01	23.0	0.00	9.29	0.06	2.11	0.00	0.00	7.2

11	30	0.31	0.8	0.01	20.0	0.00	8.56	0.00	2.22	0.00	0.00	34.6
11	31	0.30	1.2	0.01	20.0	0.00	11.78	0.06	2.09	0.00	0.00	15.0

Point	Camp	SD	SGA	SC
1	1	244.3	6.7	0
1	2	67.1	4.0	0
1	3	818.7	29.5	0
1	4	773.1	37.6	0
1	5	275.1	29.5	0
1	6	2099.1	10.7	0
1	7	226.8	12.1	0
1	8	272.4	0.0	0
1	9	189.2	2.7	0
1	10	81.9	1.3	0
1	11	381.2	5.4	0
1	12	17.4	0.0	0
1	14	61.7	0.0	0
1	15	47.0	2.7	0
1	16	0.0	0.0	0
1	17	109.4	1.3	0
1	18	652.3	2.7	0
1	19	0.0	0.0	0
1	20	885.8	10.7	0
1	21	134.2	0.0	0
1	22	93.9	0.0	0
1	23	40.3	0.0	0
1	24	348.9	0.0	0
1	25	1556.8	0.0	0
1	26	1234.7	0.0	0
1	27	1852.1	13.4	13

1	28	496.6	0.0	13
1	29	241.6	53.7	0
1	30	416.1	53.7	0
1	31	362.4	26.8	0
2	1	9.4	0.0	0
2	2	4.0	0.0	0
2	3	73.8	2.7	0
2	4	32.2	0.0	0
2	5	25.5	0.0	0
2	6	42.9	0.0	0
2	7	17.4	0.0	0
2	8	21.5	0.0	0
2	9	37.6	0.0	0
2	10	24.2	0.0	0
2	11	9.4	0.0	0
2	12	2.7	0.0	0
2	14	5.4	0.0	0
2	15	9.4	0.0	0
2	16	0.0	0.0	0
2	17	4.0	0.0	0
2	18	10.7	0.0	0
2	19	8.1	0.0	0
2	20	10.7	0.0	0
2	21	9.4	0.0	0
2	22	2.7	0.0	0
2	23	8.1	0.0	0
2	24	17.4	0.0	0
2	25	103.3	0.0	0
2	26	61.7	1.3	0
2	27	38.9	0.0	0

2	28	28.2	0.0	0
2	29	99.3	4.0	1
2	30	80.5	8.1	0
2	31	17.4	1.3	0
3	1	0.0	0.0	0
3	2	1.3	0.0	0
3	3	12.1	0.0	0
3	4	1.3	0.0	0
3	5	6.7	0.0	0
3	6	9.4	0.0	0
3	7	0.0	1.3	0
3	8	2.7	0.0	0
3	9	0.0	0.0	0
3	10	2.7	0.0	0
3	11	0.0	0.0	0
3	12	0.0	0.0	0
3	14	0.0	0.0	0
3	15	2.7	0.0	0
3	16	0.0	0.0	0
3	17	0.0	0.0	0
3	18	0.0	0.0	0
3	19	0.0	0.0	0
3	20	0.0	0.0	0
3	21	0.0	0.0	0
3	22	0.0	0.0	0
3	23	0.0	0.0	0
3	25	2.7	0.0	0
3	26	1.3	0.0	0
3	27	1.3	0.0	0
3	28	2.7	0.0	0

3	29	0.0	0.0	0
3	30	0.0	0.0	0
3	31	2.7	0.0	0
4	1	1.3	0.0	0
4	2	0.0	0.0	0
4	3	0.0	0.0	0
4	4	4.0	0.0	0
4	5	5.4	0.0	0
4	6	2.7	0.0	0
4	7	0.0	0.0	0
4	8	1.3	0.0	0
4	9	5.4	0.0	0
4	10	0.0	0.0	0
4	11	1.3	0.0	0
4	12	0.0	0.0	0
4	14	0.0	0.0	0
4	15	5.4	0.0	0
4	16	0.0	0.0	0
4	17	1.3	0.0	0
4	18	0.0	0.0	0
4	19	0.0	0.0	0
4	20	0.0	0.0	0
4	21	0.0	0.0	0
4	22	0.0	0.0	0
4	23	0.0	0.0	0
4	24	0.0	0.0	0
4	25	0.0	0.0	0
4	26	0.0	0.0	0
4	27	5.4	0.0	0
4	28	0.0	0.0	0

4	29	0.0	0.0	0
4	30	0.0	0.0	0
4	31	0.0	0.0	0
5	1	198.6	4.0	0
5	2	53.7	5.4	0
5	3	195.9	2.7	0
5	4	226.8	9.4	1
5	5	263.1	5.4	0
5	6	444.2	2.7	0
5	7	617.4	17.4	0
5	8	676.4	13.4	0
5	9	675.1	8.1	0
5	10	385.2	6.7	0
5	11	68.4	0.0	0
5	12	104.1	5.4	0
5	14	89.9	2.7	0
5	15	68.4	1.3	0
5	16	0.0	0.0	0
5	17	64.4	0.0	0
5	18	515.4	0.0	0
5	19	534.2	5.4	0
5	20	1229.4	5.4	0
5	21	671.1	0.0	0
5	22	483.2	0.0	0
5	23	778.4	0.0	0
5	24	697.9	13.4	0
5	25	1046.8	0.0	0
5	26	671.1	0.0	0
5	27	630.8	13.4	0
5	28	603.9	13.4	0

5	29	510.0	0.0	0
5	30	710.3	40.3	0
5	31	603.9	0.0	0
6	1	26.8	0.0	0
6	2	4.0	0.0	0
6	3	18.8	1.3	0
6	4	17.4	0.0	0
6	5	17.4	2.7	0
6	6	22.8	0.0	0
6	7	5.4	1.3	0
6	7	0.0	0.0	0
6	8	0.0	0.0	0
6	9	14.8	1.3	0
6	10	2.7	0.0	0
6	11	1.3	0.0	0
6	12	1.3	0.0	0
6	14	6.7	0.0	0
6	15	2.7	0.0	0
6	16	0.0	0.0	0
6	17	8.1	0.0	0
6	18	6.7	1.3	0
6	19	13.4	0.0	0
6	20	5.4	0.0	0
6	21	2.7	0.0	0
6	22	10.7	0.0	0
6	23	8.1	2.7	0
6	24	10.7	1.3	0
6	25	13.4	1.3	0
6	26	16.1	4.0	0
6	27	18.8	8.1	0

6	28	8.1	5.4	1
6	29	24.2	5.4	0
6	30	21.5	4.0	0
6	31	8.1	4.0	0
7	1	2.7	0.0	0
7	2	0.0	0.0	0
7	3	4.0	0.0	0
7	4	0.0	0.0	0
7	5	2.7	0.0	0
7	6	10.7	0.0	0
7	7	0.0	0.0	0
7	8	2.7	0.0	0
7	9	1.3	0.0	0
7	10	0.0	0.0	0
7	11	0.0	0.0	0
7	12	1.3	0.0	0
7	14	2.7	0.0	0
7	15	0.0	0.0	0
7	16	0.0	0.0	0
7	17	0.0	0.0	0
7	18	0.0	0.0	0
7	19	0.0	0.0	0
7	20	2.7	0.0	0
7	21	0.0	0.0	0
7	22	0.0	0.0	0
7	23	0.0	0.0	0
7	24	2.7	0.0	0
7	25	6.7	0.0	0
7	26	2.7	0.0	0
7	27	4.0	0.0	0

7	28	1.3	0.0	0
7	29	4.0	1.3	0
7	30	2.7	0.0	0
7	31	1.3	0.0	0
8	1	0.0	0.0	0
8	2	0.0	0.0	0
8	3	4.0	0.0	0
8	4	1.3	0.0	0
8	5	0.0	0.0	0
8	6	1.3	0.0	0
8	8	0.0	0.0	0
8	9	4.0	0.0	0
8	10	0.0	0.0	0
8	11	0.0	0.0	0
8	12	0.0	0.0	0
8	14	2.7	0.0	0
8	15	0.0	0.0	0
8	16	0.0	0.0	0
8	17	1.3	0.0	0
8	18	0.0	0.0	0
8	19	0.0	0.0	0
8	20	0.0	0.0	0
8	21	0.0	0.0	0
8	22	0.0	0.0	0
8	23	0.0	0.0	0
8	25	2.7	0.0	0
8	26	0.0	0.0	0
8	27	6.7	0.0	0
8	28	0.0	1.3	0
8	29	1.3	0.0	0

8	30	0.0	0.0	0
8	31	1.3	0.0	0
9	1	770.4	8.1	0
9	2	36.2	1.3	0
9	3	464.4	0.0	0
9	4	190.6	1.3	0
9	5	102.7	2.7	0
9	6	126.2	0.0	0
9	7	134.2	6.7	0
9	8	104.1	0.0	0
9	9	80.5	0.0	0
9	10	65.8	0.0	0
9	11	24.2	0.0	0
9	12	9.4	0.0	0
9	14	16.1	0.0	0
9	15	16.1	1.3	0
9	16	0.0	0.0	0
9	17	6.7	1.3	0
9	18	59.1	0.0	0
9	19	40.3	0.0	0
9	20	208.0	2.7	0
9	21	120.8	0.0	0
9	22	80.5	0.0	0
9	23	120.8	0.0	0
9	24	174.5	0.0	0
9	25	120.8	0.0	0
9	27	322.1	0.0	0
9	28	201.3	0.0	0
9	29	228.2	0.0	0
9	30	187.9	0.0	0

9	31	228.2	13.4	0
10	1	190.6	0.0	0
10	2	18.8	0.0	0
10	3	146.3	1.3	0
10	4	149.0	0.0	1
10	5	60.4	0.0	0
10	6	143.6	0.0	0
10	7	104.7	0.0	0
10	8	109.4	0.0	0
10	9	109.4	0.0	0
10	10	47.0	0.0	0
10	11	18.8	1.3	0
10	12	6.7	0.0	0
10	14	34.9	0.0	0
10	15	21.5	1.3	0
10	16	0.0	0.0	0
10	17	12.1	0.0	0
10	18	36.2	0.0	0
10	19	24.2	0.0	0
10	20	136.9	1.3	0
10	21	63.1	4.0	3
10	22	24.2	0.0	0
10	23	99.3	1.3	0
10	24	76.5	0.0	0
10	25	104.7	0.0	0
10	26	64.4	6.7	0
10	27	95.3	0.0	0
10	28	150.3	0.0	0
10	29	105.4	2.7	0
10	30	122.1	0.0	0

10	31	175.8	0.0	0
11	1	158.4	8.1	0
11	2	25.5	0.0	0
11	3	114.8	0.0	0
11	4	103.3	5.4	1
11	5	53.7	8.1	0
11	6	289.9	13.4	0
11	7	276.5	5.4	0
11	8	45.6	0.0	0
11	9	40.3	1.3	0
11	10	18.8	0.0	0
11	11	33.6	0.0	0
11	12	18.8	0.0	0
11	14	8.1	0.0	0
11	15	13.4	0.0	0
11	16	0.0	0.0	0
11	17	1.3	0.0	0
11	18	228.2	2.7	0
11	19	36.2	0.0	0
11	20	45.6	0.0	0
11	21	114.8	0.0	0
11	22	25.5	1.3	0
11	23	150.3	0.0	0
11	24	25.5	0.0	0
11	25	57.7	0.0	0
11	26	84.6	0.0	0
11	27	79.2	0.0	0
11	28	38.9	0.0	1
11	29	40.3	0.0	0
11	30	32.2	0.0	0

11 31 42.9 0.0 0