

Article

« Présence et devenir des hormones stéroïdiennes dans les stations de traitement des eaux usées. »

Muriel Auriol, Youssef Filali-Meknassi et Rajeshwar Dayal Tyagi

Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 20, n° 1, 2007, p. 89-108.

Pour citer cet article, utiliser l'information suivante :

URI: <http://id.erudit.org/iderudit/015739ar>

DOI: 10.7202/015739ar

Note : les règles d'écriture des références bibliographiques peuvent varier selon les différents domaines du savoir.

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter à l'URI <https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/>

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche. Érudit offre des services d'édition numérique de documents scientifiques depuis 1998.

Pour communiquer avec les responsables d'Érudit : info@erudit.org

PRÉSENCE ET DEVENIR DES HORMONES STÉROÏDIENNES DANS LES STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX USÉES.

Occurrence and fate of steroid hormones in wastewater treatment plants

Muriel Aurio^{a,b}, Youssef Filali-Meknassi^{b,c*}, Rajeshwar Dayal Tyagi^a

^aINRS-Eau, Terre et Environnement, 490 de la Couronne, Québec (Québec) Canada G1K 9A9

^bUniversity of Missouri-Rolla: Civil Engineering Department, 1870 Miner Circle Rolla, Missouri 65409-1060, États-Unis

^cU.S. EPA, P.O. Box 17-2141, Kansas City, KS 66117, États-Unis

Reçu le 22 novembre 2005, accepté le 20 juillet 2006

RÉSUMÉ

Différents produits chimiques naturels et d'origine industrielle présentent une activité endocrinienne. Ces composés sont susceptibles d'agir sur le système endocrinien des animaux et des êtres humains (altération ou déficiences des fonctions reproductrices, occurrence de tumeurs malignes, etc.). De nos jours, il reste de nombreuses questions en suspens (ampleur de la contamination, devenir dans l'environnement, etc.) et le caractère persistant de ces substances en fait un problème majeur pour les générations futures. De plus, plusieurs études ont montré que les estrogènes naturels (tels que l'estrone, le 17 β -estradiol et l'estriol) et l'estrogène synthétique (17 α -éthinyloestradiol) sont les composés les plus œstrogéniques présents dans les effluents de stations de traitement des eaux usées. En conséquence, ces estrogènes peuvent rejoindre les eaux de surfaces et les contaminer. En effet, des concentrations aussi faibles que 0,1 ng/L peuvent provoquer des effets œstrogéniques chez les organismes aquatiques exposés. Cette revue s'est donc concentrée sur la présence de ces types de composé dans les eaux de surface et usées, et plusieurs procédés de traitement sont discutés par rapport à leur capacité d'enlèvement des estrogènes. Ainsi, le traitement primaire seul ne permet pas l'enlèvement des estrogènes des eaux usées, alors qu'un traitement secondaire à boue activée réduit généralement les quantités d'estrogènes. Les procédés dits avancés montrent un potentiel élevé pour

l'enlèvement des estrogènes, bien qu'ils peuvent former des sous-produits œstrogéniques et/ou cancérogènes. Finalement, les systèmes enzymatiques pourraient être des procédés innovateurs pour le traitement des estrogènes, puisqu'ils montrent un potentiel élevé pour l'enlèvement des composés aromatiques dans les eaux usées.

Mots clés: *Perturbateur endocrinien; Estrogènes; Hormones stéroïdiennes; Eaux usées; Eaux de surface*

ABSTRACT

Various natural chemicals and certain contaminants from industries present an endocrine activity. These substances are likely to act on animal and human endocrine system (deterioration or reproductive functions deficiencies, malignant tumor occurrences, etc). Nowadays, many questions related to these compounds are not resolved and the persistent character of these compounds makes it a major problem for future generations. Furthermore, diverse studies determined that natural estrogens (e.g., estrone, 17 β -estradiol and estriol) and synthetic estrogen (17 α -ethinyloestradiol) are the most estrogenic compounds in wastewater treatment plant effluents. Thus, these estrogens can reach surface water and contaminate it. Indeed, concentrations as low as 0.1 ng/L can

*Auteur pour correspondance :

Téléphone : (573) 341-6667

Télécopieur : (573) 341-7217

Courriel : yousseesm@umr.edu

induce estrogenic effects in exposed aquatic organisms. This review concentrated on this type of compounds in surface water and wastewater, and a number of treatment processes are discussed with regard to their potential on endocrine disrupting chemicals removal. In the primary treatment effluent, limited removal of estrogens has been observed, while secondary treatment involving activated sludge generally reduces all estrogens effluents concentrations. The advanced processes display a high potential for removing estrogens, although they may produce estrogenic and/or carcinogenic by-products. Enzymatic processes could be an innovative strategy for estrogens removal since they show a high potential to remove aromatic compounds from wastewater.

Keywords: *Endocrine Disrupting Chemicals; Estrogens; Steroid hormones; Wastewater; Surface water*

1. INTRODUCTION

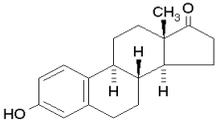
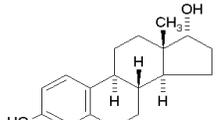
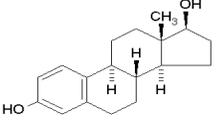
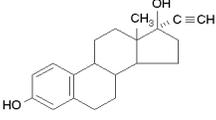
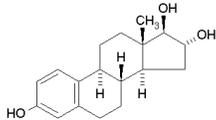
Les systèmes endocriniens jouent un rôle essentiel dans la régulation des procédés métaboliques. Une perturbation de n'importe lequel de ces systèmes peut provoquer des effets

néfastes sur différents organes et fonctions de l'organisme (WHO, 2002). L'agence de la protection de l'environnement des États-Unis (U.S. EPA) a proposé une définition détaillée d'un perturbateur endocrinien (EDC) : « un perturbateur endocrinien est un agent exogène, qui interfère avec la synthèse, la sécrétion, le transport, la liaison, l'action ou l'élimination des hormones naturelles présentes dans l'organisme, qui sont responsables de la maintenance de l'homéostasie, de la reproduction, du développement et/ou du comportement » (U.S. EPA, 1997).

Les hormones stéroïdiennes naturelles (estrone - E1, 17 β -estradiol - β E2, estriol - E3) et synthétiques (17 α -éthynylestradiol - EE2) (Tableau 1) correspondent aux EDCs, qui contribuent le plus à l'activité œstrogénique observée dans les effluents domestiques (AERNI *et al.*, 2004; LEUSCH *et al.*, 2005; RODGERS-GRAY *et al.*, 2000) et les eaux réceptrices (BELFROID *et al.*, 1999; TERNES *et al.*, 1999a). Généralement, les xéno-œstrogènes, tels que les alkylphénols, exhibent une activité œstrogénique plus faible que les hormones stéroïdiennes (Figure 1), même si leur concentration dans les eaux est normalement plus élevée (GUTENDORF ET WESTENDORF, 2001; SPENGLER *et al.*, 2001). Par ailleurs, il a récemment été montré que les

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des œstrogènes naturels et synthétiques.

Table 1. Physico-chemical properties of natural and synthetic estrogens.

	Structure	Formule	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/L)	pKa	Log (Kow)
E1		C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270,37	0,8-13 ^[1,2]	10,3-10,8 ^[1]	2,45-4,54 ^[2,5,6]
β E2		C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,38	3,9-13,3 ^[1,2]	10,5-10,7 ^[1]	3,10-4,01 ^[2,5,7]
α E2		C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,38	-	-	4,01 ^[9]
E3		C ₁₈ H ₂₄ O ₃	288,38	3,2-13,3 ^[1]	10,4 ^[1]	2,55-2,81 ^[2,5]
EE2		C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296,41	4,8 ^[2,3]	10,4 ^[4]	3,67-4,15 ^[2,5,7,8]

[1] HANSELMAN *et al.*, 2003; [2] LAI *et al.*, 2000; [3] LEE *et al.*, 2003; [4] HUBER *et al.*, 2003; [5] SAYLES, 2001; [6] Estimé par NGHIEM *et al.*, 2004; [7] YOON *et al.*, 2003; [8] TERNES *et al.*, 1999b; [9] DEPA, 2003.

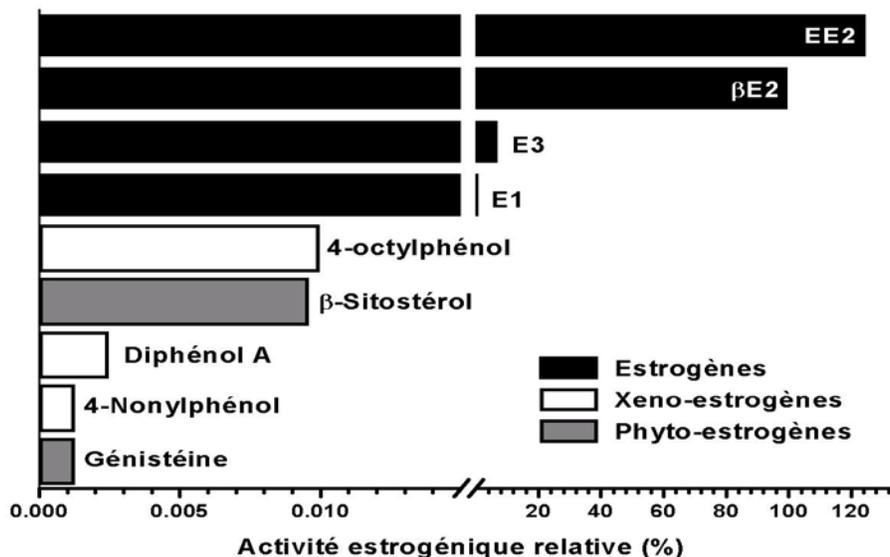


Figure 1. Activités estrogéniques relatives à β E2 de quelques EDCs (compilé de GUTENDORF ET WESTENDORF, 2001).
Relative estrogenic activity to β E2 of some EDCs (compiled from GUTENDORF ET WESTENDORF, 2001).

estrogènes sécrétés par les humains, via les systèmes d'eaux usées, sont les principaux composés causant la féminisation des poissons (DEPA, 2003). La source la plus susceptible des estrogènes dans l'environnement aquatique est la décharge des effluents municipaux (JÜRGENS *et al.*, 2002), ainsi que le ruissellement urbain et agricole (LAYTON *et al.*, 2000).

Les êtres humains sécrètent des hormones stéroïdiennes, principalement via les urines (JÜRGENS *et al.*, 2002; YING *et al.*, 2002). Les trois estrogènes naturels (E1, β E2, E3) sont des hormones stéroïdiennes femelles, qui sont produites naturellement par les êtres humains femelles et mâles (Tableau 2). De plus, les estrogènes naturels et synthétiques sont utilisés en large quantité dans les médicaments, comme les contraceptifs. Approximativement 65 % du β E2 ou du E1 (DEPA, 2002) et 26 % du EE2 (REED *et al.*, 1972, cité par JOHNSON *et al.*, 2000) administrés oralement sont sécrétés

dans les urines. D'ailleurs, les contraceptifs oraux sont les produits pharmaceutiques les plus vendus dans le monde. Il est évalué que plus de 100 millions de femmes dans le monde (POPULATION REPORTS, 2000), dont plus de 10 millions aux États-Unis (ARCAND-HOY *et al.*, 1998), ont recours aux pilules contraceptives.

En outre, la sécrétion des estrogènes naturels (E1, β E2 et le 17α -estradiol - α E2 (Tableau 1), ainsi que leurs conjugués) par les animaux de ferme représente potentiellement une source importante de pollution de l'environnement (DEPA, 2003; HANSELMAN *et al.*, 2003; KOLODZIEJ *et al.*, 2004; LEE *et al.*, 2003; SARMAH *et al.*, 2005; YING *et al.*, 2002). De plus, l'engrais de bétail contient des quantités significatives en β E2, en E1 et en E3, qui peut, par épandage agricole, potentiellement contaminer les eaux de surface et souterraines (HANSELMAN *et al.*, 2003; LEE *et al.*, 2003).

Tableau 2. Estrogènes sécrétés dans les urines de l'être humain (en μ g/L).

Table 2. Estrogens excretion in human urines (in μ g/L).

	Homme	Femme			
		Ménopausée	Pendant les menstruations	Enceinte	
E1	3,9 ^[3]	4 ^[3]	8 ^[3]	10-100 ^[1]	600 ^[3]
β E2	1,6 ^[3]	2,3 ^[3]	3,5 ^[3]	10-100 ^[1]	259 ^[3]
E3	1,5 ^[3]	1 ^[3]	4,8 ^[3]	10-100 ^[1]	6000 ^[3]
EE2	-	-	-	10-100 ^[1]	-
Estrogène	2-25 ^[2]	5-10 ^[2]	-	-	30 mg/j ^[1] (principalement du E3)

[1] BARONTI *et al.*, 2000; [2] DEPA, 2003; [3] Estimé par JOHNSON *et al.*, 2000,

Les quantités d'estrogènes sécrétées par les animaux de ferme dépendent de l'espèce et du type de production animale (Tableau 3). Par conséquent, les évaluations des quantités totales sécrétées sont entourées d'incertitudes, de plus que les différences régionales dans la pratique agricole animale doivent être considérées (DEPA, 2003). Par ailleurs, en raison de la nature de la matrice et de la difficulté qui en résulte pour détecter les estrogènes, très peu d'investigations sont effectuées sur la détermination des concentrations en estrogènes d'origine animale dans le fumier et le sol.

D'autre part, le traitement des bétails avec des hormones naturelles ou synthétiques est un procédé fréquemment employé pour production animale dans certains pays, afin de contrôler le cycle œstral, de traiter les problèmes de reproduction et provoquer l'avortement (REFSDAL, 2000). Cependant, cette pratique pourrait considérablement augmenter la génération d'hormones stéroïdiennes dans les urines des bétails (YING *et al.*, 2002).

L'aquaculture représente une autre source d'hormones stéroïdiennes pour les eaux de surface (KOLODZIEJ *et al.*, 2004). En effet, KOLODZIEJ *et al.* (2004) ont noté que les concentrations en β E2 et E1 observées au niveau des effluents des industries d'aquaculture sont comparables aux

concentrations typiquement observées dans les effluents des stations de traitement des eaux usées (STEPs) municipales.

2. LES TRAITEMENTS DES STATIONS D'ÉPURATION

La présence d'estrogènes dans les eaux de surface a été principalement allouée à leur enlèvement incomplet dans les procédés de traitement des eaux usées (DEPA, 2002; KÖRNER *et al.*, 2000; LAYTON *et al.*, 2000). En effet, bien qu'un enlèvement partiel des estrogènes a lieu, les systèmes conventionnels de traitement des eaux usées ne sont pas généralement conçus pour enlever ce type de composés (FILALI-MEKNASSI *et al.*, 2004a; JÜRGENS *et al.*, 2002).

De récentes recherches ont donc montré que plusieurs affluents et effluents de STEP's (Tableaux 4 et 5) et plusieurs rivières (Tableau 6) à travers le monde contiennent des quantités en estrogènes suffisantes pour induire des effets néfastes chez les poissons. Plusieurs études (HARRIES *et al.*, 1997; WHITE *et al.*, 1994) ont montré que des poissons mâles de rivière produisent de la vitellogénine (VTG), une

Tableau 3. Estimation des concentrations en estrogènes sécrétés par des animaux de ferme.

Table 3. Assessment of estrogens concentrations excreted by farm animals.

		Estrogène			E1	β E2		α E2	
Animaux domestiques	Vache	Selles	30 μ g/kg ^[3]	299 μ g/j	-	-	-	-	
		Urine	15 μ g/L ^[3]	2,7mg/j* ^[2]	-	-	-	-	
		-	1,3mg/j ^[3]	-	-	13ng/L ^[1]	-	-	
	Truie	Selles	5,65-11,3 μ g/kg	120 μ g/j	-	-	-	-	
		Urine	1,13mg/kg* ^[3]	192 μ g/j* ^[2]	-	-	-	-	
	Brebis	Selles	-	23 μ g/j	-	-	-	-	
		Urine	-	52 μ g/j* ^[2]	-	-	-	-	
	Poule	Selles	-	-	-	-	-	-	
		Urine	-	20 μ g/j ^[2]	-	-	-	-	
		Déchets	-	-	14-533ng/g ^[4]	-	44ng/g ^[4]	-	
	Animal	Fumier	-	-	-	28-72ng/g ^[5]	-	46-50ng/g ^[5]	120-190ng/g ^[5]
	Pays de l'étude		Pays-Bas	Allemagne	Australie	Pays-Bas	-	Australie	Pays-Bas

* Femelle en gestation [1] ERB *et al.*, 1977, cité par YING *et al.*, 2002, [2] LANGE *et al.*, 2002, [3] OKKERMAN *et al.*, 2003, cité par DEPA, 2003, [4] SHEMESH et SHORE, 1994, cité par YING *et al.*, 2002, [5] VETHAAK *et al.*, 2002, cité par DEPA, 2003.

Tableau 4. Concentrations en estrogènes à l'affluent des STEPs.**Table 4. STEPs influent concentration of estrogens.**

Lieu d'échantillonnage	Concentrations à l'affluent (ng/L)					Méthode d'analyse	Référence
	E1	βE2	αE2	E3	EE2		
Paris, France	9,6-17,6	11,1-17,4	-	11,4-15,2	4,9-7,1	SPE/GC-MS	CARGOUËT <i>et al.</i> , 2004
Danemark	19-75	6,1-27	-	-	<1-4,8	-	DEPA, 2004
Pays-Bas	20-130	17-150	<0,7-15	-	<0,3-5,9	SPE/GC-MS-MS	VETHAAK <i>et al.</i> , 2005
Angleterre	1,8-4,1	<0,3	-	-	<LOD*	SPE/GC-MS-MS	FAWELL <i>et al.</i> , 2001
Allemagne	66	22,7	-	-	-	SPE/LC-MS-MS	JOHNSON <i>et al.</i> , 2000
Italie	52	12	-	80	3	SPE/LC-MS-MS	BARONTI <i>et al.</i> , 2000
Rome, Italie	31	9,7	-	57	4,8	SPE/LC-MS-MS	JOHNSON <i>et al.</i> , 2000
Rome, Italie	44	11	-	72	-	SPE/LC-MS-MS	D'ASCENZO <i>et al.</i> , 2003
Italie centrale	15-60	10-31	-	23-48	n.d.	SPE/LC-MS-MS	LAGANÀ <i>et al.</i> , 2004
Barcelone, Espagne	<2,5-115	<5-30,4	-	<0,25-70,7	<5	SPE/LC-MS	PETROVIC <i>et al.</i> , 2002
Japon	-	20-94	-	-	-	SPE/ELISA	NASU <i>et al.</i> , 2001
Japon	-	5	-	-	-	SPE/ELISA	BEHNISCH <i>et al.</i> , 2001
Canada	19-78	2,4-26	-	-	-	SPE/GC-MS	SERVOS <i>et al.</i> , 2005

n.d. : non détecté, * 0,3 ng/L, ELISA : « Enzyme-Linked Immunosorbent Assay », GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse, LC-MS : Chromatographie en phase liquide - spectrométrie de masse, LOD : Limite de détection, SPE : extraction en phase solide.

Tableau 5. Concentrations en estrogènes à l'effluent des STEPs.**Table 5. STEPs effluent concentration of estrogens.**

Lieu d'échantillonnage	Concentrations à l'effluent (ng/L)					Méthode d'analyse	Référence
	E1	βE2	αE2	E3	EE2		
Paris, France	6,2-7,2	4,5-8,6	-	5,0-7,3	2,7-4,5	SPE/GC-MS	CARGOUËT <i>et al.</i> , 2004
Pays-Bas	<0,4-47	<0,6-12	<0,1-5	-	<0,2-7,5	SPE/GC-MS-MS	BELFROID <i>et al.</i> , 1999
Suède	5,8	1,1	-	-	4,5	SPE/GC-MS	LARSSON <i>et al.</i> , 1999
Angleterre	1,4-76	2,7-48	-	-	<LOD[1]-4,3	SPE/GC-MS	DESBROW <i>et al.</i> , 1998
Angleterre	6,4-29	1,6-7,4	-	2-4	<LOD[2]	SPE/GC-MS	XIAO <i>et al.</i> , 2001
Allemagne	7	6	-	3	3	SPE/HRGC-MS	KUCH et BALLSCHMITER, 2001
Allemagne (SO)	<LOD[3]-18	<LOD[4]-15	-	-	<LOD[4]-12	SPE/GC-MS	SPENGLER <i>et al.</i> , 2001
Rome, Italie	17	1,6	-	2,3	-	SPE/LC-MS-MS	D'ASCENZO <i>et al.</i> , 2003
Italie centrale	5-30	3-8	-	n.d.-1	n.d.	SPE/LC-MS-MS	LAGANÀ <i>et al.</i> , 2004
Barcelone, Espagne	<2,5-8,1	<5-14,5	-	<0,25-21,5	<5	SPE/LC-MS	PETROVIC <i>et al.</i> , 2002
Japon	2,5-34	0,3-2,5	-	-	-	SPE/LC-MS-MS	ISOBE <i>et al.</i> , 2003
Ontario, Canada	3*	6*	-	-	9*	SPE/GC-MS-MS	TERNES <i>et al.</i> , 1999a
Canada	1-96	0,2-14,7	-	-	-	SPE/GC-MS	SERVOS <i>et al.</i> , 2005

[1] 0,2 ng/L, [2] 0,05 ng/L, [3] 0,7 ng/L, [4] 0,4 ng/L

HRGC-MS : Chromatographie en phase gazeuse à haute résolution- spectrométrie de masse.

* Valeurs médianes données par les auteurs.

Tableau 6. Concentrations en œstrogènes présents dans les rivières.**Table 6. River water concentration of estrogens.**

Lieu d'échantillonnage	Concentrations (ng/L)					Méthode d'analyse	Référence
	E1	β E2	α E2	E3	EE2		
Paris, France	1,1-3,0	1,4-3,2	-	1,0-2,5	1,1-2,9	SPE/GC-MS	CARGOUËT <i>et al.</i> , 2004
Pays-Bas	<0,1-3,4	<0,3-5,5	<0,1-3	-	<0,1-4,3	SPE/GC-MS-MS	BELFROID <i>et al.</i> , 1999
Angleterre	0,2-10	<LOD ^[1] -7,1	-	<LOD ^[2] -3,1	<LOD ^[3]	SPE/GC-MS	XIAO <i>et al.</i> , 2001
Allemagne	<LOD ^[4]	<LOD ^[4]	-	-	<LOD ^[4]	SPE/GC-MS-MS	TERNES <i>et al.</i> , 1999a
Rome, Italie	1,5	0,11	-	0,33	0,04	SPE/LC-MS-MS	BARONTI <i>et al.</i> , 2000
Italie centrale	5-12	2-6	-	2-5	n.d.-1	SPE/LC-MS-MS	LAGANÀ <i>et al.</i> , 2004
Espagne (NE)	4,3	6,3	-	8	-	SPE/LC-MS	PETROVIC <i>et al.</i> , 2002
Japon	-	<LOD ^[5]	-	-	-	SPE/ELISA	BEHNISCH <i>et al.</i> , 2001
Japon	0,2-6,6	0,6-1,0	-	-	-	SPE/LC-MS-MS	ISOBE <i>et al.</i> , 2003
USA	27*	9*	30*	19*	73*	LLE/GC-MS	KOLPIN <i>et al.</i> , 2002
California, USA	-	0,05-0,8	-	-	<0,05-0,07	SPE/ELISA	HUANG ET SEDLAK, 2001
California, USA	-	0,38	-	-	-	SPE/GC-MS-MS	HUANG ET SEDLAK, 2001

[1] 0,03 ng/L, [2] 0,06 ng/L, [3] 0,05 ng/L, [4] 0,5 ng/L, [5] 1 ng/L.

LLE : extraction en phase liquide.

* Valeurs médianes données par les auteurs.

protéine précurseur du vitellus, quand ils sont exposés à des effluents d'eaux usées ou à des eaux de surface souillées. La VTG est une protéine seulement présente chez les poissons femelles, qui est induite par une activité œstrogénique. Ainsi, sa présence chez les poissons mâles suggère une exposition à des produits chimiques œstrogéniques (JOHNSON et SUMPTER, 2001). Des études sur le terrain employant des cages contenant des truites (*Oncorhynchus mykiss*), des gardons cyprinicoles sauvages (*Rutilus rutilus*) (JOBILING *et al.*, 1998) et des flets marins (*Platichthys flesus*) (ALLEN *et al.*, 1999) ont démontré que l'œstrogénicité persiste dans les eaux réceptrices, et les niveaux présents dans les rivières sont assez élevés pour induire des conséquences sérieuses sur la reproduction des espèces. De plus, les œstrogènes naturels et synthétiques semblent être les principaux responsables de la perturbation endocrinienne chez les poissons (DESBROW *et al.*, 1998; ROUTLEDGE *et al.*, 1998). En effet, HANSEN *et al.* (1998) et PURDOM *et al.* (1994) ont remarqué que des concentrations en β E2 aussi faibles que 1 ng/L induisent de la VTG chez les truites mâles. Dans l'étude réalisée par PURDOM *et al.* (1994), le composé EE2 a pu induire de la VTG chez les poissons mâles à partir d'une concentration de 0,1 ng/L. Les différentes limites œstrogéniques pouvant induire de la VTG chez un organisme sont synthétisées dans le tableau 7. Ainsi, les concentrations d'œstrogènes relevées dans les rivières (Tableau 6) sont généralement supérieures à la plus faible concentration pouvant induire un effet œstrogénique

chez les organismes aquatiques exposés (Tableau 7). De plus, beaucoup de communautés mondiales, dont l'Europe, utilisent, pour leur production d'eau potable, des ressources en eau provenant, en grande partie, des rivières et des nappes phréatiques (FILALI-MEKNASSI *et al.*, 2004a).

2.1 Les traitements conventionnels

Très peu de données existent sur le devenir des œstrogènes le long des procédés des STEP (DEPA, 2003; TERNES *et al.*, 1999b). De plus, une grande ambiguïté persiste sur les processus d'enlèvement mis en jeu (Tableau 8), et selon les auteurs, les proportions d'enlèvement entre la sorption et la biodégradation sont variables. Il est donc nécessaire d'approfondir les connaissances concernant les mécanismes d'enlèvement afin d'améliorer l'efficacité des systèmes de traitement existants.

2.1.1 Traitements physiques

Les techniques mécaniques de séparation, comme la sédimentation, provoqueraient un enlèvement significatif des œstrogènes de la phase aqueuse vers les boues primaires et secondaires (BIRKETT et LESTER, 2003). La caractéristique principale, qui détermine le devenir d'un contaminant donné dans l'eau, est sa capacité à réagir à des substances particulières. Ces substances particulières peuvent être naturelles (argile,

Tableau 7. Les plus basses concentrations observées, induisant de la VTG chez les organismes aquatiques.**Table 7. The lowest concentrations inducing VTG in aquatic organisms.**

	Niveau (ng/L)	Organismes étudiés	Référence
βE2	1	Truites mâles	PURDOM <i>et al.</i> , 1994; HANSEN <i>et al.</i> , 1998
	1-10	Poissons mâles	ROUTLEDGE <i>et al.</i> , 1998; PETROVIC <i>et al.</i> , 2002
EE2	1	Poissons tête-de-boule (<i>Pimephales promelas</i>)	PAWLOWSKI <i>et al.</i> , 2004
	0,1	Poissons mâles	PURDOM <i>et al.</i> , 1994; METCALFE <i>et al.</i> , 2001
	0,1-10	Poissons et organismes aquatiques	ROUTLEDGE <i>et al.</i> , 1998; LARSSON <i>et al.</i> , 1999
Estrogènes naturels et synthétiques	<0,1	Poissons mâles	DEPA, 2003

Tableau 8. Ambiguïté sur les processus d'enlèvement des estrogènes.**Table 8. Issue concerning the removal process of estrogens.**

	Sorption	Biodégradation	Soluble	Référence
E3	-	80-95 %	-	LEE ET PEART, 1998
	-	95 %	-	BARONTI <i>et al.</i> , 2000
E1	-	(E1) ¹	-	JOHNSON ET SUMPTER, 2001
βE2	(βE2) ¹	-	-	JOHNSON ET SUMPTER, 2001
	-	90 %	-	TERNES <i>et al.</i> , 1999a
	28 %	-	-	KOZAK <i>et al.</i> , 2001
EE2	68 %	-	-	KOZAK <i>et al.</i> , 2001
	-	20 %	-	DEPA, 2003
	Quantité importante	10 %	Majorité	MASTRUP <i>et al.</i> , 2001
Équivalent en βE2	3 % ²	87 % ²	-	KÖRNER <i>et al.</i> , 2000

¹JOHNSON et SUMPTER (2001) ne donnent pas un pourcentage précis mais rapporte que βE2 est adsorbé alors que E1 est biodégradé.

²Sur la base de l'activité estrogénique.

sédiments, micro-organismes) ou ajoutées pendant le traitement (boues activées, charbon actif en poudre, résine échangeuse d'ions, coagulants) (SCHÄFER et WAITE, 2002). La solubilité aqueuse, le coefficient de partage organique carbone/eau (K_{OC}) et le coefficient de partage octanol-eau (K_{OW} , Tableau 1) influencent la sorption d'un composé pendant le traitement (BIRKETT et LESTER, 2003). Les valeurs du $\log(K_{OW})$ des estrogènes indiquent que ces composés devraient sensiblement s'adsorber sur les sédiments et les boues (TERNES *et al.*, 2002). Cette hypothèse est confortée par la détection de concentrations élevées en estrogènes dans l'eau provenant de la déshydratation des boues d'épuration (MATSUI *et al.*, 2000) et dans les boues d'épuration digérées (TERNES *et al.*, 2002). En plus de la sorption sur les solides

en suspension comme mécanisme d'enlèvement, il est possible que les composés puissent être adsorbés sur des corps gras non polaires ainsi que des lipides présents dans les eaux usées brutes (BIRKETT et LESTER, 2003).

Les composés organiques à l'état de trace, tels que les hormones stéroïdiennes naturelles, peuvent être également enlevés en utilisant la nanofiltration (NF) ou l'osmose inverse (RO) et peuvent ainsi s'accumuler dans le résidu solide concentré (SCHÄFER *et al.*, 2003). La microfiltration (MF) et l'ultrafiltration (UF) n'enlèvent pas normalement les petits composés polaires, cependant SCHÄFER et WAITE (2002) ont observé que l'enlèvement des contaminants à l'état de trace par des membranes submergées de MF et d'UF était

aussi élevé que lors d'un traitement avec du charbon actif en poudre (PAC). Cet enlèvement était élevé pour des valeurs de pH faibles et neutres, alors qu'il était sensiblement plus faible à un pH supérieur à 10,5. Les études de CHANG *et al.* (2002) sur la MF ont confirmé que des concentrations significatives d'hormones stéroïdiennes naturelles, telles que E1, pouvaient s'accumuler sur les membranes hydrophobes à fibres creuses grâce à la sorption. Par ailleurs, SNYDER (2002) a observé que quand les molécules prennent une charge négative à pH élevé, une répulsion entre la membrane chargée négativement et les anions organiques cause la réduction de l'adsorption lors d'un procédé de NF, et le transport des particules est alors facilité par les membranes. Cependant, il n'y a aucun effet du pH sur la rétention quand les pores sont plus petits que les contaminants, et dans ce cas, la membrane est une barrière efficace indépendamment des interactions chimiques (SNYDER, 2002).

SCHÄFER *et al.* (2002) ont également montré que la présence de substances particulières, qui adsorbent de tels contaminants, peut, de manière significative, augmenter la capacité d'une MF, d'une UF, et d'une NF, pour enlever les contaminants à l'état de trace. Ainsi, un prétraitement approprié des eaux usées suivi d'un procédé hybride - MF ou UF combiné avec, par exemple, du PAC, un coagulant ou une résine échangeuse d'ion (MIEX) - pourrait enlever une quantité considérable de contaminants de petite taille, tels que les hormones stéroïdiennes (SCHÄFER *et al.*, 2002). En effet, SCHÄFER *et al.* (2001) ont montré qu'un procédé hybride couplant une MIEX à une MF a permis une adsorption jusqu'à 70 % de E1. Par ailleurs, ONG *et al.* (2001) ont signalé que le procédé hybride PAC, couplé à une MF, s'est avéré très efficace pour l'enlèvement de E1 (jusqu'à 90 %) pour les conditions étudiées.

Il est donc important de comprendre les effets de rétention, d'adsorption et de désorption avant de choisir la membrane, qui doit agir comme une barrière fiable aux contaminants (SCHÄFER et WAITE, 2002). De ce fait, des recherches sur les aspects fondamentaux et appliqués du procédé membranaire pourront mener à une optimisation de son efficacité et contribuer à l'amélioration des stratégies de traitements (FILALI-MEKNASSI *et al.*, 2004a).

2.1.2 Traitements chimiques

Des recherches comparatives ont été menées sur les adsorbants utilisés communément dans l'industrie de traitement des eaux, incluant le PAC, le chlorure ferrique (FeCl_3) et le MIEX, qui permettent généralement d'enlever des contaminants de petite taille, tels que les hormones stéroïdiennes (SCHÄFER et WAITE, 2002). De plus, Les résultats ont démontré que le FeCl_3 et le MIEX ne sont pas très adéquats pour enlever les estrogènes. Par contre, ONG

et al. (2001) et SCHÄFER et WAITE (2002) ont montré que le PAC est très efficace vis-à-vis de l'enlèvement de E1. Par ailleurs, ZHANG et ZHOU (2005) ont remarqué que la capacité d'adsorption du charbon actif, pour l'enlèvement de E1 et βE_2 , décroît lorsque que des surfactants et/ou de l'acide humique sont présents.

2.1.3 Traitements biologiques

Dans une étude sur la distribution en E1 et en βE_2 dans 18 stations municipales de traitement d'eaux usées à travers le Canada, SERVOS *et al.* (2005) ont noté que le lit bactérien n'a permis aucun enlèvement significatif du βE_2 . De plus, SVENSON *et al.* (2003) ont rapporté que les lits bactériens étaient moins efficaces que les systèmes à boues activées pour l'enlèvement de l'activité œstrogénique, et les taux d'enlèvement les plus élevés ont été obtenus dans les stations de traitement utilisant des procédés combinant des traitements biologique et chimique de la matière organique, de l'azote et du phosphore. Par ailleurs, SERVOS *et al.* (2005) ont rapporté que les lagunes étaient généralement très efficaces pour l'enlèvement du βE_2 (80 % à 98 % d'enlèvement), et que les stations avec un procédé de nitrification avaient permis une augmentation du taux d'enlèvement des hormones et de leur activité œstrogénique.

Cependant, le procédé à boue activée ne permet pas une complète biodégradation ou conversion en biomasse des composés organiques présents à l'affluent des STEPs. En effet, les estrogènes retrouvés dans les effluents des STEPs sont des sous-produits d'une décomposition incomplète (JOHNSON et SUMPTER, 2001). Les études en batch réalisées par JOHNSON et SUMPTER (2001) ont indiqué que E1 et EE2 ne sont pas complètement éliminés dans un traitement à boue activée, dans les configurations actuelles du procédé. Les données recueillies (Tableaux 9 et 10) suggèrent que les procédés à boue activée peuvent enlever plus de 60 % de βE_2 , de E3 et de EE2, tandis que les performances d'enlèvement pour E1 apparaissent être plus faibles et beaucoup plus variables. De plus, BARONTI *et al.* (2000) ont relevé, dans six STEPs employant un système à boues activées, que dans quatre tests sur trente, les concentrations à l'effluent en E1 étaient encore plus élevées que les concentrations à l'affluent.

JOHNSON et SUMPTER (2001) et ONDA *et al.* (2003) ont conclu qu'il est nécessaire de considérer le procédé de conversion du βE_2 en E1. En effet, les résultats en batch obtenus par ESPERANZA *et al.* (2004) et ONDA *et al.* (2003) ont indiqué que βE_2 était transformé en E1, comme produit intermédiaire. LEE et LIU (2002) ont examiné le devenir du βE_2 dans des réacteurs à boues activées aérobies et anaérobies, et ont observé une rapide dégradation du βE_2 en E1, mais n'ont pas observé la formation d'autres métabolites majeurs et/ou stables. De plus, chez les humains et les animaux, les estrogènes sont sécrétés dans les urines comme glucuroconjugués ou conjugués

Tableau 9. Enlèvement des estrogènes durant un procédé à boue activée de STEP.
Table 9. Estrogens removal during activated sludge process of STEPs.

	Concentrations (ng/L)		Enlèvement (%)	Type de matrice	Références
	Affluent	Effluent			
β E2	11	1,6	86	Eaux usées municipales	D'ASCENZO <i>et al.</i> , 2003
	9,7	4	59	Eaux usées domestiques	JOHNSON <i>et al.</i> , 2000
	28,1	1,2	96	Eaux usées domestiques	ONDA <i>et al.</i> , 2003
	-	-	100	Eaux usées municipales	TERNES <i>et al.</i> , 1999b
E1	44	17	61	Eaux usées municipales	D'ASCENZO <i>et al.</i> , 2003
	31	24	23	Eaux usées domestiques	JOHNSON <i>et al.</i> , 2000
	43,1	12,3	69	Eaux usées domestiques	ONDA <i>et al.</i> , 2003
	-	-	83	Eaux usées municipales	TERNES <i>et al.</i> , 1999b
E3	72	2,3	97	Eaux usées municipales	D'ASCENZO <i>et al.</i> , 2003
	57,3	11,7	80	Eaux usées domestiques	JOHNSON <i>et al.</i> , 2000
	381,5	5,6	99	Eaux usées domestiques	ONDA <i>et al.</i> , 2003
EE2	4,8	1,4	71	Eaux usées domestiques	JOHNSON <i>et al.</i> , 2000
	-	-	78	Eaux usées municipales	TERNES <i>et al.</i> , 1999b

sulfatés (JÜRGENS *et al.*, 2002; LAYTON *et al.*, 2000). Sur cette base, JOHNSON et SUMPTER (2001) ont présumé que le comportement anormal du composé E1 libre observé dans leur étude et dans celles de BARONTI *et al.* (2000) et SHORE *et al.* (1993), était le résultat d'une déconjugaison microbienne du conjugué E1 - estrone-3-sulfate (E1-3S) - pendant le traitement à boues activées de la STEP. En effet, un certain nombre d'études ont suggéré que la déconjugaison pourrait se produire à travers les procédés microbiens dans les STEPs (ALLEN *et al.*, 1999; DESBROW *et al.*, 1998; JÜRGENS *et al.*, 2002; LAYTON *et al.*, 2000; TERNES *et al.*, 1999b; TYLER et ROUTLEDGE, 1998) et dans les rivières (ALLEN *et al.*, 1999). La figure 2 représente une schématisation simplifiée du cheminement du β E2 et de E1 durant un procédé biologique.

Par ailleurs, la forme des estrogènes influence considérablement le pouvoir œstrogénique du composé. MATSUI *et al.* (2000) ont comparé l'activité œstrogénique de divers estrogènes. Les auteurs ont conclu que les potentiels œstrogéniques des formes conjuguées des estrogènes sont visiblement très inférieurs aux activités œstrogéniques des formes non conjuguées. Le clivage du glucuroconjugué pendant le traitement peut donc considérablement augmenter l'activité œstrogénique de l'effluent (SERVOS *et al.*, 2005). Cependant, la conjugaison augmente sa solubilité dans l'eau et ainsi ces composés deviennent plus mobiles dans l'environnement que les hormones libres correspondantes (KOZAK *et al.*, 2001).

De même, l'hormone synthétique EE2 est métabolisée dans le corps humain avant sa sécrétion. Elle se retrouve alors surtout sous la forme conjuguée (CARR *et al.*, 1998; JÜRGENS *et al.*, 2002). Dans un système à boues activées, TURAN (1995) n'a rapporté aucun changement dans la concentration en EE2 après plus de 120 heures de traitement. D'autre part, dans des expériences en laboratoire avec des boues activées provenant de STEPs municipales, TERNES *et al.* (1999b) ont confirmé, sous condition aérobie, la persistance du EE2. Cependant, quand VADER *et al.* (2000) ont ajouté de l'hydrazine, en tant que donneur externe d'électrons pour fournir de l'énergie réductrice illimitée, la dégradation du EE2 était alors légèrement plus importante. De plus, LAYTON *et al.* (2000) et VADER *et al.* (2000) ont constaté que sous des conditions de dénitrification, il n'y avait aucune dégradation du EE2, tandis que des boues nitrifiées oxydaient le EE2 en composés plus hydrophobes (VADER *et al.*, 2000). Par contre, LEE et LIU (2002) ont prouvé, à la suite d'expériences en batch, que le β E2 était, sous des conditions anaérobies, plus persistant que sous des conditions aérobies, mais restait toujours biodégradable. Cependant, DEPA (2004) ont observé que dans un système de boue activée sous conditions anaérobies, les taux de dégradation en E1 et EE2 étaient 10 à 20 fois inférieurs que sous conditions aérobies, alors que la dégradation du β E2 n'était sensiblement pas changée. Par ailleurs, l'enlèvement des estrogènes peut être influencé par le temps de rétention hydraulique (TRH) et l'âge de boues (TRS) employés par les STEPs (BIRKETT et LESTER, 2003; DEPA, 2002). Par ailleurs, SHI *et al.*

Tableau 10. Évaluation de l'activité oestrogénique durant différents procédés de traitement de STEP's (compilé de SVENSON *et al.*, 2003).

Table 10. Assessment of the estrogenic activity during different STEP's treatment processes (compiled from SVENSON *et al.*, 2003).

Procédé de traitement utilisé		Concentration en ng estradiol équivalent /L		Efficacité d'enlèvement (%)
Traitement biologique	Précipitation	Affluent	Effluent	
-	Directe, Al	11,9	12,4	-
-	Directe, Al	10,8	12,7	-
-	Directe, Fe(III)	5,45	5,9	-
-	Directe, chaux	4,15	1,1	74
Boue activée	Pré, Fe(III)	29,8	12,3	59
Boue activée	Simultanée, Al	5	0,3	94
Boue activée	Simultanée, Al	10,2	4,3	58
Boue activée	Simultanée, Fe(III)	5	1,6	68
Boue activée	Simultanée + post, Fe(III)	12,5	1,45	88
Boue activée	Pré + post, Al	8	2,55	68
Boue activée & biosorption	Post, Al	6,05	1,2	80
Boue activée & enlèvement de l'azote	Post, Al	3,85	<0,1	>97
Boue activée & enlèvement de l'azote	Pré, Fe(II)	19,5	<0,1	>99
Lit bactérien/ Boue activée	Pré + post, Al	6,95	<0,1	>99
Lit bactérien	Pré, Al	6,75	1,7	75
Lit bactérien	Post, Al	22,35	14,85	34
Lit bactérien	Post, Al	3,05	10,75	-
Bio rotor	Post, Fe(III)	1,6	5,25	-

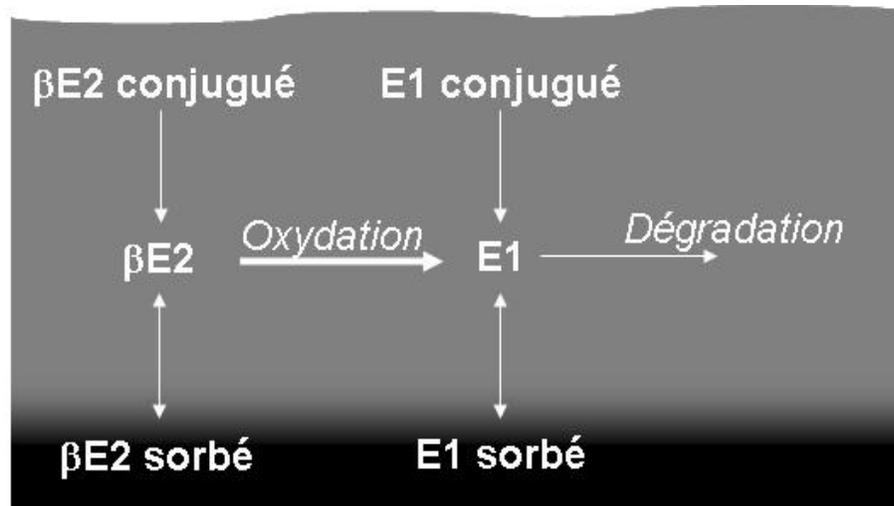


Figure 2. Biodégradation et sorption du 17 α -estradiol et de l'estrone.
Biodegradation and sorption of 17 α -estradiol and estrone.

(2004) ont étudié la biodégradabilité des estrogènes naturels et synthétiques en employant des boues activées nitrifiées (NAS). Les résultats ont confirmé que le NAS dégrade de manière significative les estrogènes naturels et synthétiques. Parmi les quatre estrogènes, le β E2 a été le plus facilement dégradé et il est clair que E1 n'a été seulement qu'un sous-produit transitoire et consécutivement dégradé en d'autres composés par le NAS. Concernant le EE2, SHI *et al.* (2004) ont trouvé le même comportement que rapporté par VADER *et al.* (2000). SHI *et al.* (2004) ont aussi montré que les bactéries capables d'oxyder l'ammonium, telles que *Nitrosomonas europaea*, peuvent contribuer à la dégradation des estrogènes par le NAS. Toutefois, le NAS dégrade les estrogènes et leurs sous-produits, alors que *Nitrosomonas europaea* ne dégrade que les estrogènes. Ainsi, d'autres micro-organismes pourraient être responsables de la dégradation des sous-produits. En effet, E1 a été produit quand le NAS a dégradé le β E2, alors que E1 n'a pas été produit durant la dégradation du β E2 par *Nitrosomonas europaea*. Ainsi, la dégradation du β E2 par la formation intermédiaire de E1 est considérée être provoquée par d'autres bactéries hétérotrophes et non pas par des bactéries nitrifiantes, telles que *Nitrosomonas europaea*.

D'autre part, comme les estrogènes sont des composés organiques hydrophobes de faible volatilité (Tableau 1), la sorption dans les boues pourrait jouer un rôle important dans l'enlèvement de ces composés durant le traitement biologique. En général, pour les composés les plus hydrophobes, comme le EE2, la sorption dans les boues semble jouer un rôle important dans l'enlèvement de ces composés présents en solution, tandis que pour les composés relativement faiblement hydrophobes, comme E3, la biodégradation serait le facteur privilégié (JOHNSON et SUMPTER, 2001). Dans une récente étude danoise sur les procédés d'enlèvement des estrogènes dans les boues activées (DEPA, 2004), les résultats ont indiqué qu'environ 35-45 % de E1 et 55-65 % du β E2 et EE2 peuvent être absorbés sur les boues. Cependant, lorsque FUERHACKER *et al.* (1999) ont employé du β E2 marqué pour étudier le devenir de ce composé dans les STEP, ils ont conclu qu'à de faibles concentrations, la majorité du β E2 marqué est restée dans la phase liquide, et ainsi les propriétés physico-chimiques, telles que le k_{ow} , n'ont pas reflété la situation pour des concentrations de l'ordre du ng (FUERHACKER *et al.*, 1999).

Le bioréacteur membranaire a prouvé son efficacité pour enlever les contaminants organiques et inorganiques, ainsi que des entités biologiques provenant des eaux usées (CICEK, 2002). Comme les estrogènes se lient rapidement à la matière organique, le bioréacteur à membrane peut fournir un environnement approprié à la biodégradation des estrogènes. En effet, le bioréacteur membranaire contient une quantité élevée en matière organique et en matières particulaires et colloïdales, ainsi que des concentrations élevées en biomasse. En outre,

la possibilité de maintenir des TRS élevés dans le bioréacteur membranaire permet d'avoir une culture bactérienne diverse, incluant des organismes à croissance lente, capables de briser les molécules organiques complexes (CICEK *et al.*, 1999). Ainsi, certaines configurations du bioréacteur membranaire permettraient donc de retenir et de biodégrader les estrogènes naturelles et synthétiques (CICEK, 2002).

2.2 Les traitements dits avancés

Plusieurs études ont aussi évalué le potentiel des traitements dits avancés (tels que la chloration, l'ozonation) pour enlever les estrogènes des effluents de STEP. Ces procédés de décomposition devraient être plus favorisés que les procédés de séparation (tels que l'adsorption sur charbon actif, la sédimentation et la filtration sur membrane), qui concentrent les estrogènes dans les boues (NAKAGAWA *et al.*, 2002).

2.2.1 Procédé de chloration

HU *et al.* (2003) et MORIYAMA *et al.* (2004) ont prouvé que le β E2 et le EE2, respectivement, réagissent rapidement avec le HOCl et sont complètement enlevés (Tableau 11). De plus, KOBUE *et al.* (2002) ont rapporté que l'activité œstrogénique diminuait en raison de la chloration. Cependant, plusieurs produits chlorés sont formés, et certains produits chlorés sont cancérogènes et/ou mutagènes (MORIYAMA *et al.*, 2004). HU *et al.* (2003) ont principalement observé la formation du 4-chloro-E2, 2,4-dichloro-E2 et 2,4-dichloro-E1, et d'autres composés non identifiés durant le traitement du β E2 avec le chlore. Les auteurs ont conclu que les sous-produits de la réaction présentaient une activité œstrogénique. D'ailleurs, MORIYAMA *et al.* (2004) ont confirmé la formation de deux sous-produits dans les solutions fortement chlorées après 60 minutes de traitement d'une solution de EE2 (4Cl-EE2, 1-6 mol % ; 2,4-diCl-EE2, 3-25 mol %). L'activité œstrogénique du 4-Cl-EE2 était semblable à celle du EE2, et l'activité du 2,4-diCl-EE2 était d'environ 10 fois inférieure.

2.2.2 Procédé d'ozonation et les procédés d'oxydation dits avancés (AOPs)

KOSAKA *et al.* (2000), NAKAGAWA *et al.* (2002) et TERNES *et al.* (2003) ont pu considérablement éliminer divers estrogènes pendant un traitement à ozonation (Tableau 11). De plus, HUBER *et al.* (2003) ont déterminé, durant des expériences en laboratoire, les constantes de vitesse du EE2 pour le procédé d'ozonation ($k_{O_3} = 7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) et pour l'AOP ($K_{OH} = 9,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Cependant, les estrogènes coexistent avec d'autres composés organiques et inorganiques, dont les concentrations sont relativement élevées dans les eaux. La réaction avec le radical hydroxyle (HO \cdot) est moins sélective, puisque le HO \cdot est inefficacement consommé par les composés organiques et inorganiques. Ainsi, les efficacités d'enlèvement

Tableau 11. Enlèvement des œstrogènes durant un traitement dit avancé.**Table 11. Estrogens removal during advanced treatment processes.**

		Enlèvement (%)	T	Dose ajoutée	[EDC]	Référence
Ozonation	E1	>80	18 min	5 mg O ₃ /L	0,015 µg E1/L ⁽¹⁾	TERNES <i>et al.</i> , 2003
	E1, βE2	95	10 min	5 mg O ₃ /L	9,7-28 ng E1/L ⁽²⁾ 3,0-21 ng βE2/L ⁽²⁾	NAKAGAWA <i>et al.</i> , 2002
Chloration	βE2	100	10 min	1,46 mg/L de sodium hypochlorite	50 µg βE2/L ⁽³⁾	HU <i>et al.</i> , 2003
	βE2	^(a)	36 H	1,5 mg/L de Chlore	10 ⁻⁷ M de βE2 ⁽³⁾	LEE <i>et al.</i> , 2004
	EE2	100	5 min	1mmol/L de Chlore	0,2 mmol EE2/L ⁽³⁾	MORIYAMA <i>et al.</i> , 2004
TiO ₂ + UV	βE2	98	3,5 H	TiO ₂ immobilisé	0,05-3 µmol βE2/L ⁽³⁾	COLEMAN <i>et al.</i> , 2000
	βE2	99	30 min	1,0 g/L de TiO ₂ en suspension	10 ⁻⁶ M de βE2 ⁽³⁾	OHKO <i>et al.</i> , 2002
		100 ^(b)	3 H			

T : Temps de réaction, ^(a) Elimination complète de l'activité œstrogénique, ^(b) Complètement décomposé en CO₂,

⁽¹⁾ Effluent d'une STEP municipale, ⁽²⁾ Eaux usées provenant d'un traitement secondaire, ⁽³⁾ Eau synthétique.

des œstrogènes dépendent des concentrations en œstrogènes, des composés coexistants et de leurs réactivités avec l'ozone et le HO[•]. Dans son étude, KOSAKA *et al.* (2000) ont prouvé que le βE2 est fortement réactif avec l'ozone, puisque ce composé a deux groupes hydroxyles, groupes fonctionnels réactifs envers l'ozone. De plus, KOSAKA *et al.* (2000) ont également conclu que la décomposition du βE2 a été peu affectée par la présence de l'acide humique.

En outre, les sous-produits d'ozonation sont encore inconnus (TERNES *et al.*, 2003). Cependant, TERNES *et al.* (2003) ont rapporté que l'ozonation augmente généralement le nombre de groupes fonctionnels et la polarité de la molécule. En effet, les œstrogènes hydroxylés devraient ainsi perdre leur affinité avec le récepteur d'œstrogène, et donc réduire considérablement les activités œstrogéniques des eaux usées, mais cette supposition reste à être prouvée (TERNES *et al.*, 2003). Dans l'étude de HUBER *et al.* (2003) sur les cheminements de dégradation, il est accepté qu'une majeure partie des réactions avec les radicaux OH aurait lieu sur les cycles benzènes, ayant pour résultat le clivage des cycles phénoliques. Sur la base de cette information, HUBER *et al.* (2003) ont pu conclure que les modifications provoquées par l'ozonation ou les AOPs devraient être suffisantes pour éliminer les effets œstrogéniques du EE2. Cependant, les réactions avec l'ozone et les radicaux OH pendant un procédé

d'ozonation n'auront pas comme conséquence la minéralisation complète du EE2 (HUBER *et al.*, 2003).

2.2.3 Réactions de photolyse

Des réactions de photolyse ont été intensivement étudiées pour éliminer les œstrogènes de l'environnement aqueux (COLEMAN *et al.*, 2000; LIU et LIU, 2004; OHKO *et al.*, 2002; SEGMULLER *et al.*, 2000, Tableau 11). LIU et LIU (2004) ont examiné la photolyse directe, par une lampe à ultraviolet et une lampe à mercure à haute pression (UV-Vis), du βE2 et du E1 à des concentrations de l'ordre du mg/L. Cependant, ces concentrations ne représentent pas les concentrations environnementales de ces composés (ng/L). Ils ont pu prouver que la photolyse des œstrogènes cause le clivage et l'oxydation des cycles benzènes formant ainsi des composés contenant des groupes carbonyles. D'ailleurs, OHKO *et al.* (2002), dans son étude sur la dégradation du βE2 par photolyse au bioxyde de titane (TiO₂), ont montré que le cycle phénol de la molécule βE2 devrait être le point de départ de l'oxydation photocatalytique du βE2. De plus, puisque les produits intermédiaires n'ont pas de cycle phénol, OHKO *et al.* (2002) ont conclu que leurs activités œstrogéniques sont négligeables.

2.3 Les traitements enzymatiques

Le traitement des déchets industriels, des eaux usées, des boues et des sols, contaminés par des phénols et d'autres composés aromatiques, par des enzymes telles que des peroxydases (POD, AURIOL *et al.*, 2005; FILALI-MEKNASSI *et al.*, 2004b; KINSLEY et NICELL, 2000; SAKUYAMA *et al.*, 2003; SUZUKI *et al.*, 2003; WAGNER et NICELL, 2002) ou des oxydases polyphénoliques (PPO, BEVILAQUA *et al.*, 2002; FUKUDA *et al.*, 2001; IKEHATA et NICELL, 2000; SUZUKI *et al.*, 2003; TSUTSUMI *et al.*, 2001) est une nouvelle et intéressante stratégie. De plus, ce procédé de traitement a été efficacement appliqué pour l'enlèvement de phénols et produits phénoliques dans les eaux usées (COOPER et NICELL, 1996; EDWARDS *et al.*, 1999; WADA *et al.*, 1995). Les enzymes peuvent agir avec une grande spécificité sur les composés aromatiques, qui peuvent être ensuite enlevés par précipitation ou transformés en d'autres produits (CAZA *et al.*, 1999; KARAM et NICELL, 1997). Cependant, peu de données existent sur l'oxydation enzymatique des estrogènes.

SUZUKI *et al.* (2003) ont rapporté l'application de l'enzyme peroxydase de manganèse (MnP) et du système laccase (enzyme oxydase poly-phénolique)-médiateur pour le traitement du β E2 et du EE2. Ils ont pu considérablement réduire la concentration en β E2 et EE2 et leur activité œstrogénique, après une heure de traitement. De plus, comme aucun métabolite dans le mélange n'a été trouvé, SUZUKI *et al.* (2003) ont suggéré que la réduction des activités œstrogéniques du β E2 et EE2 pourrait être due au clivage du cycle aromatique de ces composés (SUZUKI *et al.*, 2003). Cependant, comme l'utilisation de l'enzyme MnP demande des concentrations élevées en Mn(III), son application dans le traitement des eaux usées semble irréalisable (KARAM et NICELL, 1997). Par ailleurs, AURIOL *et al.* (2005) ont montré que dans une eau synthétique à pH 7 et à 25 ± 1 °C, l'enzyme peroxydase de raifort (HRP - initiale activité de 0,02 U/mL) a permis d'atteindre 92-100 % d'enlèvement en E1, β E2, E3 et EE2 en une heure de traitement. En outre, les expériences en eaux usées ont montré que le procédé de traitement enzymatique semble réalisable, cependant pour une même activité initiale en HRP, l'enlèvement des quatre estrogènes était considérablement plus faible (19-37 %) dans l'eau usée que dans l'eau synthétique (AURIOL *et al.*, 2005). Les auteurs ont supposé que cette diminution dans l'enlèvement des estrogènes pourrait être due à l'inhibition de l'enzyme ou à la consommation de l'oxydant par des composés organiques présents dans l'eau usée.

3. DISCUSSION ET CONCLUSION

Ainsi, il est généralement observé qu'un traitement primaire seul ne permet pas, ou très peu, l'enlèvement des

estrogènes des eaux usées, tandis qu'un traitement secondaire à boue activée réduit de manière significative les quantités d'estrogènes (BARONTI *et al.*, 2000; D'ASCENZO *et al.*, 2003; JOHNSON et SUMPTER, 2001; ONDA *et al.*, 2003; SVENSON *et al.*, 2003). D'ailleurs, le TRS semble avoir une influence positive sur la capacité du système à boues activées à éliminer les estrogènes. Il s'avère que le β E2 et le E3 sont très efficacement enlevés dans les boues activées, alors que le taux d'enlèvement en E1 et en EE2 est plus faible et variable. Cependant, le procédé à boue activée ne permet pas d'atteindre des concentrations à l'effluent en estrogènes, qui respectent les niveaux seuils (0,1 ng/L) déterminés comme produisant des effets œstrogéniques chez les organismes aquatiques (Tableaux 9 et 10). Par exemple, SERVOS *et al.* (2005) ont rapporté que la dégradation des estrogènes dans des réacteurs aérobies en batch contenant une boue d'épuration était très rapide (95 % d'enlèvement en β E2 et E1, en moins de 24 heures), cependant, même après 120 heures de traitement, une activité œstrogénique a pu être détectée.

Par ailleurs, basés sur la littérature, les deux principaux procédés d'enlèvement des estrogènes des eaux usées sont la sorption et la dégradation dans un système à boues activées. Dans le cas où les contaminants sont adsorbés sur les boues activées, ils s'accumulent dans les déchets solides des STEP. Et ainsi, l'application des boues sur les champs agricoles peut causer une contamination potentielle des sols et des eaux souterraines (TERNES *et al.*, 1999a). En effet, MATSUI *et al.* (2000) ont trouvé que pendant la déshydratation des boues de différentes STEP au Japon, de grandes quantités d'estrogènes ont été libérées dans la phase aqueuse. Dans d'autres cas, ces contaminants, dissous ou liés aux composés organiques naturels dissous, sont facilement transportés par la STEP (SCHÄFER *et al.*, 2002) et se retrouvent ainsi dans les effluents de STEP et polluent les eaux de surface.

Incontestablement, étant donné que les estrogènes présentent une activité œstrogénique à très faible concentration (0,1 ng/L), les techniques actuellement appliquées dans le traitement des eaux usées sont inadéquates pour enlever de manière significative les estrogènes (COLEMAN *et al.*, 2000; JIANG *et al.*, 2005; TERNES *et al.*, 2003). Par conséquent, des technologies plus évoluées, telles que les procédés de chloration, d'ozonation, les procédés de décomposition, ont été développées. En effet, ces procédés montrent un potentiel élevé pour l'enlèvement des estrogènes. Cependant, peu de données existent et la plupart des études ont été effectuées avec des eaux synthétiques, contenant des concentrations en estrogènes largement supérieures aux concentrations trouvées dans l'environnement (Tableau 11). Ainsi, d'autres investigations devraient être menées pour déterminer si ces techniques sont également efficaces pour l'enlèvement d'estrogènes, à des concentrations de l'ordre du ng/L et en utilisant des eaux contenant d'autres particules, telles que dans le cas des

eaux usées. De plus, la majorité des traitements dits avancés forment des sous-produits cancérigènes ou dont leur activité œstrogénique est soit inconnue, soit identique ou plus élevée que l'activité du composé mère (HU *et al.*, 2003; MORIYAMA *et al.*, 2004). Ainsi, des procédés de traitement plus efficaces, tout en intégrant le concept du « low-cost », devraient être développés pour réduire le rejet des estrogènes et de leurs sous-produits dans l'environnement.

Un nouveau procédé de traitement à considérer pour les estrogènes serait les systèmes enzymatiques. Ces procédés montrent un potentiel pour l'enlèvement des composés aromatiques, tels que les estrogènes dans les eaux usées. De plus, les systèmes de traitement enzymatique ont de nombreux avantages par rapport aux autres traitements dits conventionnels (KARAM et NICELL, 1997; FLOCK *et al.*, 1999). Entre autres, ces procédés requièrent un faible besoin d'énergie et ne présentent aucun danger pour l'environnement. Cependant, KARAM et NICELL (1997) ont rapporté que l'utilisation de certaines enzymes, comme traitement additionnel, peut considérablement augmenter le coût global du traitement. Toutefois, plusieurs recherches actuelles développent la production d'enzymes en utilisant des eaux usées, des boues et d'autres biomasses municipales et industrielles, comme substrat de base (IKEHATA *et al.*, 2004; TYAGI *et al.*, 2002). Le développement de ces techniques de production d'enzymes permettra de réduire le coût global du traitement enzymatique, et rendre ainsi ce procédé de traitement rentable pour l'enlèvement des estrogènes des eaux usées. Par ailleurs, très peu de données existent sur la dégradation enzymatique des estrogènes naturels et synthétiques. Ainsi, d'autres recherches dans ce domaine sont nécessaires.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AERNI H.R., B. KOBLER, B.V. RUTISHAUSER, F.E. WETTSTEIN, R. FISCHER, W. GIGER, A. HUNGERBUHLER, M.D. MARAZUELA, A. PETER, R. SCHONENBERGER, A.C. VOGELI, J.F. SUTER et R.I.L. EGGEN (2004). Combined biological and chemical assessment of estrogenic activities in wastewater treatment plant effluents. *Analyt. Bioanalyt. Chem.*, 378, 688-696.
- ALLEN Y., P. MATTHIESEN, A.P. SCOTT, S. HAWORTH, S. FEIST et J.E. THAIN (1999). The extent of estrogenic contamination in the UK estuarine and marine environments - further survey of flounder. *Sci. Total Environ.*, 233, 5-20.
- ARCAND-HOY L.D., A.C. NIMROD et W.H. BENSON (1998). Endocrine modulating substances in the environment: estrogenic effects of pharmaceutical products. *Int. J. Toxicol.*, 17, 139-158.
- AURIOL M., Y. FILALI-MEKNASSI, C. ADAMS et R.D. TYAGI (2005). HRP-catalyzed oxidation of steroid estrogens in synthetic water vs. wastewater effluent. Compte rendu du 21^e Congrès du Canada sur la Qualité de l'Eau (ACQE), Québec, Canada, 4 novembre 2005.
- BARONTIC., R. CURINI, G. D'ASCENZO, A. DICORCIA, A. GENTILI et R. SAMPERI (2000). Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river water. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5059-5066.
- BEHNISCH P.A., K. FUJII, K. SHIOZAKI, I. KAWAKAMI et S. SAKAI (2001). Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere*, 43, 977-984.
- BELFROID A.C., A. VAN DER HORST, A.D. VETHAAK, A.J. SCHAFER, G.B.J. RIJS, J. WEGENER et W.P. COFINO (1999). Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and wastewater in Netherlands. *Sci. Total Environ.*, 225, 101-108.
- BEVILAQUA J.V., M.C. CAMMAROTA, D.M.G. FREIRE et Jr.G.L. SANT'ANNA (2002). Phenol removal through combined biological and enzymatic treatment. *Braz. J. Chem. Eng.*, 19, 151-158.
- BIRKETT J.W. et J.N. LESTER (2003). Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes, IWA Publishing, London, UK.
- CARGOUËT M., D. PERDIZ, A. MOUATASSIM-SOUALI, S. TAMISIER-KAROLAK et Y. LEVI (2004). Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). *Sci. Total Environ.*, 324, 55-66.
- CARR B.R., J.E. GRIFFIN et J.D. WILSON (1998). Fertility controls and its complications. Dans : Williams Textbook of Endocrinology, 9^e édition, FOSTER D.W., KRONENBERG H.M. et LARSEN P.R. (Éditeurs), pp. 901-925.
- CAZA N., J.K. BEWTRA, N. BISWAS et K.E. TAYLOR (1999). Removal of phenolic compounds from synthetic wastewater using soybean peroxidase. *Water Res.*, 37, 3012-3018.
- CHANG S., T.D. WAITE, A.I. SCHÄFER et A.G. FANE (2002). Adsorption of trace steroid estrogens to hollow fibre membranes hydrophobic. *Desalination*, 146, 381-386.
- CICEK N. (2002). Membrane bioreactors in the treatment

- of wastewater generated from agricultural industries and activities. Compte rendu de la conférence AIC 2002, Programme CSAE/SCGR, Saskatoon, Saskatchewan, 14-17 Juillet 2002.
- CICEK N., J.P. FRANCO, M.T. SUIDAN, V. URBAIN et J. MANEM (1999). Characterization and comparison of a membrane bioreactor and a conventional activated-sludge system in the treatment of wastewater containing high-molecular-weight compounds. *Water Environ. Res.*, 71, 64-70.
- COLEMAN H.M., B.R. EGGINS, J.A. BYRNE, F.L. PALMER et E. KING (2000). Photocatalytic degradation of 17-[beta]-oestradiol on immobilised TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.*, 24, L1-L5.
- COOPER V.A. et J.A. NICELL (1996). Removal of phenols from a foundry wastewater using horseradish peroxidase. *Water Res.*, 30, 954-964.
- D'ASCENZO G., A. DI CORCIA, A. GENTILI, R. MANCINI, R. MASTROPASQUA, M. NAZZARI et R. SAMPERI (2003). Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. *Sci. Total Environ.*, 302, 199-209.
- DEPA (DANISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) (2002). Feminisation of fish - The effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature. Agence de la protection de l'environnement danoise, Ministère danois de l'environnement, Danemark, Projet environnemental N° 729, 184 p.
- DEPA (DANISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) (2003). Evaluation of analytical chemical methods for detection of estrogens in the environment. Agence de la protection de l'environnement danoise, Ministère danois de l'environnement, Danemark, Rapport scientifique N° 44, 69 p.
- DEPA (DANISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) (2004). Degradation of estrogens in sewage treatment processes. Agence de la protection de l'environnement danoise, Ministère danois de l'environnement, Danemark, Projet environnemental N° 899, 61 p.
- DESBROW C., E.J. ROUTLEDGE, G.C. BRIGHTY, J.P. SUMPTER et M. WALDOCK (1998). Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and *in vitro* biological screening. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1549-1558.
- EDWARDS W., R. BOWES, W.D. LEUKES, E.P. JACOBS, R. SANDERSON, P.D. ROSE et S.G. BURTON (1999). A capillarity membrane bioreactor using immobilized polyphenol oxidase for the removal of phenols from industrial effluents. *Enzyme Microb. Technol.*, 24, 209-217.
- ESPERANZA M., M.T. SUIDAN, F. NISHIMURA, Z.M. WANG, G.A. SORIAL, A. ZAFFIRO, P. MCCAULEY, R. BRENNER et G. SAYLES (2004). Determination of sex hormones and nonylphenol ethoxylates in the aqueous matrixes of two pilot-scale municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3028-3035.
- FAWELL J.K., D. SHEAHAN, H.A. JAMES, M. HURST et S. SCOTT (2001). Oestrogens and oestrogenic activity in raw and treated water in severn trent water. *Water Res.*, 35, 1240-1244.
- FILALI-MEKNASSI Y., RD. TYAGI, R.Y. SURAMPALLI, C. BARATA et M.C. RIVA (2004a). Endocrine disrupting compounds in wastewater, sludge treatment processes and receiving waters: Overview. *Pract. Periodical of Haz., Toxic and Radioactive Waste Management*, 8, 39-56.
- FILALI-MEKNASSI Y., M. AURIOL, C. ADAMS et R.D. TYAGI (2004b). Natural and synthetic hormones removal by enzymatic degradation. Compte rendu du 20^e Congrès du Canada sur la Qualité de l'Eau (ACQE). Ottawa, Canada, 29 octobre 2004, 15-16.
- FLOCK C., A. BASSI et M. GIJZEN (1999). Removal of aqueous phenol and 2-chlorophenol with purified soybean peroxidase and raw soybean hulls. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 303-309.
- FUERHACKER M., A. BREITHOFER et A. JUNGBAUER (1999). 17β-estradiol: behaviour during waste water treatment. *Chemosphere*, 39, 1903-1909.
- FUKUDA T., H. UCHIDA, Y. TAKASHIMA, T. UWAJIMA, T. KAWABATA et M. SUZUKI (2001). Degradation of bisphenol A by purified laccase from *trametes villosa*. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 284, 704-706.
- GUTENDORF B. et J. WESTENDORF (2001). Comparison of an array of *in vitro* assays for the assessment of the estrogenic potential of natural and synthetic estrogens, phytoestrogens and xenoestrogens. *Toxicol.*, 166, 79-89.
- HANSELMAN T., D.A. GRAETZ et A.C. WILKIE (2003). Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants: A review. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 5471-5478.

- HANSEN P.-D., H. DIZER, B. HOCK, A. MARX, J. SHERRY, M. MCMASTER et Ch. BLAISE (1998). Vitellogenin - a biomarker for endocrine disruptors. *Trends Analyt. Chem.*, 17, 448-451.
- HARRIES J.E., D.A. SHEAHAN, S. JOBLING, P. MATTHIESSEN, P. NEALL, J.P. SUMPTER, T. TYLOR et N. ZAMAN (1997). Estrogenic activity in five United Kingdom rivers detected by vitellogenesis in caged male trout. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, 534-542.
- HU J., S. CHENG, T. AIZAWA, Y. TERAOKA et S. KUNIKANE (2003). Products of aqueous chlorination of 17 β -estradiol and their estrogenic activities. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 5665-5670.
- HUANG C.-H. et D.L. SEDLAK (2001). Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20, 133-139.
- HUBER M.M., S. CANONICA, G.Y. PARK et U. VON GUNTEN (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1016-1024.
- IKEHATA K., I.D. BUCHANAN et D.W. SMITH (2004). Recent developments in the production of extracellular fungal peroxidases and laccases for waste treatment. *J. Environ. Eng. Sci.*, 3, 1-19.
- IKEHATA K. et J.A. NICELL (2000). Characterization of tyrosinase for the treatment of aqueous phenols. *Bioresour. Technol.*, 74, 191-199.
- ISOBE T., H. SHIRAISHI, M. YASUDA, A. SHINODA, H. SUZUKI et M. MORITA (2003). Determination of estrogens and their conjugates in water using solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 984, 195-202.
- JIANG J.Q., Q. YIN, J.L. ZHOU et P. PEARCE (2005). Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters. *Chemosphere*, 61, 544-550.
- JOBLING S., M. NOLAN, C.R. TYLER, G. BRIGHTY et J.P. SUMPTER (1998). Widespread sexual disruption in wild fish. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2498-2506.
- JOHNSON A.C., A. BELFROID et A. DI CORCIA (2000). Estimating steroid estrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Sci. Total Environ.*, 256, 163-173.
- JOHNSON A.C. et J.P. SUMPTER (2001). Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4697-4703.
- JÜRGENS M.D., K.I.E. HOLTHAUS, A.C. JOHNSON et J.J.L. SMITH (2002). The potential for estradiol and ethynylestradiol degradation in English rivers. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 480-488.
- KARAM J. et J.A. NICELL (1997). Potential applications of enzymes in waste treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 69, 141-153.
- KINSLEY C. et J.A. NICELL (2000). Treatment of aqueous phenol with soybean peroxidase in the presence of polyethylene glycol. *Bioresour. Technol.*, 73, 139-146.
- KOBUKE Y., H. TANAKA et Y. MAGARA (2002). Nationwide and regional river monitoring studies as well as bioassays and treatment of EDs in waterworks. Workshop: Endocrine Disruptors, IWA Specialist Group on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water (ACHSW), Melbourne, Australia, 9 avril 2002.
- KOŁODZIEJ E.P., T. HARTER et D.L. SEDLAK (2004). Dairy wastewater, aquaculture, and spawning fish as sources of steroid hormones in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6377-6384.
- KÖRNER W., U. BOLZ U., W. SÜßMUTH, G. HILLER, W. SCHULLER, V. HANF et H. HAGENMAIER (2000). Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere*, 40, 1131-1142.
- KOSAKA K., H. YAMADA, S. MATSUI et K. SHISHIDA (2000). The effects of the co-existing compounds on the decomposition of micropollutants using the ozone/hydrogen peroxide process. *Water Sci. Technol.*, 42, 353-361.
- KOZAK R.G., I. D'HAESE et W. VERSTRAETE (2001). Pharmaceuticals in the environment: focus on 17 β -ethinyloestradiol. Dans : Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risk. KÜMMERER K. et S. VERLAG (Éditeurs), pp. 49-65.
- KUCH H.M. et K. BALLSCHMITER (2001). Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in

- the pictogram per liter range. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3201-3206.
- LAGANÀ A., A. BACALONI, I. DE LEVA, A. FABERI, G. FAGO et A. MARINO (2004). Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 501, 79-88.
- LAI K.M., K.K. JOHNSON, M.D. SCRIMSHAW et J.N. LESTER (2000). Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3890-3894.
- LANGE I.G., A. DAXENBERGER, B. SCHIFFER, H. WITTERS, D. IBARRETA et H.H.D. MEYER (2002). Sex hormones originating from different livestock production systems: fate and potential disrupting activity in the environment. *Anal. Chim. Acta*, 473, 27-37.
- LARSSON D.G.J., M. ADOLFSSON-ERICI, J. PARKKONEN, M. PETTERSON, A.H. BERG, P.E. OLSSON et L. FÖRLIN (1999). Ethinylloestradiol - an undesired fish contraceptive? *Aquat. Toxicol.*, 45, 91-97.
- LAYTON A.C., B.W. GREGORY, J.R. SEWARD, T.W. SCHULTZ et G.S. SAYLER (2000). Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee USA. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3925-3931.
- LEE L.S., T.J. STROCK, A.K. SARMAH et P.S.C. RAO (2003). Sorption and dissipation of testosterone, estrogens, and their primary transformation products in soils and sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4098-4105.
- LEE B.-C., M. KAMATA, Y. AKATSUKA, M. TAKEDA, K. OHNO, T. KAMEI et Y. MAGARA (2004). Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals. *Water Res.*, 38, 733-739.
- LEE H.B. et D. LIU (2002). Degradation of 17 β -estradiol and its metabolites by sewage bacteria. *Water Air Soil Pollut.*, 134, 353-368.
- LEE H. et T. PEART (1998). Determination of 17 β -estradiol and its metabolites in sewage effluent by solid-phase extraction and gas chromatography mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, 81, 1209-1216.
- LEUSCH F.D.L., H.F. CHAPMAN, W. KÖRNER, S.R. GOONERATNE et L.A. TREMBLAY (2005). Efficacy of an advanced sewage treatment plant in Southeast Queensland, Australia, to remove estrogenic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5781-5786.
- LIU B. et X. LIU (2004). Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions. *Sci. Total Environ.*, 320, 269-274.
- MASTRUP M., R.L. JENSEN, A.I. SCHÄFER et S. KHAN (2001). Fate modeling - an important tool for water recycling. Dans : Recent Advances in Water Recycling Technologies, SCHÄFER A.I., P. SHERMAN et T.D. WAITE (Éditeurs), pp. 103-112.
- MATSUI S., H. TAKIGAMI, T. MATSUDA, N. TANIGUCHI, J. ADACHI, H. KAWAMI et Y. SHIMIZU (2000). Estrogen and estrogen mimics contamination in water and the role of sewage treatment. *Water Sci. Technol.*, 42, 173-179.
- METCALFE C.D., T.L. METCALFE, Y. KIPARISSIS, B.G. KOENIG, C. KHAN, R.J. HUGHES, T.R. CROLEY, R.E. MARCH et T. POTTER (2001). Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by *in vivo* assays with japanese medaka (*oryzias latipes*). *Environ. Toxicol. Chem.*, 20, 297-308.
- MORIYAMA K., H. MATSUFUJI, M. CHINO et M. TAKEDA (2004). Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethinylestradiol. *Chemosphere*, 55, 839-847.
- NAKAGAWA S., Y. KENMOCHI, K. TUTUMI, T. TANAKA et I. HIRASAWA (2002). A study on the degradation of endocrine disruptors and dioxins by ozonation and advanced oxidation processes. *J. Chem. Eng. Japan*, 35, 840-847.
- NASU M., M. GOTO, H. KATO, Y. OSHIMA et H. TANAKA (2001). Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants. *Water Sci. Technol.*, 43, 101-108.
- NGHIEM L.G., A.I. SCHÄREF et M. ELIMELECH (2004). Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling, and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1888-1896.
- OHKO Y., K.I. IUCHI, C. NIWA, T. TATSUMA, T. NAKASHIMA, T. IGUCHI, Y. KUBOTA et A. FUJISHIMA (2002). 17beta-estradiol degradation by TiO₂ photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4175-4181.
- ONDA K., Y. NAKAMURA, A. MIYA et Y. KATSU (2003). The behavior of estrogenic substances in the biological

- treatment process of sewage. *Water Sci. Technol.*, 47, 109-116.
- ONG P.E.A., S. CHANG, T.D. WAITE, A.I. SCHÄFER et A.G. FANE (2001). Removal of trace contaminants using coagulation, PAC and microfiltration hybrid processes. Dans : *Recent Advances in Water Recycling Technologies*, SCHÄFER A.I., P. SHERMAN et T.D. WAITE (Éditeurs), pp. 55-64.
- PAWLOWSKI S., R. VAN AERLE, C.R. TYLER et T. BRAUNBECK (2004). Effects of 17 α -ethinylestradiol in a fathead minnow (*Pimephales promelas*) gonadal recrudescence assay. *Ecotoxicol. Environ. Safe.*, 57, 330-345.
- PETROVIC M., M. SOLÉ, L.M.J. DE ALDA et D. BARCELÓ (2002). Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 2146-2156.
- POPULATION REPORTS (2000). Oral contraceptives - An update. Published by the Population Information Program, Center for Communication Programs, The Johns Hopkins School of Public Health, Baltimore, Maryland, USA. Vol. XXVIII (1), disponible à : <http://www.infoforhealth.org/pr/a9edsum.shtml#top>.
- PURDOM C.E., P.A. HARDIMAN, V.J. BYE, N.C. ENO, C.R. TYLER et J. SUMPTER (1994). Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.*, 8, 275-285.
- REFSDAL A.O. (2000). To treat or not treat: a proper use of hormones and antibiotics. *Anim. Reprod. Sci.*, 60-61, 109-119.
- RODGERS-GRAY T.P., S. JOBLING, S. MORRIS, C. KELLY, S. KIRBY, A. JANBAKHSH, J.E. HARRIES, M.J. WALDOCK, J.P. SUMPTER et C.R. TYLER (2000). Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1521-1528.
- ROUTLEDGE E.J., D. SHEAHAN, C. DESBROW, G.C. BRIGHTY, M. WALDOCK et J.P. SUMPTER (1998). Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. *In vivo* responses in trout and roach. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1559-1565.
- SAKUYAMA H., Y. ENDO, K. FUJIMOTO et Y. HATANO (2003). Oxidative degradation of alkylphenols by horseradish peroxidase. *J. Biosci. Bioeng.*, 96, 227-231.
- SARMAH A.K., G.L. NORTHCOTT, F.D.L. LEUSCH et L.A. TREMBLAY (2005). A survey of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in municipal sewage and animal waste effluents in the Waikato region of New Zealand. *Sci. Total Environ.*, 355, 135-144.
- SAYLES G. (2001). Biological fate of estrogenic compounds associated with sewage treatment: a review. *Comptes rendus sur Effective Risk Management of Endocrine Disrupting Chemicals Workshop*. Cincinnati, OH, États-Unis, 18-19 septembre 2001.
- SCHÄFER A.I., M. MASTRUP et S. VENKATESH (2001). Estrogen removal using the MIEX[®] and microfiltration hybrid process in water recycling. Dans : *Recent Advances in Water Recycling Technologies*, SCHÄFER A.I., P. SHERMAN et T.D. WAITE (Éditeurs), pp. 41-45.
- SCHÄFER A.I., M. MASTRUP et R.L. JENSEN (2002). Enhancing particle interactions and removal of trace contaminants from water and wastewaters. *Desalination*, 147, 243-250.
- SCHÄFER A.I., D.L. NGHIEM et T.D. WAITE (2003). Removal of natural hormone estrone from water and wastewater using nanofiltration and reverse osmosis. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 182-188.
- SCHÄFER A.I. et T.D. WAITE (2002). Removal of endocrine disruptors in advanced treatment - the Australian approach. *Compte rendu IWA World Water Congress, Workshop Endocrine Disruptors*. Melbourne, Australie, 9 avril 2002, 37-51.
- SEGMULLER B.E., B.L. ARMSTRONG, R. DUNPHY et A.R. OYLER (2000). Identification of autoxidation and photodegradation products of ethinylestradiol by on-line HPLC-NMR and HPLC-MS. *J. Pharm. B.*, 23, 927-937.
- SERVOS M.R., D.T. BENNIE, B.K. BURNISON, A. JURKOVIC, R. MCINNIS, T. NEHELI, A. SCHNELL, P. SETO, S.A. SMYTH et A. TERNES (2005). Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.*, 336, 155-170.
- SHI J., S. FUJISAWA, S. NAKAI et M. HOSOMI (2004). Biodegradation of natural and synthetic estrogens by nitrifying activated sludge and ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea*. *Water Res.*, 38, 2323-2330.
- SHORE L.S., M. GUREVITZ et M. SHEMESH (1993).

- Estrogen as an environmental pollutant. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 51, 361-366.
- SNYDER S.A. (2002). Endocrine disruptors and pharmaceutically active compounds: U.S. regulations and research. *Compte rendu IWA World Water Congress, Workshop Endocrine Disruptors*. Melbourne, Australie, 9 avril 2002, 1-10.
- SPENGLER P., W. KÖRNER et J.W. METZGER (2001). Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. 1. Chemical analysis. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20, 2133-2141.
- SUZUKI K., H. HIRAI, H. MURATA et T. NISHIDA (2003). Removal of estrogenic activities of 17 β -estradiol and ethinylestradiol by ligninolytic enzymes from white rot fungi. *Water Res.*, 37, 1972-1975.
- SVENSON A., A.S. ALLARD et M. EK (2003). Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants. *Water Res.*, 37, 4433-4443.
- TERNES T.A., J. STUBER, N. HERRMANN, D. MCDOWELL, A. RIED, M. KAMPMANN et B. TEISER (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res.*, 37, 1976-82.
- TERNES T.A., H. ANDERSEN, D. GILBERG et M. BONERZ (2002). Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS. *Anal. Chem.*, 74, 3498-3504.
- TERNES T.A., P. KRECKEL et J. MUELLER (1999b). Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci. Total Environ.*, 225, 91-99.
- TERNES T.A., M. STUMPE, J. MUELLER, K. HABERER, R.D. WILKEN et M. SERVOS (1999a). Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci. Total Environ.*, 225, 81-90.
- TSUTSUMI Y., T. HANEDA et T. NISHIDA (2001). Removal of estrogenic activities of bisphenol A and nonylphenol by oxidative enzymes from lignin-degrading basidiomycetes. *Chemosphere*, 42, 271-276.
- TURAN A. (1995). Excretion of natural and synthetic estrogens and their metabolites: occurrence and behaviour. Dans : *Endocrinically Active Chemicals in the Environment*, Agence fédérale allemande de l'environnement, Berlin.
- TYAGI R.D., V.S. FOKO, S. BARNABÉ, A.S. VIDYARTHI, J.R. VALÉRO et R.Y. SURAMPALLI (2002). Simultaneous production of biopesticide and alkaline proteases by *Bacillus thuringiensis* using sewage sludge as a raw material. *Water Sci. Technol.*, 46, 247-254.
- TYLER C.R. et E.J. ROUTLEDGE (1998). Oestrogenic effects in fish in English rivers with evidence of their causation. *Pure and Appl. Chem.*, 70, 1795-1804.
- U.S. EPA. (1997). Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis. Washington D.C., États-Unis, Rapport N° EPA/630/R-96/012.
- VADER J.S., C.G. VAN GINKEL, F.M.G.M. SPERLING, J. DE JONG, W. DE BOER, J.S. DE GRAAFS, M. VAN DER MOST et P.G.W. STOKMAN (2000). Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge. *Chemosphere*, 41, 1239-1243.
- VETHAAK A.D., J. LAHR, S.M. SCHRAP, A.C. BELFROID, G.B.J. RIJS, A. GERRITSEN, J. DE BOER, A.S. BULDER, G.C.M. GRINWIS, R.V. KUIPER, J. LEGLER, T.A.J. MURK, W. PEIJNENBURG, H.J.M. VERHAAR et P. DE VOOGT (2005). An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. *Chemosphere*, 59, 511-524.
- WADA S., H. ICHIKAWA et K. TATSUMI (1995). Removal of phenols and aromatic amines from wastewaters by a combination treatment of tyrosinase and a coagulant. *Biotechnol. Bioeng.*, 45, 304-309.
- WAGNER M. et J.A. NICELL (2002). Detoxification of phenolic solutions with horseradish peroxidase and hydrogen peroxide. *Water Res.*, 36, 4041-4052.
- WHITE R., S. JOBLING, S.A. HOARE, J.P. SUMPTER et M.G. PARKER (1994). Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. *Endocrinol.*, 135, 175-182.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) (2002). Global assessment of the state of the science of endocrine disruptors. Geneva, Switzerland, Document WHO/PCS/EDC/02.2.
- XIAO X.-Y., D.V. MCCALLEY et J. MCEVOY (2001). Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives. *J. Chromatogr. A*, 923, 195-204.

YING G.-G., R.S. KOOKANA et Y.J. RU (2002). Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environ. Int.*, 28, 545-551.

YOON Y., P. WESTERHOFF, S.A. SNYDER et M. ESPARZA (2003). HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17-estradiol, and 17-ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Res.*, 37, 3530-3537.

ZHANG Y. et J.L. ZHOU (2005). Removal of estrone and 17 β -estradiol from water by adsorption. *Water Res.*, 39, 3991-4003.