

ANALYSE ÉCOTOXICOLOGIQUE DE L'EFFLUENT TRAITÉ DES EAUX USÉES DE  
LA VILLE DE MONTRÉAL

par

Pascal Bélanger

Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement en vue de  
l'obtention du grade de maître en environnement (M.Env.)

CENTRE UNIVERSITAIRE DE FORMATION EN ENVIRONNEMENT  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Longueuil, Québec, Canada, Juin 2010

## IDENTIFICATION SIGNALÉTIQUE

### ANALYSE ÉCOTOXICOLOGIQUE DE L'EFFLUENT TRAITÉ DES EAUX USÉES DE LA VILLE DE MONTRÉAL

Pascal Bélanger

Essai effectué en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M.Env.)

Sous la direction de Raymond Van Coillie, Ph.D.

Université de Sherbrooke  
Juin 2010

Mots clés : perturbateurs endocriniens, nonylphénol, estrogènes, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -éthynylestradiol, écotoxicologie, effluents, station d'épuration, eaux usées, Ville de Montréal, *Elliptio complanata*, *Notropis hudsonius*, *Hydra attenuata*, *Oncorhynchus mykiss*, *Pimephales promelas*, *Salvelinus fontinalis*, UV, ozone, acide peracétique, acide performique, ferrate, procédés avancés d'oxydation.

L'effluent traité des eaux usées de la Ville de Montréal renferme divers dérivés d'origine anthropique, notamment des hormones et des détergents qui contiennent du nonylphénol. Les technologies actuelles ne permettent pas de traiter de tels effluents. Cet effluent agit-il comme perturbateur endocrinien? Quels sont les impacts écotoxicologiques de cet effluent? L'analyse des caractéristiques de l'effluent porte à croire en son potentiel estrogénique. L'utilisation d'organismes bioindicateurs est un élément clé dans le choix de la technologie de désinfection la plus efficace. L'ozone est susceptible de répondre à plusieurs problématiques environnementales mais le remplacement des coagulants du traitement primaire par le ferrate accentue les effets de l'ozone et réduit le dosage d'ozone requis pour atteindre les objectifs environnementaux de rejets.

«In an age when man has forgotten his origins and is blind even to his most essential needs for survival, water along with other resources has become the victim of his indifference. »

- Rachel Carson (1907-1964)

Silent Spring

## SOMMAIRE

La Station d'épuration de la Ville de Montréal utilise un traitement physicochimique qui favorise la décantation des particules fines. Ce procédé s'avère efficace dans l'enlèvement des matières en suspension et du phosphore mais demeure précaire dans l'enlèvement des micro-organismes pathogènes et des virus. Selon les critères de conception d'origine, le traitement des eaux devait être assisté d'un système de désinfection au chlore mais la formation de sous-produits toxiques pour les organismes aquatiques a reporté l'installation de cet équipement. Néanmoins, une désinfection est nécessaire afin de rencontrer les exigences environnementales du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP).

Depuis 2005, la Station d'épuration de la Ville de Montréal en collaboration avec des institutions de recherche et des organismes gouvernementaux s'affèrent à documenter, à analyser et à tester certaines technologies de désinfection des eaux usées. En 2008, la Ville de Montréal annonçait la construction et l'implantation d'une filière de désinfection des eaux usées par ozonation.

Les objectifs spécifiques de cet essai sont triples : évaluer la nature et la concentration de certains perturbateurs endocriniens dans l'effluent traité de la Station d'épuration de la Ville de Montréal; mesurer le potentiel écotoxicologique des concentrations rejetées à l'aide de bioindicateurs du milieu receveur et de résultats obtenus lors de bioessais; vérifier l'efficacité des systèmes et des technologies de traitement des eaux usées afin de proposer des recommandations susceptibles de solutionner ou d'atténuer la problématique écotoxicologique et de réduire les impacts dans le milieu.

Pour rencontrer ces objectifs, une hormone naturelle, le  $17\beta$ -estradiol, une hormone synthétique le  $17\alpha$ -éthynilestradiol et un contaminant industriel et domestique le nonylphénol ont été sélectionnés afin de déterminer le potentiel estrogénique de l'effluent. L'impact environnemental de ces substances dans l'effluent a été évalué et décrit à l'aide de

bioindicateurs et de bioessais effectués *in vitro* avec des effluents de stations d'épurations municipales.

De plus, des technologies existantes et émergentes ont été évaluées et ont permis de valider que le choix de l'ozonation proposé par les instances dirigeantes de la Ville de Montréal répond à plusieurs critères environnementaux. Il est recommandé de réaliser un projet pilote dont l'objectif est d'évaluer l'impact environnemental du remplacement des coagulants du traitement primaire par le ferrate. Cette recommandation devrait contribuer à réduire le dosage d'ozone requis pour l'atteinte des objectifs environnementaux de désinfection et ainsi en limiter les effets indésirables.

## REMERCIEMENTS

Cet essai n'aurait pu être réalisé sans l'enthousiasme et les encouragements de Monsieur Raymond Van Coillie. Sa sagesse et son expérience ont permis de limiter l'orientation du projet dans un cadre précis et réalisable. Son sens critique et sa rigueur scientifique ont stimulé des réflexions et des discussions constructives qui apportent un caractère unique à cette expérience. Sa passion contagieuse et stimulante m'ont motivé à relever le défi et à sortir plus fort de quelques creux de rédaction.

Je tiens à remercier Monsieur Patrick Cejka, de la Station d'épuration de la Ville de Montréal, pour sa confiance, son intérêt, son temps et tout le support scientifique nécessaire à l'amorce du projet. J'en profite également pour remercier Monsieur François Gagné d'Environnement Canada et Monsieur Ronald Gehr de l'Université McGill pour leur contribution scientifique, Madame Germaine Van Coillie, pour son dévouement et sa rigueur dans la révision des textes et M. Daniel Bidal, mon gestionnaire, qui m'a permis de prendre les congés nécessaires à la réalisation de cet essai.

Finalement, j'aimerais prendre le temps de remercier ma conjointe Catherine Laberge pour ses encouragements et son support mais surtout pour sa patience et sa compréhension, mes deux fils Émile et Christophe encore trop jeunes pour comprendre les raisons de la prolongation souvent tardive des journées de travail et des fins de semaine souvent écourtées mais combien précieuses dans les yeux et le cœur d'un enfant.

## TABLE DES MATIÈRES

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCTION</b> .....   | 1         |
| <b>1. STATION D'ÉPURATION DE LA VILLE DE MONTRÉAL</b> .....                         | <b>3</b>  |
| 1.1. Généralités .....  | 3         |
| 1.2. Description des procédés de traitement des eaux .....                          | 5         |
| 1.2.1. Prétraitement .....  | 5         |
| 1.2.2. Traitement physico-chimique .....  | 6         |
| 1.3. Performances de la station d'épuration.....                                    | 6         |
| <b>2. PRODUITS PERTURBATEURS ENDOCRINIENS DANS L'EFFLUENT</b> .....                 | <b>8</b>  |
| 2.1. Généralités .....  | 8         |
| 2.2. Propriétés et biotransformations .....   | 8         |
| 2.2.1. 17 $\beta$ -estradiol.....   | 8         |
| 2.2.2. 17 $\alpha$ -éthynylestradiol (EE2).....                                     | 12        |
| 2.2.3. Nonylphénols éthoxylates .....   | 13        |
| <b>3. IMPACTS SUR LE MILIEU</b> .....   | <b>19</b> |
| 3.1. Concentrations modélisées dans le milieu récepteur .....                       | 19        |
| 3.2. Bioindicateurs du milieu récepteur .....                                       | 21        |
| 3.2.1. Moule d'eau douce ( <i>Elliptio complanata</i> ).....                        | 21        |
| 3.2.2. Méné queue à tache noire ( <i>Notropis hudsonius</i> ).....                  | 22        |
| 3.2.3. Hydre d'eau douce ( <i>Hydra attenuata</i> ).....                            | 23        |
| 3.3. Bioessais .....  | 25        |
| 3.3.1. Moule d'eau douce ( <i>Elliptio complanata</i> ).....                        | 25        |
| 3.3.2. Truite arc-en-ciel ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> ) .....                      | 26        |
| 3.3.3. Méné tête-de-boule ( <i>Pimephales promelas</i> ).....                       | 29        |
| 3.3.4. Hydre d'eau douce ( <i>Hydra attenuata</i> ).....                            | 32        |
| 3.3.5. Omble de fontaine ou truite mouchetée ( <i>Salvelinus fontinalis</i> ) ..... | 33        |
| <b>4. SOLUTIONS DISPONIBLES</b> .....   | <b>35</b> |
| 4.1. Traitement aux rayons ultraviolets.....  | 35        |
| 4.2. Ozonation.....   | 41        |
| 4.3. Acide peracétique (PAA).....   | 45        |
| 4.4. Acide performique (PFA) .....  | 48        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.5. Ferrate .....                            | 48        |
| 4.6. Procédés avancés d'oxydation (PAO) ..... | 53        |
| <b>5. RECOMMANDATIONS.....</b>                | <b>55</b> |
| <b>CONCLUSION.....</b>                        | <b>57</b> |
| <b>RÉFÉRENCES .....</b>                       | <b>59</b> |

## LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Figure 1.1 | Réseau d'interception et de collecte des eaux usées de la ville de Montréal. ....   | 3  |
| Figure 1.2 | Panache de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal. ....   | 4  |
| Figure 1.3 | Schéma simplifié des composantes du système de traitement des eaux usées de la Station d'épuration de la Ville de Montréal. ....  | 5  |
| Figure 2.1 | Variation de la concentration des hormones gonadotrophines (FSH et LH), de l'estrogène (17 $\beta$ -estradiol) (E2) et de la progestérone pendant le cycle ovarien de la femme. ....                                  | 10 |
| Figure 2.2 | Voies métaboliques de la formation des hormones estrogènes. ....  | 11 |
| Figure 2.3 | Dégradation des nonylphénols éthoxylates dans les eaux usées d'une station d'épuration. ....  | 14 |
| Figure 2.4 | Action mimétique d'interférence de NP en compétition avec E2 pour les récepteurs des hormones endocrines. ....  | 15 |
| Figure 3.1 | Variation annuelle du débit du fleuve St-Laurent exprimée en m <sup>3</sup> /s. ....  | 19 |
| Figure 3.2 | Évolution des différents stades (A, B, C, et D) de transformations morphologiques d' <i>Hydra attenuata</i> en réponse à la présence d'une toxicité aquatique. ....   | 24 |
| Figure 3.3 | Classification progressive des transformations morphologiques d' <i>Hydra attenuata</i> en réponse à la présence d'une toxicité aquatique. ....   | 24 |
| Figure 4.1 | Courbe d'inactivation des coliformes totaux en fonction du dosage des rayons ultraviolets en mW-s/cm <sup>2</sup> . ....  | 35 |
| Figure 4.2 | Courbe d'inactivation des coliformes fécaux de l'effluent traité de la Ville de Montréal en fonction du dosage des rayons ultraviolets en mJ/cm <sup>2</sup> . ....   | 36 |
| Figure 4.3 | Courbe d'inactivation de <i>Clostridium perfringens</i> de l'effluent traité de la Ville de Montréal en fonction du dosage des rayons ultraviolets en mJ/cm <sup>2</sup> . ....                                       | 37 |
| Figure 4.4 | Spectre d'absorption des rayons ultraviolets par le bisphénol A (BPA), l'estradiol (E2) et l'éthinyl estradiol (EE2) en comparaison avec l'émission des lampes à basse pression (LP) et à moyenne pression (MP). .... | 39 |
| Figure 4.5 | Relation de la formation des bromates en fonction du dosage d'ozone appliqué. ....  | 43 |
| Figure 4.6 | Relation du dosage d'ozone requis pour l'enlèvement des coliformes fécaux de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal. ....   | 44 |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figure 4.7  | Variation des formes du ferrate en fonction du pH. ....   | 50 |
| Figure 4.8  | Sous produits formés lors de l'oxydation du sulfaméthoxadole (SMX) par le ferrate. ....   | 51 |
| Figure 4.9  | Dégradation de la tétracycline (%) par le ferrate en fonction du pH. ....   | 52 |
| Figure 4.10 | Dégradation du nonylphénol (NP) par le ferrate en fonction du pH. ....  | 52 |
| Figure 4.11 | Excitation photonique d'un semi conducteur $TiO_2$ et réactions successives simplifiées favorisant la formation d'un radical hydroxyle et d'un radical superoxyde. ....   | 54 |
| Tableau 1.1 | Performances du traitement physico-chimique de la Station d'épuration de la Ville de Montréal pour l'enlèvement de certains paramètres (mg/L) pour l'année 2008. ....   | 7  |
| Tableau 2.1 | Concentrations de composés estrogéniques (E1, E2, EE2) et d'un métabolite ( $16\alpha$ -OH-E1), exprimées en ng/L, dans les stations d'épuration et les eaux naturelles du Canada. ....   | 13 |
| Tableau 2.2 | Concentrations de polynonylphénol éthoxylates (NPnEO) et des ses dérivés (NP, NP1EO et NP2EO), exprimées en $\mu$ g/L, dans les stations d'épuration et des eaux naturelles du Canada. ....   | 16 |
| Tableau 2.3 | Concentrations de polynonylphénol éthoxylates (NPnEO) et des ses dérivés (NP, NP1EO et NP2EO), exprimées en $\mu$ g/g, dans les boues des stations d'épuration et dans les sédiments des eaux naturelles du Canada. ....  | 17 |
| Tableau 2.4 | Concentrations mesurées (ng/L) de perturbateurs endocriniens et de produits pharmaceutiques dans l'effluent traité de la Station d'épuration de la Ville de Montréal en 2004. ....  | 18 |
| Tableau 3.1 | Concentrations modélisées (ng/L) de perturbateurs endocriniens et de produits pharmaceutiques au point de rejet de l'effluent traité de la Station d'épuration de la Ville de Montréal dans le fleuve St-Laurent. ....  | 20 |
| Tableau 3.2 | Concentrations modélisées (ng/L) de perturbateurs endocriniens et de produits pharmaceutiques en aval du point de rejet de l'effluent traité de la Station d'épuration de la Ville de Montréal dans le fleuve St-Laurent selon les données de dilution de l'effluent dans le fleuve. .... | 20 |
| Tableau 4.1 | Dégradation (%) des NPE de l'effluent traité de la Station d'épuration de la Ville de Montréal par l'irradiation avec des rayons ultraviolets. ....   | 38 |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Tableau 4.2 | Bilan de mortalité (%) des truites mouchetées ( <i>Salvelinus fontinalis</i> ) lors des bioessais de l'effluent traité et désinfecté de la Station d'épuration de la Ville de Montréal entre août et septembre 2005. .... | 41 |
| Tableau 4.3 | Dégradation des estrogènes d'effluents municipaux en fonction du dosage d'ozone. ....   | 44 |
| Tableau 4.4 | Dosage du PAA en mg/L et temps de contact en heure requis pour la désinfection d'effluents traités de quelques stations d'épuration du Québec. ....   | 47 |
| Tableau 4.5 | Potentiels d'oxydoréduction de différents oxydants et désinfectants.....  | 49 |
| Tableau 4.6 | Réactions simplifiées favorisés par quelques procédés avancés d'oxydation. ....   | 53 |
| Tableau 5.1 | Évaluation qualitative des solutions proposées. ....  | 56 |

## **LISTE DES ACRONYMES, SYMBOLES, SIGLES ET UNITÉS**

|                  |   |
|------------------|---|
| ARNm             | Acide ribonucléique messenger   |
| ALP              | Phosphate alkali-labile   |
| BPA              | Bisphénol A   |
| CEAEQ            | Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec  |
| CEHQ             | Centre d'expertise hydrique du Québec   |
| CCME             | Conseil canadien des ministres de l'environnement   |
| CL <sub>50</sub> | Concentration d'une substance dans l'eau qui engendre une mortalité de 50% des organismes soumis à l'essai. |
| CYP              | Cytochrome avec coenzyme P450   |
| DBO <sub>5</sub> | Demande biologique en oxygène mesurée après 5 jours   |
| E1               | Estrone ou œstrone  |
| E2               | 17β-estradiol ou 17β-œstradiol  |
| E3               | Estriol ou œstriol  |
| EE2              | 17α-éthinyloestradiol   |
| FSH              | Hormone folliculo-stimulante (follicle stimulating hormone)   |
| GTH              | Gonadotrophines   |
| LH               | Hormone lutéinisante (luteinizing hormone)  |
| LOEC             | Concentration minimale sans effet observable (lowest observed effect concentration)                         |
| LPO              | Peroxydation lipidique  |
| m <sup>3</sup>   | Mètre cube  |
| MAO              | Monoamine oxydase   |
| MDDEP            | Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs   |

|                      |   |
|----------------------|---|
| MES                  | Matière en suspension   |
| µg/L                 | Microgramme par litre de solution                                 |
| mg/L                 | Milligramme par litre de solution                                 |
| mJ/cm <sup>2</sup>   | Millijoule par centimètre carré                                   |
| mW-s/cm <sup>2</sup> | Milliwatt seconde par centimètre carré                            |
| ng/L                 | Nanogramme par litre de solution                                  |
| nm                   | Nanomètre   |
| NP                   | Nonylphénol   |
| NPE                  | Nonylphénols éthoxylates  |
| NP1EO                | Nonylphénol monoéthoxylate  |
| NP2EO                | Nonylphénol diéthoxylate  |
| NPnEO                | Nonylphénol polyéthoxylate avec un nombre n de groupement éthoxyl |
| OER                  | Objectifs environnementaux de rejet                               |
| PAA                  | Acide peracétique   |
| PAEQ                 | Programme d'assainissement des eaux du Québec                     |
| PAO                  | Procédés avancés d'oxydation                                      |
| PFA                  | Acide performique   |
| SMX                  | Sulphaméthoxazole   |
| UCF                  | Unité de coliformes fécaux  |
| USEPA                | United States Environmental Protection Agency                     |
| UV                   | Rayons ultraviolets   |
| Vg                   | Vitellogénine   |
| Vn                   | Vitelline   |

## INTRODUCTION

La concentration de la population dans des zones limitées d'agglomérations urbaines, généralement localisées en bordure d'un cours d'eau, entraîne une exposition du milieu à de multiples sources anthropiques de contamination. L'urbanisation et l'industrialisation ont contribué à l'éveil des problématiques environnementales reliées à la gestion des eaux usées. Le milieu récepteur s'est graduellement dégradé et n'est plus en mesure de soutenir et d'épurer un apport exponentiel d'éléments nutritifs, de bactéries pathogènes et de substances chimiques de plus en plus stables et persistantes. Les cours d'eau ont progressivement perdu leurs usages, des alarmes sont déclenchées à ce sujet et une nécessité de réduire la pollution de l'écosystème aquatique est évidente.

La solution soutenue et encouragée par le moteur du développement économique privilégia l'établissement et la construction de structures permettant de réduire les apports anthropiques de la pollution urbaine. Le Québec a élaboré en 1978 un programme gouvernemental, le Programme d'assainissement des eaux du Québec (PAEQ), qui devait permettre d'améliorer et de conserver la qualité des eaux pour satisfaire aux besoins de la population (MDDEP, 1999). Les volets municipaux et industriels ont favorisé, dans la plupart des municipalités, l'établissement d'ouvrages de traitement des eaux usées et le raccordement partiel du secteur industriel au réseau municipal. L'évaluation de la performance d'une station d'épuration se limite de manière générale au pourcentage d'enlèvement de paramètres physicochimiques déterminés. Un seuil ou une capacité de charge ont été établis lors de la construction selon des critères précis et des caractéristiques techniques et spécifiques définies. Le réseau complexe de transport des eaux usées comporte des kilomètres de canalisations qui acheminent l'eau brute vers la station d'épuration; il y a des ouvrages de surverse qui permettent de moduler l'arrivée des eaux à la station d'épuration. L'augmentation de la pression urbaine et le vieillissement et la dégradation des installations favorisent des surcharges et des débordements. Ce stress du réseau est à son climax lors d'épisodes de fortes précipitations. Il en résulte des épisodes de déversement d'eaux non traitées directement vers les milieux récepteurs. Les problématiques d'eutrophisation et (ou) de toxicité, les risques éventuels pour la santé humaine et l'émergence de nouvelles substances issues de l'industrie pharmaceutique représentent des défis colossaux

pour les systèmes de traitement des eaux usées des municipalités. Ces dernières devront probablement adapter et ajouter de nouveaux systèmes de traitement afin de respecter des nouveaux standards de la qualité de l'eau.

L'effluent des stations d'épuration contient un mélange hétérogène de plusieurs substances chimiques. Des concentrations d'hormones estrogènes naturelles et synthétiques ont été mesurées en faibles concentrations dans les effluents de stations d'épuration (Ternes et al., 1999 et Auriol et al., 2006a). Ces faibles concentrations (ng/L) seraient cependant suffisantes pour perturber l'équilibre hormonal (Auriol et al., 2006b) en induisant notamment la production de vitellogénine chez les poissons (Chambers et al., 1997).

Le 30 avril 2008, le maire de Montréal, Gérald Tremblay, annonçait un investissement de 200 millions de dollars pour la construction d'une usine de production d'ozone et l'implantation d'une filière de désinfection des eaux usées par ozonation. La solution retenue permet notamment l'oxydation de nombreux agents pathogènes (bactéries, micro-organismes et virus) et substances émergentes issues de l'industrie pharmaceutique. Le choix de ce type spécifique d'équipement est le fruit d'une recherche approfondie et d'une longue série de bioessais réalisés à la station d'épuration de la ville de Montréal.

Les objectifs spécifiques de cet essai sont triples. Dans un premier temps, il évalue la nature et la concentration de certains perturbateurs endocriniens que l'on trouve dans l'effluent traité de la station d'épuration de la Ville de Montréal à différents intervalles du panache dans le fleuve St-Laurent. En effet, des faibles concentrations de perturbateurs endocriniens traversent la filière conventionnelle de traitement des eaux usées et atteignent le milieu récepteur où ils interagissent avec l'écosystème aquatique. Dans un deuxième temps, le potentiel écotoxicologique des concentrations rejetées sera explicité à l'aide de bioindicateurs et de résultats obtenus lors de bioessais. Dans un troisième temps, une évaluation des systèmes et des technologies de traitement des eaux usées permettra de proposer des recommandations susceptibles de solutionner ou d'atténuer la problématique écotoxicologique et de réduire les impacts dans le milieu.

# 1. STATION D'ÉPURATION DE LA VILLE DE MONTRÉAL

## 1.1. Généralités

L'inauguration de la station d'épuration et le début des activités d'interception de collecte et de traitement des eaux usées ont eu lieu en 1984 (Boulay et al., 1999). Cependant, le traitement physicochimique est en opération de manière permanente et continue depuis la fin de 1988 (Boulay et al. 1999). Le débit journalier moyen de l'année 2009 était  $2\,548\,800\text{ m}^3$ , ce qui classe la station d'épuration parmi les plus importantes en Amérique du Nord. L'usine dessert une population de 1 920 000 personnes. Le territoire couvert par le réseau de collecte des eaux usées comprend l'île Bizard et l'ensemble de l'île de Montréal (voir la figure 1.1). 63 % du territoire de la Ville de Montréal est constitué d'un réseau unitaire (Boulay et al., 1999) qui combine à la fois la collecte des eaux usées et celle des eaux pluviales. Seule la partie plus récente du réseau, localisé principalement dans la section ouest, possède un réseau séparé. Ce constat entraîne une dilution considérable de l'affluent notamment en période de fonte. Les variations de charges pendant les périodes de pointes peuvent fluctuer rapidement dans un intervalle de temps relativement court.

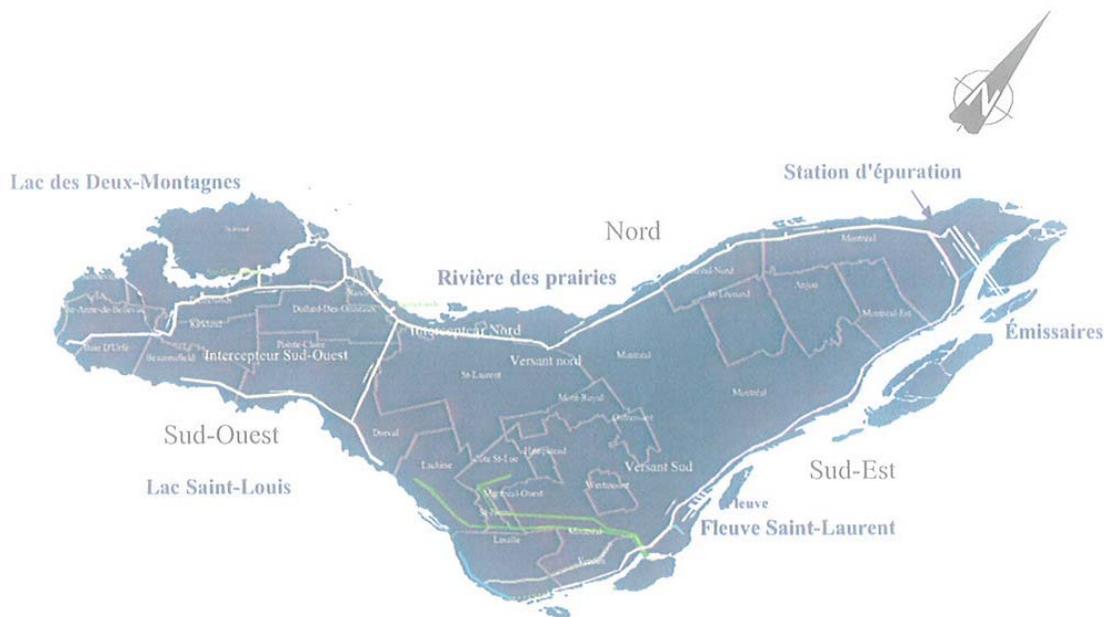


Figure 1.1 Réseau d'interception et de collecte des eaux usées de la ville de Montréal. Tiré de Boulay et al., 1999.

Cette caractéristique est déterminante pour la performance des équipements de traitement des eaux et peut représenter un défi colossal d'ingénierie. La biomasse responsable de l'oxydation de la matière organique, nécessite un apport constant de matière à dégrader. Le facteur de dilution est suffisamment important pour réduire de façon considérable la charge de matière organique. Cette caractéristique fut décisive dans la sélection d'un traitement primaire physico-chimique.

Les intercepteurs nord et sud ouest (voir la figure 1.1) acheminent principalement des eaux usées domestiques alors que l'intercepteur sud-est est caractérisé par un apport industriel important (Gesuale et al., 2010). Le volume des apports institutionnels, commerciaux et industriels est de 27 % (Gesuale et al., 2010). Le secteur industriel se caractérise par la présence d'industries aérospatiales, pharmaceutiques, pétrochimiques et textiles et par la présence de production manufacturière. Cet amalgame d'origine diversifié intensifie la charge et la complexité des volumes à traiter. L'effluent de l'usine se jette directement dans le fleuve St-Laurent à la hauteur de l'île-aux-Vaches (voir la figure 1.2).

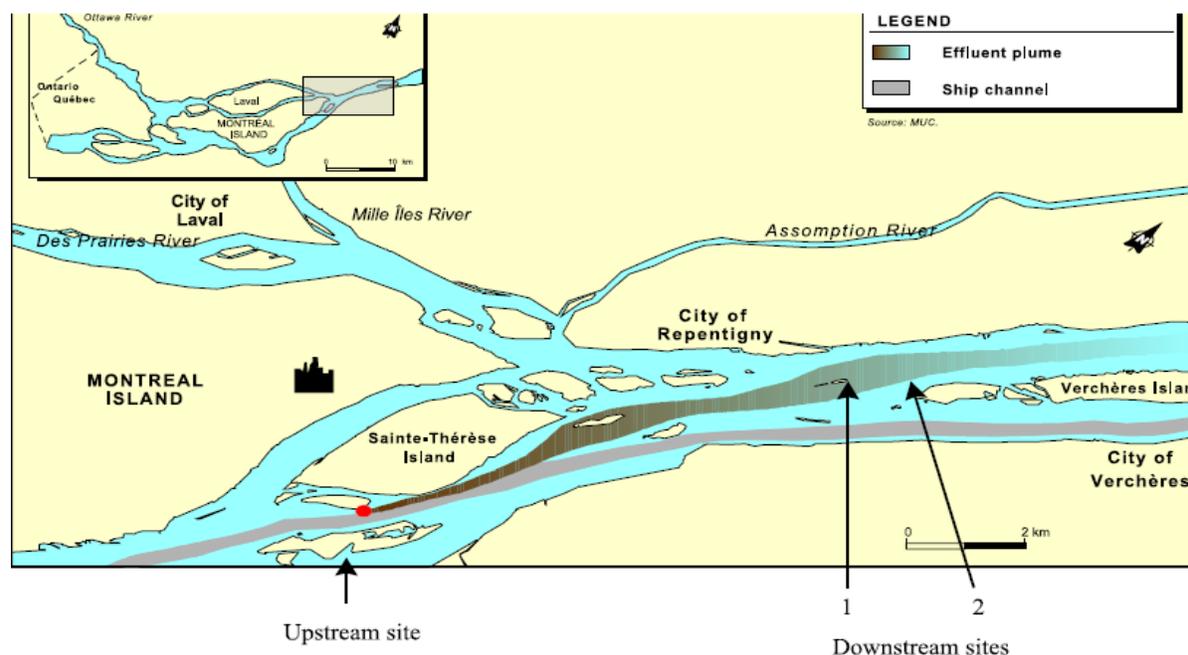


Figure 1.2 Panache de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal.  
Tiré de Gagné et al., 2004.

Le panache de la station d'épuration est perceptible sur des kilomètres. Une modélisation du taux de dilution de l'effluent par simulation numérique (Boudreau et al., 2005) indique que le panache atteindrait le lac Saint-Pierre jusqu'à l'amont de la rivière Saint-Maurice.

## 1.2. Description des procédés de traitement des eaux

Les eaux des intercepteurs et d'interception sont acheminées vers la station de pompage et pompées vers le prétraitement avant d'être dirigées vers le système de traitement physico-chimique (voir la figure 1.3).

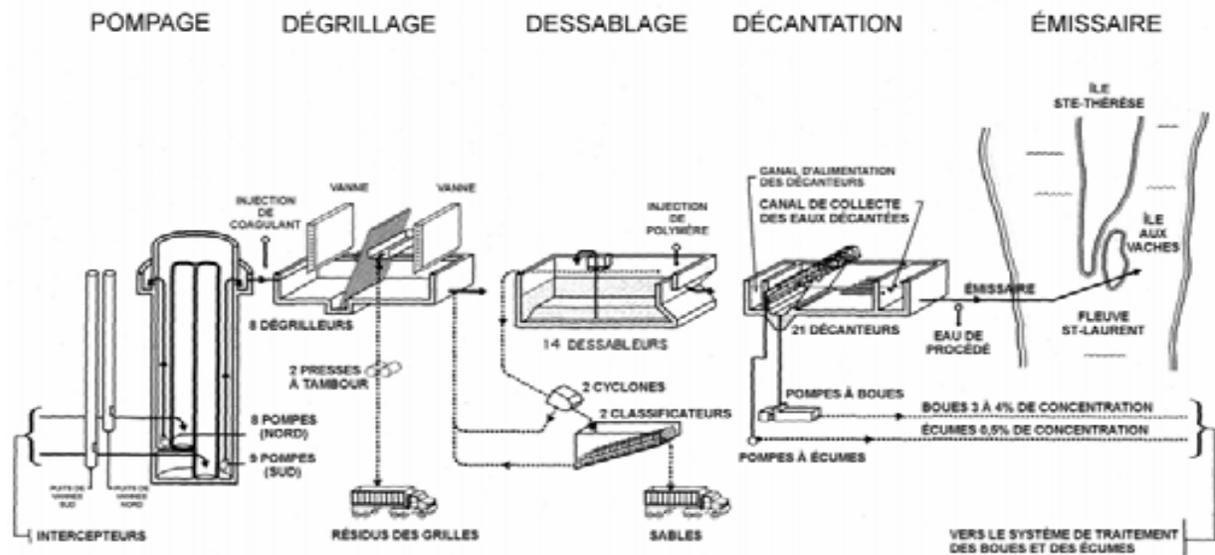


Figure 1.3 Schéma simplifié des composantes du système de traitement des eaux usées de la Station d'épuration de la Ville de Montréal.  
Tiré de Gesuale *et al.*, 2010.

### 1.2.1 Prétraitement

Le traitement préliminaire ou prétraitement est effectué à l'aide d'une unité de dégrillage suivi ensuite par une unité de dessablage. La première est composée de huit dégrilleurs dont les mailles espacées de 2,5 cm (Boulay et al., 1999 et Purenne, 2009) permettent de retirer des particules grossières sous forme solide. Par la suite, l'affluent poursuit son cheminement vers l'unité de dessablage constituée de quatorze dessableurs aérés. Les dessableurs vont réduire la vitesse de l'écoulement de l'eau, ce qui favorise la décantation et l'élimination des particules

dont le diamètre est supérieur à 150  $\mu\text{m}$  et la densité est supérieure à 2,5 (Boulay et al., 1999 et Purenne, 2009).

### **1.2.2. Traitement physico-chimique**

La première étape du traitement physico-chimique est une coagulation-floculation. Elle comporte une injection d'un coagulant ( $\text{FeCl}_3$  et/ou  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) et d'un polymère anionique polyacrylamide ( $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{CONH}_2)$ ) afin de favoriser la précipitation des particules colloïdales qui décantent difficilement. Les ajouts d'un coagulant et d'un flocculant favorisent la formation de floccs auxquels s'adsorbent les particules colloïdales; ceci augmente leur diamètre et leur densité et favorise ainsi la décantation. L'injection du chlorure ferrique s'effectue en amont des dégrilleurs et celle du polymère est réalisée à la sortie des dessableurs (Boulay et al., 1999). La seconde étape consiste à laisser lentement décanter les floccs pendant approximativement deux heures (O'reilly, 2008 et Robinson, 2008) dans les 21 décanteurs de la station d'épuration. Les floccs décantés forment les boues d'épuration. Ces dernières sont homogénéisées et épaissies avant d'être traitées par la filière de traitement des boues.

### **1.3 Performances de la station d'épuration**

Le traitement physico-chimique favorise l'enlèvement des matières décantables. Historiquement, il visait à réduire une partie de la charge en MES et le phosphore total. Compte tenu des caractéristiques du milieu récepteur, le fleuve St-Laurent, qui possède une grande capacité de dilution, la charge de  $\text{DBO}_5$  peut être prise en charge par ce dernier. Les performances de la Station d'épuration de la Ville de Montréal (voir le tableau 1.1) correspondent aux objectifs initiaux de rejets. Les taux d'enlèvement des MES et du phosphore sont respectivement de 83 % et de 69 % alors que celui de la  $\text{DBO}_5$  est limité à 31 %. L'efficacité d'un traitement primaire s'avère faible pour l'enlèvement des micro-organismes pathogènes et des virus. Elle devient presque négligeable dans le traitement des nouvelles substances émergentes. La phase initiale de conception de la station d'épuration prévoyait l'implantation d'un système de désinfection au chlore. Toutefois, en 1999, un

moratoire à ce sujet fut décrété par les instances gouvernementales et le projet fut abandonné. Dans la perspective de récupération des usages des cours d'eau, il est essentiel d'assurer une désinfection de l'effluent. Depuis 2005, la Station d'épuration des eaux usées de la Ville de Montréal en collaboration avec des institutions de recherche et des organismes gouvernementaux s'affèrent à documenter, analyser et tester certaines technologies de désinfection des eaux usées.

Tableau 1.1 Performances du traitement physico-chimique de la Station d'épuration de la Ville de Montréal pour l'enlèvement de certains paramètres (mg/L) pour l'année 2008.  
Modifié de Purenne, 2009.

| Paramètres                              | Affluent | Effluent | % d'enlèvement |
|---|----------|----------|----------------|
| Matière en suspension                   | 105      | 17,6     | 83,24          |
| Phosphore total                         | 1,53     | 0,48     | 68,63          |
| Demande biologique en oxygène (5 jours) | 67       | 46       | 31,34          |
| Demande chimique en oxygène             | 157      | 95       | 39,49          |
| Coliformes fécaux                       | 2100000  | 1000000  | 52,38          |
| Huiles et graisses                      | 21,2     | 6,6      | 68,87          |

## **2. PRODUITS PERTURBATEURS ENDOCRINIENS DANS L'EFFLUENT**

### **2.1. Généralités**

Le système endocrinien est composé d'un ensemble de glandes produisant des hormones qui agissent à titre de messagers chimiques. Ces hormones assurent la régulation de différentes fonctions essentielles de l'organisme, notamment au niveau de la croissance et du système reproducteur (Labelle, 2000). Les hormones sont transportées via la circulation sanguine pour atteindre des récepteurs spécifiques situés sur des organes cibles.

Un perturbateur endocrinien est une substance chimique de source naturelle ou anthropique qui vient perturber l'équilibre hormonal régulier. Ces composés xénobiotiques interfèrent avec les processus normaux du système endocrinien et leurs effets sur les organismes s'exercent selon quatre principaux mécanismes d'action : mimétisme, antagonisme, agonisme ou altération (Sonnenschein and Soto, 1998). Ils peuvent ainsi interférer entre les hormones et leurs récepteurs, stimuler les mêmes réactions que les hormones (Labelle, 2000), modifier ou altérer la séquence de synthèse ou de métabolisme des hormones (Sumpter, 2005) ou tout simplement influencer les quantités d'hormones et leurs récepteurs (Sonnenschein and Soto, 1998). Conséquemment, les interactions entre les perturbateurs endocriniens et les organismes peuvent engendrer des répercussions importantes sur les fonctions essentielles des organismes affectés.

### **2.2 Propriétés et biotransformations**

#### **2.2.1 17 $\beta$ -estradiol**

Les estrogènes sont des hormones sécrétées par les ovaires. On retrouve trois types d'hormones naturelles chez la femme qui s'expriment à divers stades de son développement, le 17 $\beta$ -estradiol (E2), l'estrone (E1) et l'estriol (E3) (voir la figure 2.1). L'estrogène majoritairement produit pendant la période de fertilité est le E2. Ce dernier est en équilibre avec l'estrone qui peut au besoin être converti par le foie ou le placenta pour former l'estriol.

Le E2 est formé pendant le cycle ovarien (voir la figure 2.1). La glande hypophyse secrète des hormones gonadotrophines (GTH), à savoir, les hormones folliculo-stimulantes (FSH) et les hormones lutéinisantes (LH); les FSH stimulent la production des hormones estrogènes et les LH induisent une synthèse de lutéine aussi dénommée progestérone. Pendant la phase folliculaire, la concentration plasmatique de E2 augmente jusqu'à l'atteinte d'une pointe en prélude de l'ovulation (Martin, 1985). Juste avant la libération de l'ovule, une réduction des concentrations de E2 est observée et l'ovaire produit une quantité élevée de progestérone. Une seconde augmentation de E2 est ensuite observée en phase lutéale au moment où le corps jaune (*corpus luteum*) se développe. Lorsque ce dernier se dégénère, les concentrations de E2 diminuent progressivement pour atteindre leurs plus bas niveaux. Cette diminution semble être stimulée par une croissance de FSH qui initie la maturation d'un nouveau follicule (Tepperman and Tepperman, 1987). Dans l'éventualité où l'ovule est fécondé, l'équilibre E2-E1 est rompu de manière à favoriser la conversion de E1 en E3 qui constitue la principale hormone estrogène sécrétée par le placenta (Tepperman and Tepperman, 1987). Finalement, après la ménopause, qui correspond à la fin de la production des ovules, E2 est remplacé par E1 qui devient alors le principal estrogène sécrété (Martin, 1985).

Les mécanismes de formation et de transformation des estrogènes et de la progestérone sont illustrés à la figure 2.2. Ils ont lieu dans les ovaires. La formation nécessite le cholestérol qui est transformé en pregnenolone à l'aide d'une oxydase avec CYP qui clive une chaîne de cholestérol (Martin, 1985). La pregnenolone est le précurseur de la formation des hormones stéroïdes femelles et mâles ainsi que celle des hormones corticostéroïdes.

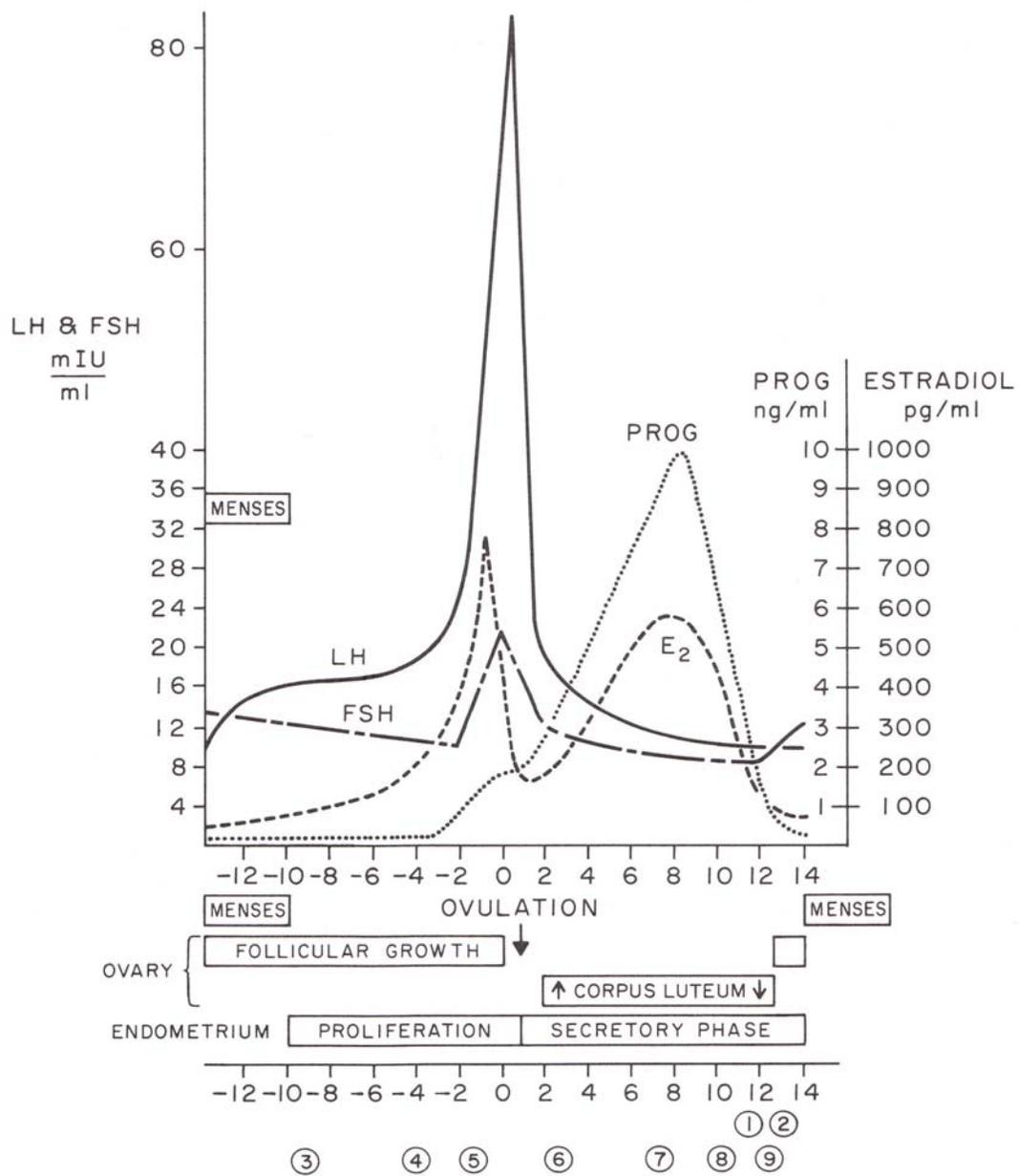


Figure 2.1 Variation de la concentration des hormones gonadotrophines (FSH et LH), de l'estrogène (17β-estradiol) (E2) et de la progestérone pendant le cycle ovarien de la femme.  
Tiré de Tepperman and Tepperman, 1987.

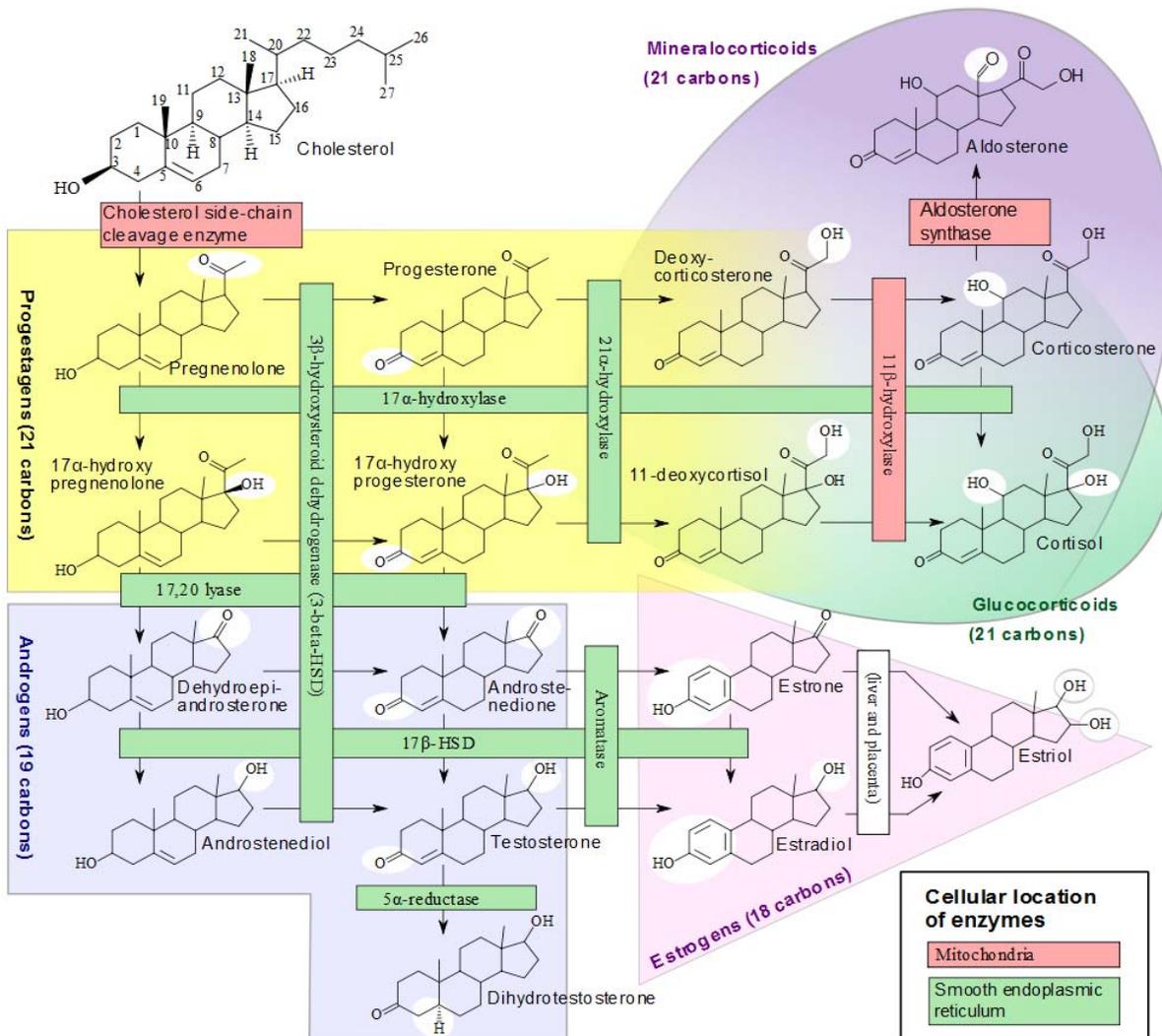


Figure 2.2 Voies métaboliques de la formation des hormones estrogènes.  
Tiré de Boron and Boulpaep, 2003.

Les estrogènes naturels sont excrétés par l'urine sous forme de glucuronide ou de sulfate mais également sous forme non métabolisée dans les fèces (D'Ascenzo et al., 2003). Ces dernières contiennent jusqu'à 10 % d'estrogènes non métabolisés (D'Ascenzo et al., 2003). Le 17β-estradiol-3-glucuronide est le conjugué de E2, lequel est rapidement converti en 17β-estradiol dans les eaux usées. L'oxydation du 17β-estradiol dans les eaux usées forme l'estrone (Servos et al. 2005, Czajka and Londry, 2006 et Bradley et al., 2009). Cette oxydation explique les concentrations élevées de E1 présentées au tableau 2.1.

### 2.2.2 17 $\alpha$ -éthynylestradiol (EE2)

Les hormones naturelles peuvent être ingérées et elles sont alors rapidement dégradées par le foie (Martin, 1985). Des hormones synthétiques stéroïdiennes présentant des propriétés biologiques similaires ou dont la métabolisation génère les hormones recherchées ont été développées afin de répondre aux besoins de contraception et de santé. Les contraceptifs hormonaux correspondent à l'usage le plus commun des hormones de synthèse. L'hormonothérapie substitutive qui répond à différentes déficiences hormonales reliées à la ménopause ou à des problèmes de santé représente également un vecteur de l'apport de perturbateurs endocriniens vers les stations d'épuration. La plupart des pilules contraceptives sont de type estroprogestatives, c'est-à-dire qu'elles combinent à la fois un estrogène 17 $\alpha$ -éthynylestradiol (EE2) et un progestatif. L'EE2 est excrétée dans les urines sous la forme d'EE2 libre ou sous la forme de conjugué glucuronide-EE2 (Parrot and Blunt, 2004). La formation de conjugué glucuronide est un mécanisme qui favorise l'élimination de l'EE2 et elle possède également la propriété d'inactiver le potentiel estrogène de l'EE2 (Newman and Unger, 2003), ce qui limite ainsi son impact sur les organismes aquatiques. L'inefficacité des stations d'épuration dans la biodégradation de l'EE2 est responsable de sa présence dans les eaux naturelles. Les processus conventionnels d'épuration des eaux utilisent une masse bactérienne pour dégrader la matière organique. Les bactéries possèdent, dans la plupart des cas, l'enzyme  $\beta$ -glucuronidase qui permet d'hydrolyser le conjugué glucuronide et ainsi libérer à nouveau de l'EE2 libre dans les eaux naturelles (Newman and Unger, 2003 et Parrot and Blunt, 2004).

Des concentrations d'estrogènes ont été mesurées dans les effluents de stations d'épuration canadiennes (voir le tableau 2.1). Certaines des valeurs exprimées en ng/L peuvent sembler faibles. Il faut cependant préciser que le type de traitement influence les quantités retrouvées dans l'effluent. Un traitement biologique et un traitement secondaire favorisent leur absorption dans les boues et peuvent ainsi réduire de 70 % à 95 % les estrogènes de l'effluent (Servos et al. 2005). Le traitement de la Station d'épuration de la Ville de Montréal est physico-chimique. L'efficacité de ce type de traitement dans l'enlèvement du potentiel estrogénique de l'effluent se situe entre 7 % et 10 %. La présence des composés estrogènes à des

concentrations aussi faibles que 1 ng/L est susceptible d’entraîner des effets sur les organismes du milieu récepteur (Bradley et al. 2009). Ces effets sont présentés à la section 3.

Tableau 2.1 Concentrations de composés estrogéniques (E1, E2, EE2) et d’un métabolite (16 $\alpha$ -OH-E1), exprimées en ng/L, dans les stations d’épuration et les eaux naturelles du Canada.

| Ville                    | Traitement                  | E1     | E2       | 16 $\alpha$ -OH-E1 | EE2  | Références            |
|--------------------------|-----------------------------|--------|----------|--------------------|------|-----------------------|
| Toronto (Ashbridges bay) | Boue activée + désinfection | 16-56  | <1-4,4   | <1                 |      | Lee et al., 2004      |
| Toronto (Highland Creek) | Boue activée + désinfection | 12-72  | 2,7-7,4  | <1                 |      | Lee et al., 2004      |
| Toronto (Humber)         | Boue activée + désinfection | 18-75  | <1-6,8   | <1                 |      | Lee et al., 2004      |
| Toronto (North Toronto)  | Boue activée + désinfection | 8,7-41 | <1-1,7   | <1                 |      | Lee et al., 2004      |
| Ontario (10 Stations)    | variable + désinfection     | 3-48   | 6-64     |                    | 9-42 | Ternes et al., 1999   |
| Canada (18 stations)     | variable                    | 1-96   | 0,2-14,7 |                    |      | Servos et al., 2005   |
| Canada                   | Physico chimique            |        | 1-12     |                    |      | Fernandez et al, 2007 |
| Canada                   | Étang                       |        | 57-158   |                    |      | Fernandez et al, 2007 |

### 2.2.3 Nonylphénols éthoxylates

Les nonylphénols éthoxylates (NPE) correspondent à une famille de composés chimiques largement utilisés par l’industrie du textile, les papetières, les aciéries, l’industrie pétrochimique et l’industrie des résines plastiques. Leur présence est également importante dans une variété de détergents, dégraissants et autres produits destinés au nettoyage commercial, industriel ou domestique. Les NPE représentent l’un des agents actifs de surface (surfactants) les plus couramment utilisés. Ils sont chimiquement constitués d’un groupement phénol en liaison avec un groupement alkyl et une chaîne éthoxylée formée de 1 à 100 groupements éthoxyles. Les dérivés industriels sont toutefois composés principalement des NPE avec des chaînes de 8 à 12 éthoxyles.

Les activités anthropiques sont entièrement responsables de la présence des NPE dans l’environnement (Servos et al., 2003). Les NPE peuvent être rejetés directement dans l’écosystème aquatique ou transiter par les stations d’épuration municipales. Près de 60 % de la production des NPE se retrouvent dans l’écosystème aquatique (Ying et al., 2002). La dégradation partielle des NPE génère des métabolites encore plus persistants comme le

nonylphénol (NP) (Ahel et al., 1996 et Ying et al., 2002). Les NPE ne sont que faiblement biodégradables dans l'environnement (Environnement Canada, 2001). Les industries directement reliées au système de collecte des eaux usées et, en plus, l'utilisation d'agents nettoyants avec des teneurs en NPE produisent un apport continu qui atteint les stations d'épuration. Les effluents des stations d'épuration sont d'ailleurs considérés comme la source la plus importante de nonylphénol dans l'environnement (Sabik et al., 2003 et Soares et al., 2008) Les procédés conventionnels de traitement des eaux usées ne permettent qu'une dégradation partielle des NPE. L'élimination par adsorption sur les boues (Environnement Canada, 2001 et Soares et al., 2008) est un mécanisme d'enlèvement favorisé par le séjour dans les stations d'épuration. La dégradation partielle s'effectue par la dissociation de chacun des groupements éthoxyles. Cette dissociation génère des intermédiaires dont la chaîne éthoxylée est plus courte. Une séquence aérobie du procédé de traitement des eaux usées forme des nonylphénols carboxyliques alors qu'une séquence anaérobie donne des congénères éthoxylés (voir la figure 2.3).

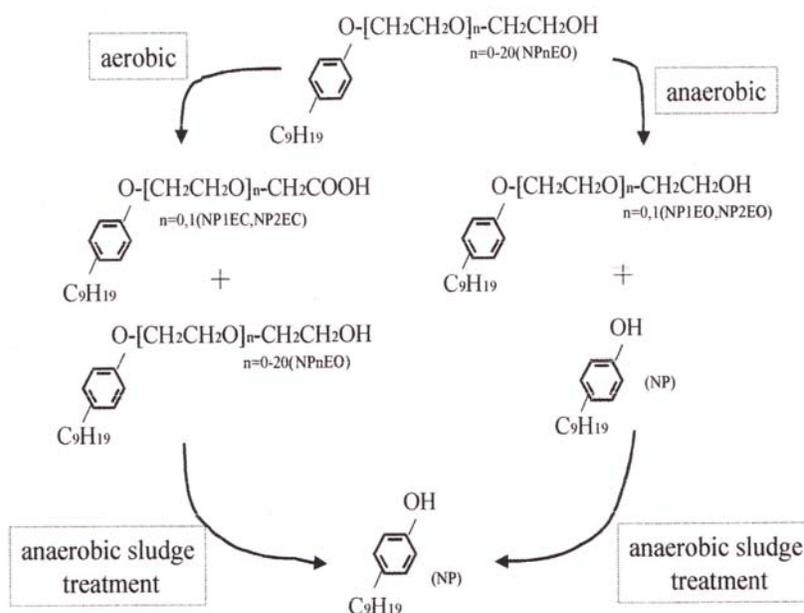


Figure 2.3 Dégradation des nonylphénols éthoxylates dans les eaux usées d'une station d'épuration.

Tiré de Komori, 2005.

Les quantités de NPE qui sont présentes dans une station d'épuration et qui atteignent les eaux naturelles sont évaluées à 40 % des concentrations de l'affluent (Ahel et al., 1996). L'aboutissement du processus de dégradation des NPE produit le NP (Ying et al., 2002). Le NP, bien que plus difficilement dégradable, peut ensuite être réduit en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et en sels inorganiques. Compte tenu que le potentiel estrogénique relié au NPE implique principalement le NP et ses précurseurs avec des chaînes courtes tels que le nonylphénol monoéthoxylate (NP1EO) et le nonylphénol diéthoxylate (NP2EO), les mécanismes de la dégradation de NP ne seront pas décrits.

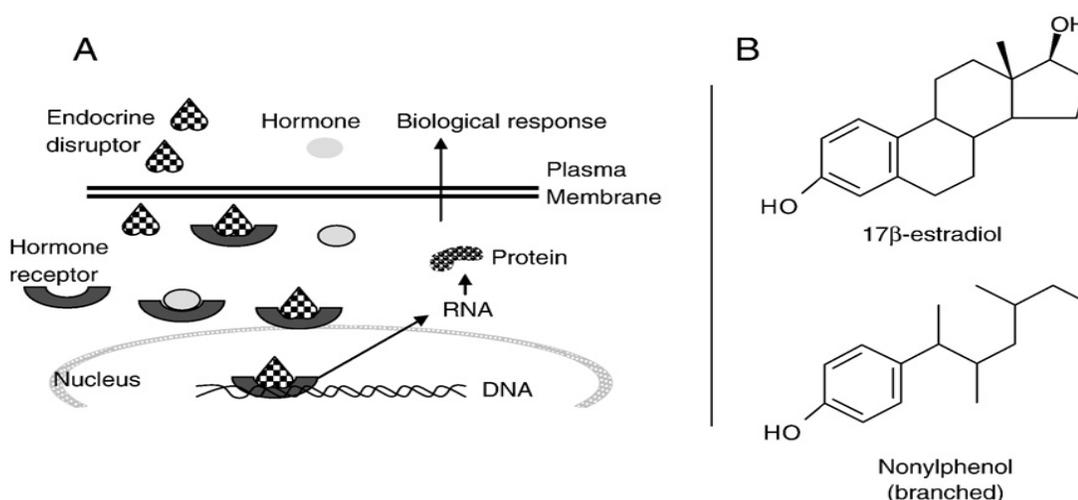


Figure 2.4 Action mimétique d'interférence de NP en compétition avec E2 pour les récepteurs des hormones endocrines.  
Tiré de Soares et al., 2008.

Des concentrations de NP et de NPE ont été mesurées dans les effluents de stations d'épuration canadiennes ainsi que dans des eaux naturelles (voir le tableau 2.2). La charge industrielle, la population, le type de traitement et l'opération de la station d'épuration influencent les concentrations qui sont présentes dans l'effluent final. Les métabolites issus de la dégradation des NPE ont une action mimétique et interfèrent avec les récepteurs des hormones naturelles, comme le 17β-estradiol (voir la figure 2.4) (Pachura-Blanchet, 2006 et Soares et al., 2008). L'affinité des NPE pour ces récepteurs demeure cependant moindre que celle des hormones naturelles (Jobling, 1996 et Ternes et al., 1999). Le NP possède le plus grand potentiel d'estrogénicité, mais les NP1EO et NP2EO ne seraient que légèrement moins estrogéniques (Environnement Canada, 2001).

Le critère pour la protection de la vie aquatique en milieu dulcicole est 1 µg/l selon les recommandations du CCME, (2002). Il est possible que les concentrations de NP1EO et de NP2EO dépassent cette concentration seuil dans certains effluents de stations d'épuration, voire même dans le milieu récepteur. Les concentrations de NP de certains effluents peuvent être suffisamment élevées pour entraîner une perturbation endocrinienne dans près de 40 % des effluents (Environnement Canada, 2001). L'addition des concentrations de NP et des NPE est susceptible d'entraîner le dépassement de la concentration seuil dans près de 60 % des stations d'épuration (Environnement Canada, 2001).

Tableau 2.2 Concentrations de polynonylphénol éthoxylates (NPnEO) et des ses dérivés (NP, NP1EO et NP2EO), exprimées en µg/L, dans les stations d'épuration et des eaux naturelles du Canada.

| Stations d'épuration                     | Traitements                 | NP          | NP1EO    | NP2EO | NPnEO    | Références          |
|--|-----------------------------|-------------|----------|-------|----------|---------------------|
| Toronto (Ashbridges bay)                 | Boue activée + désinfection | 1,0 - 1,2   |          |       | 8,4 - 35 | Lee et al., 2004    |
| Toronto (Highland Creek)                 | Boue activée + désinfection | 0,8 - 1,6   |          |       | 3,2 - 13 | Lee et al., 2004    |
| Toronto (Humber)                         | Boue activée + désinfection | 0,8 - 9,1   |          |       | 16 - 81  | Lee et al., 2004    |
| Toronto (North Toronto)                  | Boue activée + désinfection | 0,5 - 1,9   |          |       | 3,2 - 12 | Lee et al., 2004    |
| Hamilton (Port)                          |                             | 0,019 -0,12 | 0,36-1,1 | 0,4   |          | Bennie et al., 1997 |
| Kingston                                 |                             | n/d         | 0,36     | n/d   |          | Bennie et al., 1997 |
| Toronto (Port)                           |                             | 2,9         | 2,8      | 1,9   |          | Bennie et al., 1997 |
| Dundas                                   |                             | 0,286       | 0,279    | 33    | 1,63     | Mayer et al., 2007  |
| Montréal                                 | Physico chimique            | 0,092       | n/d      | n/d   | 1,968    | Sabik et al., 2003  |
| Eaux naturelles                          |                             | NP          | NP1EO    | NP2EO | NPnEO    | Références          |
| Fleuve St-Laurent (Île Charron)          |                             | n/d         | 0,11     | 0,023 |          | Bennie et al., 1997 |
| Fleuve St-Laurent (Pont Jacques Cartier) |                             | n/d         | 0,11     | n/d   |          | Bennie et al., 1997 |
| Bassin Windermere (Hamilton)             |                             | 0,92        | 0,78     | 0,95  |          | Bennie et al., 1997 |
| Cootes Paradise (Lac Ontario)            |                             | 0,082       | 0,15     | 7,4   | 14       | Mayer et al., 2007  |

Le NP et les NP1EO et NP2EO s'adsorbent facilement sur les matières particulaires. Cette propension à l'adsorption en facilite le dépôt sur les sédiments. Le NP présente également une persistance accrue lorsque adsorbé aux sédiments (Environnement Canada, 2001 et Soares et al., 2008). Les premiers kilomètres du panache de l'effluent d'une station d'épuration sont susceptibles de présenter les plus fortes concentrations de NP puisqu'ils favorisent la sédimentation. Il est prévisible que la présence de NP et de ses dérivés éthoxylates dans les sédiments influence les organismes benthiques et les poissons qui se nourrissent de ces derniers. Des concentrations variant entre 6,67 µg/L et 13,4 µg/L ont été mesurés dans des invertébrés (Mayer et al., 2007). Le transfert des NPE aux organismes de premiers niveaux trophiques soulève la problématique de bioaccumulation. Les concentrations de NPE mesurées

dans les sédiments aux abords de stations d'épuration et dans des eaux naturelles sont présentées au tableau 2.3. Les effets de NP sur les organismes seront décrits dans les sections suivantes. Parmi les effets les plus notoires de l'exposition des poissons au NP, soulignons l'augmentation de la production de la vitellogénine chez les mâles, l'intersexualité, la modification des organes sexuels et la réduction de la fertilité.

Tableau 2.3 Concentrations de polynonylphénol éthoxylates (NPnEO) et des ses dérivés (NP, NP1EO et NP2EO), exprimées en µg/g, dans les boues des stations d'épuration et dans les sédiments des eaux naturelles du Canada.

| <b>Stations d'épuration</b>              | <b>NP</b> | <b>NP1EO</b> | <b>NP2EO</b> | <b>NPnEO</b> | <b>Références</b>         |
|--|-----------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|
| Hamilton Harbour                         | 72        | 38           | 6            |              | Bennie et al., 1997       |
| Whitby                                   | 368       |              |              |              | Bennett and Metcalfe 1998 |
| <b>Eaux naturelles</b>                   | <b>NP</b> | <b>NP1EO</b> | <b>NP2EO</b> | <b>NPnEO</b> | <b>Références</b>         |
| Fleuve St-Laurent (Île Charron)          | 0,72      | n/d          | n/d          |              | Bennie et al., 1997       |
| Fleuve St-Laurent (Pont Jacques Cartier) | 0,36      | 0,026        | 0,052        |              | Bennie et al., 1997       |
| Fleuve St-Laurent (Île Verte)            | 40,3      | 610          | 150          | 1430         | Sabik et al., 2003        |
| Fleuve St-Laurent (Île Beauregard)       | 293       | 520          | 180          | 770          | Sabik et al., 2003        |
| Fleuve St-Laurent (Île Saint-Ours)       | 129       | 90           | n/d          | n/d          | Sabik et al., 2003        |
| Fleuve St-Laurent (Île De la Paix)       | n/d       | 170          | n/d          | n/d          | Sabik et al., 2003        |
| Fleuve St-Laurent (Dorval)               | n/d       | 290          | n/d          | n/d          | Sabik et al., 2003        |
| Fleuve St-Laurent (Iles de Boucherville) | n/d       | 290          | n/d          | n/d          | Sabik et al., 2003        |
| Bassin Windermere (Hamilton)             | 18        | 1,2          | 0,35         |              | Bennie et al., 1997       |
| Cootes Paradise (Lac Ontario)            | n/d-1,75  | n/d-1,25     | n/d-0,69     | n/d-1,32     | Mayer et al., 2007        |

### 2.3 Concentrations dans l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal

Les résultats obtenus lors de deux échantillonnages de l'effluent traité de la Station d'épuration de la Ville de Montréal, effectués respectivement le 15 juin 2004 et le 18 août 2004, montrent la présence de perturbateurs endocriniens et de produits pharmaceutiques (voir le tableau 2.4) dans l'effluent traité de la station d'épuration. Certaines des concentrations mesurées sont susceptibles d'être néfastes pour des organismes aquatiques et intensifient la nécessité d'installer un système de désinfection permettant le traitement des perturbateurs endocriniens et des produits pharmaceutiques.

Tableau 2.4 Concentrations mesurées (ng/L) de perturbateurs endocriniens et de produits pharmaceutiques dans l'effluent traité de la Station d'épuration de la Ville de Montréal en 2004.

Inspiré de CEAEQ, 2004a et 2004b.

| Composés                    | 15 juin 2004 | 18 août 2004 | Limite de détection |
|-----------------------------|--------------|--------------|---------------------|
| Nonylphénol Technical Grade | 720          | 580          | 3                   |
| p-n-nonylphénol (NP)        | n/d          | n/d          | 1                   |
| Bisphénol A                 | 360          | 360          | 1                   |
| Estrone (E1)                | n/d          | n/d          | 1                   |
| 17β-estradiol (E2)          | n/d          | n/d          | 3                   |
| Estriol (E3)                | 63           | n/d          | 5                   |
| 17α-éthynylestradiol (EE2)  | n/d          | n/d          | 5                   |
| Coprostan                   | 340          | n/d          | 3                   |
| Coprostan-3-ol              | 2400         | 820          | 10                  |
| Coprostan-3-one             | 400          | 550          | 10                  |



Tableau 3.1 Concentrations modélisées (ng/L) de perturbateurs endocriniens et de produits pharmaceutiques au point de rejet de l'effluent traité de la Station d'épuration de la Ville de Montréal dans le fleuve St-Laurent.

| Composés                    | 15 juin 2004 | 18 août 2004 | Concentrations modélisées |
|-----------------------------|--------------|--------------|---------------------------|
| Nonylphénol Technical Grade | 720          | 580          | 2,26                      |
| p-n-nonylphénol (NP)        | n/d          | n/d          | n/d                       |
| Bisphénol A                 | 360          | 360          | 1,25                      |
| Estrone (E1)                | n/d          | n/d          | n/d                       |
| 17β-estradiol (E2)          | n/d          | n/d          | n/d                       |
| Estriol (E3)                | 63           | n/d          | 0,11                      |
| 17α-éthynylestradiol (EE2)  | n/d          | n/d          | n/d                       |
| Coprostan                   | 340          | n/d          | 0,59                      |
| Coprostan-3-ol              | 2400         | 820          | 5,59                      |
| Coprostan-3-one             | 400          | 550          | 10                        |

Tableau 3.2 Concentrations modélisées (ng/L) de perturbateurs endocriniens et de produits pharmaceutiques en aval du point de rejet de l'effluent traité de la Station d'épuration de la Ville de Montréal dans le fleuve St-Laurent selon les données de dilution de l'effluent dans le fleuve.  
Inspiré de Cejka et al., 2005a

| Composés                    | Distances (km) |       |       |        |      |
|-----------------------------|----------------|-------|-------|--------|------|
|                             | 0              | 0,3   | 1,8   | 4,2    | 10   |
| Nonylphénol technical grade | 2,26           | 0,452 | 0,226 | 0,113  | 0,02 |
| p-n-nonylphénol (NP)        | n/d            | n/d   | n/d   | n/d    | n/d  |
| Bisphénol A                 | 1,25           | 0,25  | 0,125 | 0,0625 | 0,01 |
| Estrone (E1)                | n/d            | n/d   | n/d   | n/d    | n/d  |
| 17β-estradiol (E2)          | n/d            | n/d   | n/d   | n/d    | n/d  |
| Estriol (E3)                | 0,11           | 0,022 | 0,011 | 0,0055 | 0,00 |
| 17α-éthynylestradiol (EE2)  | n/d            | n/d   | n/d   | n/d    | n/d  |
| Coprostan                   | 0,59           | 0,118 | 0,059 | 0,0295 | 0,01 |
| Coprostan-3-ol              | 5,59           | 1,118 | 0,559 | 0,2795 | 0,06 |
| Coprostan-3-one             | 10             | 2     | 1     | 0,5    | 0,10 |

## 3.2 Bioindicateurs du milieu récepteur

### 3.2.1 Moule d'eau douce (*Elliptio complanata*)

L'utilisation des bivalves comme organismes témoins de pollutions urbaines est courante, notamment pour mesurer les niveaux de contamination des estuaires et des aires côtières (Hedge et al., 2009). L'utilisation de bivalves des eaux douces, quoique peu connue, est tout aussi prisée. L'Amérique du Nord est un des endroits où la diversité des moules d'eau douce est la plus élevée (Paquet et al., 2005) avec plus de 300 différentes espèces. Leur présence et leur distribution dans un grand spectre d'habitats et de conditions diversifiées leur procurent un attrait indéniable et privilégié pour la recherche. Ces organismes présentent plusieurs avantages pour des études relatives à la contamination d'un milieu. Leur distribution géographique et leur abondance facilitent leur manipulation et l'établissement de corrélations avec les sources de pollution. Leur longévité, leur croissance et leur reproduction les rendent sensibles aux différents stress engendrés par des pollutions ou des variations dans les conditions de l'environnement (Thorp and Covich, 1991). Le mode d'alimentation par filtration leur permet de concentrer rapidement les contaminants à des concentrations relativement proportionnelles aux concentrations du milieu (Gewurtz et al., 2002). Leur métabolisme ne produit que faiblement des biotransformations, ce qui entraîne une bioaccumulation des contaminants (Gewurtz et al., 2002) et en facilite l'analyse. Leur manipulation est simple et les conditions nécessaires à leur survie et subsistance en laboratoire sont rudimentaires (Thorp and Covich, 1991). L'ensemble de ces facteurs leur octroie une place de prédilection comme espèce sentinelle de la contamination d'un site.

La vitellogenèse est une phase du cycle de formation de l'œuf par lequel l'organisme produit le vitellus qui servira de source de nourriture et d'énergie pour l'embryon en développement. La vitellogenèse est initiée par la production de vitellogénine (Vg). Il s'agit d'une glycolipoprotéine qui est un précurseur de protéines essentielles à la formation du vitellus, à savoir la vitelline (Vn) dont le rôle est de servir de réserve nutritive pour l'embryon.

Un des impacts prédominants de l'exposition d'*Elliptio complanata* aux perturbateurs endocriniens estrogéniques est d'initier la production de Vg. La compréhension des phénomènes et des réactions relatives à l'exposition d'*Elliptio complanata* aux perturbateurs endocriniens requiert une bonne compréhension des mécanismes de synthèse et de contrôle des hormones. Ces mécanismes ne sont que partiellement expliqués actuellement. Il est cependant connu que la synthèse de Vg s'effectue dans les gonades chez *Elliptio complanata* (Gagné et al. 2005, Won et al., 2005 et Matozzo et al., 2008), contrairement à ce qui se produit dans la plupart des organismes qui élaborent de la Vg. Elle est plutôt synthétisée dans le foie chez ces derniers et est ensuite transportée par le sang jusqu'à l'ovocyte qui le prend en charge.

### **3.2.2 Méné queue à tache noire (*Notropis hudsonius*)**

*Notropis hudsonius* est un cyprinidé indigène, répandu principalement dans l'est de l'Amérique du Nord. Il s'agit d'une espèce plutôt sédentaire dont la durée de vie moyenne est évaluée à cinq ans (Aravindakshan, 2004a). Il représente un maillon trophique important pour plusieurs poissons. Il est utilisé fréquemment en écotoxicologie afin de montrer la présence de divers contaminants persistants (Oakes et al., 2005 et Choy et al., 2008). Le méné queue à tache noire est une espèce relativement tolérante, ce qui permet d'obtenir des informations pertinentes sur la bioaccumulation (Oakes et al., 2005) et le possible transfert aux niveaux trophiques supérieurs (Aravindakshan, 2004b). En réponse à une exposition à des xénoestrogènes un déclenchement des mécanismes de production de Vg a lieu chez les mâles et les individus immatures (Aravindakshan, 2004a). Il y a donc une tendance vers la féminisation de l'espèce. En parallèle, des effets marqués sur les fonctions reproductives des mâles sont également observés. La spermatogenèse, dont la finalité correspond à la maturation des individus, est considérablement retardée (Aravindakshan, 2004a). Il y a également une réduction de la production des spermatozoïdes, une baisse de leur motilité et finalement une intersexualité exprimée par la présence d'oocytes à l'intérieur des testicules (Aravindakshan, 2004a). Une corrélation significative a été établie entre l'intersexualité et la maturation sexuelle (Aravindakshan, 2004a).

### 3.2.3 Hydre d'eau douce (*Hydra attenuata*)

*Hydra attenuata*, aussi connu sous l'appellation *Hydra vulgaris*, est une hydre d'eau douce commune à la plupart des continents. Cet organisme possède la capacité de se régénérer entièrement. En présence d'une toxicité du milieu ambiant, il subit des changements morphologiques perceptibles et facilement reconnaissables (Trottier, 1995 et Trottier et al., 1997). Cette réaction à un stress environnemental s'exprime en quatre stades évolutifs de transformation (voir la figure 3.2). Les premiers signes de la présence d'une toxicité du milieu (stade A) se manifestent par un changement au niveau de la forme des tentacules qui présentent alors une structure arrondie périphérique qualifiée de massue. Le stade B se traduit par une contraction à la fois des tentacules mais également du corps de l'animal. La contraction en réponse au caractère toxique se poursuit au stade C par une réduction presque totale de la taille des tentacules; l'apparence de l'hydre est alors comparable à celle d'une tulipe. L'aboutissement final (stade D) de l'expression de la toxicité est qualifié de désintégration ou mort de l'organisme. *Hydra attenuata* est un représentant important de l'écosystème des eaux douces. La structure physique de l'organisme est formée d'un ectoderme, d'un mésoderme et d'un endoderme. Celle-ci, favorise la sensibilité de l'organisme aux conditions environnementales (Trottier et al., 1997 et Quinn et al., 2008a), notamment à la présence de perturbateurs endocriniens (Pascoe et al., 2002 et Segner et al., 2003) et de produits pharmaceutiques (Pascoe et al., 2003, Quinn et al., 2004, Quinn et al., 2008a, Quinn et al., 2008b et Quinn et al., 2009.). Il existe cependant un biais relié à l'interprétation des différents stades par l'évaluateur. Certains organismes présentent des caractéristiques qui se trouvent à la médiane de deux stades. Pour cette raison, l'échelle de classification de Wilby et Tesh (1990) (voir la figure 3.3) est un outil intéressant qui permet également de quantifier les effets de la régénération. Selon l'échelle de notification de Wilby and Tesh (1990), la létalité correspond à l'obtention d'un résultat entre 0 et 5.

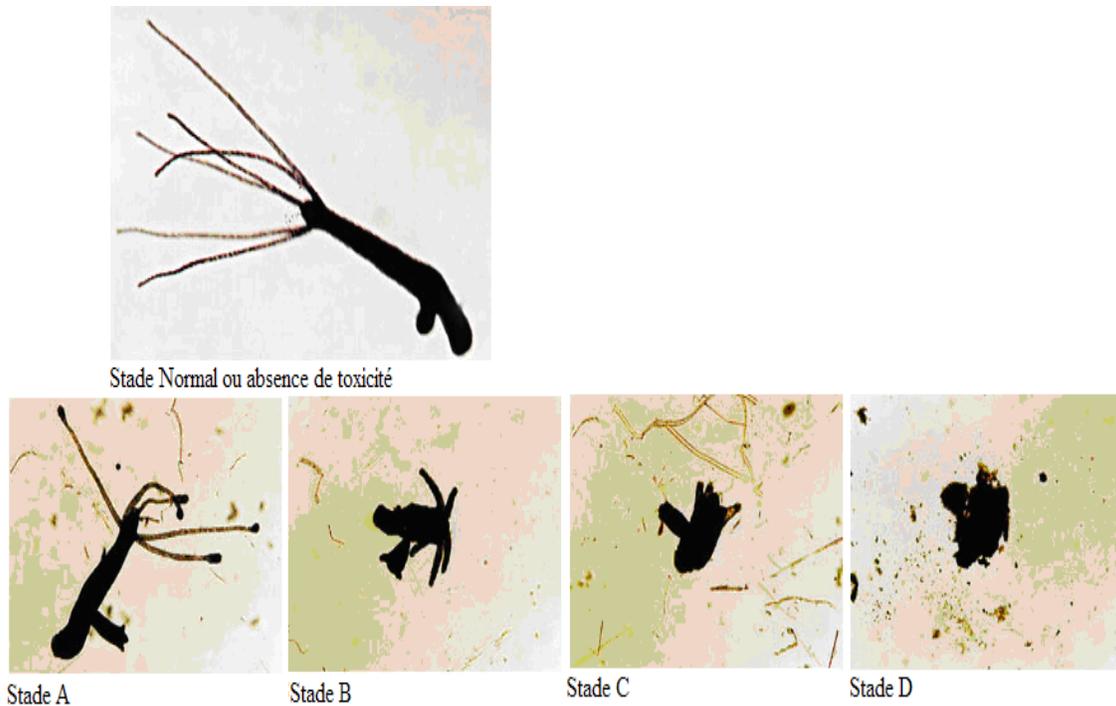


Figure 3.2 Évolution des différents stades (A, B, C, et D) de transformations morphologiques d'*Hydra attenuata* en réponse à la présence d'une toxicité aquatique. Modifié de Trottier, 1995.

|  |                                      |  |                      |                              |                                       |  |                              |                                 |                  |                |
|--|--------------------------------------|--|----------------------|------------------------------|---------------------------------------|--|------------------------------|---------------------------------|------------------|----------------|
|  |                                      |  |                      |                              |                                       |  |                              |                                 |                  |                |
| Normal                                 | Increasing Degree of Toxicity        |  |                      |                              |                                       |  | Osmoregulation loss          | Terminal States                 |                  |                |
| Extended tentacles and body, reactive. | Partially contracted slow reactions. | Clubbed tentacles. Body slightly contracted. | Shortened tentacles. | Tentacles and body shortened | Totally contracted tentacles visible. | Totally contracted no visible tentacles. | Expanded, tentacles visible. | Expanded, no visible tentacles. | Dead but intact. | Disintegrated. |
| Score 10                               | Score 9                              | Score 8                                      | Score 7              | Score 6                      | Score 5                               | Score 4                                  | Score 3                      | Score 2                         | Score 1          | Score 0        |

Figure 3.3 Classification progressive des transformations morphologiques d'*Hydra attenuata* en réponse à la présence d'une toxicité aquatique. Tiré de Wilby and Tesh, 1990.

### 3.3 Bioessais

#### 3.3.1 Moule d'eau douce (*Elliptio complanata*)

Il existe peu de littérature concernant l'utilisation d'*Elliptio complanata* dans des bioessais et aucune méthodologie ne semble être documentée à cet égard. Cependant, des études (Gagné et al., 2002, Blaise et al., 2003, Martel et al., 2003, Sabik et al., 2003 et Gagné et al., 2004) suggèrent que son utilisation est réalisable et pertinente. À cette fin, des moules prélevées à la main dans un environnement connu pour être dépourvu de perturbation endocrinienne sont déposées dans des cages benthiques spécialement conçues pour maintenir un substrat dans des conditions de forts courants. Les mailles de la cage permettent de maintenir 27 moules à l'intérieur de celle-ci. Les cages peuvent être placées en amont et en aval d'un effluent du site à évaluer. Cette disposition permet de mesurer et d'évaluer les effets d'une exposition *in situ* d'*Elliptio complanata* aux contaminants de l'effluent (Gagné et al., 2002).

Les résultats d'une exposition pendant un an en amont et en aval de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal révèlent le caractère endocrinien de cet effluent. Ce dernier entraîne une augmentation des concentrations de Vg autant chez les mâles que chez les femelles (Blaise et al., 2003 et Gagné et al., 2004). Cette induction de Vg transforme la dynamique des populations de moules d'eau douce. Le pourcentage de femelles exposées à l'effluent augmente jusqu'à 66 % (Blaise et al., 2003) alors qu'il se situe entre 40 % et 45 % dans des conditions naturelles. Les effets de l'induction de la féminisation chez la moule d'eau douce sont encore perceptibles à 10 kilomètres de l'émissaire de la station d'épuration. Des moules en cages placées respectivement à 1,5 km et 5 km en aval de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal pendant une période de 62 jours ont présenté des concentrations de NPE supérieures aux concentrations mesurées dans l'eau (Sabik et al., 2003). Bien que ses concentrations mesurées se situent en dessous des valeurs de toxicité aiguë et chronique pour cet organisme, il est permis d'émettre l'hypothèse d'une certaine bioaccumulation des NPE par *Elliptio complanata*. Une exposition sur une période plus étendue et une disposition des moules dans les sédiments plutôt qu'à 0,5 mètre au dessus

pourraient augmenter les valeurs obtenues, voire même entraîner la mort de plusieurs organismes à l'étude.

La sérotonine est une neurohormone impliquée dans plusieurs fonctions essentielles du développement. Ce neuromédiateur stimule la sécrétion des hormones de croissance. Elle joue aussi un rôle dans la différenciation sexuelle et la formation des organes sexuels chez les poissons et les moules (Gagné and Blaise, 2003). Les monoamines oxydases (MAO) interviennent dans l'oxydation ainsi que dans l'élimination de la sérotonine (Martin, 1985). La concentration de sérotonine est inversement reliée à la concentration d'E2. L'inhibition de la sérotonine par E2 ou un perturbateur endocrinien augmente l'effet de féminisation (Gagné and Blaise, 2003). L'exposition en cage d'*Elliptio complanata* à l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal, a entraîné une augmentation des MAO et une réduction subséquente des concentrations de sérotonine (Gagné and Blaise, 2003). Le mélange hétérogène de xénobiotiques contenus dans l'effluent de la station d'épuration interfère avec les récepteurs de la sérotonine. Cette inhibition pourrait être partiellement responsable de l'augmentation de la féminisation chez les moules et les poissons.

### **3.2.3 Truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*)**

*Oncorhynchus mykiss*, anciennement connu sous le nom de *Salmo gairdneri*, est un salmonidé originaire de l'ouest du Canada. La pêche sportive et l'attrait pour la saveur de sa chair ont favorisé son établissement dans l'ensemble des provinces canadiennes. Depuis 1874, l'espèce a été introduite dans tous les continents à l'exception de l'Antarctique (Cowx, 2005) et fait partie des espèces de prédilection pour l'industrie de l'aquaculture.

L'utilisation d'*Oncorhynchus mykiss* comme espèce étalon au niveau mondial est fonction de ses caractéristiques biologiques et écologiques. Elle colonise plusieurs types d'habitats et tolère une large gamme de paramètres environnementaux (Cowx, 2005). Elle croît rapidement et est manipulable et facile à reproduire et à maintenir dans un environnement contrôlé. Une des utilisations de la truite arc-en-ciel en écotoxicologie est un bioessai permettant de déterminer la toxicité aiguë d'un effluent (Environnement Canada, 1990). Cette méthode

vérifie si un effluent est létal mais ne précise pas quelles sont les substances qui entraînent cette létalité. Il est donc nécessaire de raffiner le test. Une méthode complémentaire à ce dernier est l'utilisation de cellules hépatocytes (Gagné and Blaise, 2001). Celles-ci sont responsables d'un ensemble de processus biochimiques de dégradation des substances toxiques. Elles ont les enzymes nécessaires aux biotransformations des substances xénobiotiques (Gagné and Blaise, 1999a). Elles contiennent des hémoprotéines de la série des cytochromes P450 qui sont très actifs dans la dégradation et la métabolisation des médicaments. Les cellules hépatocytes utilisées dans ces bioessais *in vitro* sont prélevées de truites juvéniles (10 à 20 cm) sexuellement immatures et élevées selon les mêmes conditions de conservation que la méthode d'essai biologique avec la truite arc-en-ciel (Environnement Canada, 1990). Elles sont isolées, comptées et disposées dans des microcupules stériles et maintenues à 15 °C (Gagné and Blaise 2001). Elles sont ensuite exposées à des concentrations croissantes d'une substance pendant une période de 24 à 48 heures à 15 °C sans lumière (Gagné and Blaise, 2001). À la fin de la période d'incubation, un colorant neutre rouge est injecté. Les cellules vivantes vont absorber le colorant alors que les cellules mortes ne peuvent l'absorber (Gagné and Blaise, 2001). La coloration se mesure par absorbance (540 nm) avec un spectrophotomètre ou par fluorescence avec un fluoromètre. Il y a ensuite la détermination d'une concentration létale (CL<sub>50</sub>) qui représente la concentration à laquelle 50 % des cellules ont été détruites.

Chez la truite arc-en-ciel, la Vg est synthétisée dans le foie des femelles à la suite d'une induction d'hormone estrogène. En général, cette protéine n'est pas secrétée par les mâles mais l'exposition à des perturbateurs endocriniens peut induire la production de la Vg chez les mâles (Sumpter and Jobling, 1995). La présence de perturbateurs endocriniens dans certains effluents municipaux peut se mesurer par l'utilisation des cellules hépatocytes. Les protéines sont codées par des ARNm. Sous l'influence des estrogènes naturels ou des xénoestrogènes, les ARNm de la Vg sont transcrits dans les hépatocytes du foie. La synthèse de Vg peut être bloquée au niveau de l'expression du gène la synthèse de la protéine (Gagné and Blaise, 1998). Il est alors possible de mesurer l'augmentation de l'ARNm de Vg à l'intérieur des hépatocytes (Gagné and Blaise, 1998).

Le 17 $\beta$ -estradiol entraîne la synthèse de l'ARNm de la Vg chez *Oncorhynchus mykiss* (Gagné and Blaise, 1998). Le 17 $\beta$ -estradiol provoque une augmentation de la vitellogénine dans les cellules hépatocytes (Gagné and Blaise, 1999b et Jobling et al., 2004). Il a également été constaté qu'après seulement trois jours d'exposition à un effluent municipal, la concentration de la Vg augmente jusqu'à 20 fois en comparaison avec la concentration initiale (Jobling et al., 2004). L'exposition des hépatocytes de la truite arc-en-ciel à l'effluent municipal de Montréal induit l'ARNm de Vg et augmente la sécrétion de la Vg (Gagné and Blaise, 1998).

Depuis quelques années, la notion d'éthique scientifique tend à limiter le nombre d'animaux sacrifiés à des fins de laboratoire. L'utilisation des cultures d'hépatocytes permet de réduire le nombre d'individus sacrifiés en comparaison au test de létalité aiguë. Cependant, le prélèvement des hépatocytes et les limites dans la durée de conservation nécessitent le sacrifice de certains individus. Une approche alternative favorise plutôt l'utilisation d'une lignée cellulaire. Les cellules hépatiques de la truite arc-en-ciel ont été utilisées (Gagné and Blaise, 2000a) afin de montrer la production de la Vg en réponse à une stimulation aux estrogènes. L'exposition de cette lignée cellulaire au 17 $\beta$ -estradiol ainsi qu'à l'effluent municipal de Montréal a initié la synthèse de Vg et a augmenté les concentrations d'ARNm de la Vg dans la culture cellulaire (Gagné and Blaise, 2000a). Il y a donc une réponse significative de cette lignée cellulaire pour la mesure de l'effet endocrinien d'un effluent municipal.

Chez l'humain, les cytochromes P450 (CYP) permettent de métaboliser rapidement les produits pharmaceutiques dans le foie. Il existe une multitude de cytochromes; chacun est responsable de la métabolisation de substances spécifiques. Les deux principaux cytochromes responsables de l'efficacité de cette activité chez l'humain sont le CYP2C9 et le CYP3A4 (Miners and Burkett, 1998). Bien que le CYP3A4 se retrouve chez les poissons et les bivalves, il n'y a pas d'indication que le CYP2C9 soit présent dans ces organismes (Gagné et al., 2006). La lente biodégradation ou l'absence de métabolisation des médicaments peut entraîner une accumulation à l'intérieur des tissus. Des médicaments s'avèrent être cytotoxiques pour les hépatocytes (Laville et al., 2004 et Gagné et al., 2006). L'apport continu de médicaments et leur possible bioaccumulation par les poissons, serait toxique pour ces derniers.

Les NPE, à l'instar de 17 $\beta$ -estradiol, entraînent la synthèse de l'ARNm de la Vg et l'induction de la production de la Vg dans les cellules hépatiques (Dussault et al., 2005). Les NP, NP1EO et NP2EO sont en compétition avec le 17 $\beta$ -estradiol pour des récepteurs des hormones naturelles (Dussault et al., 2005). Des concentrations de 1,05  $\mu$ g/l à 10,17  $\mu$ g/l augmentent le taux de Vg dans le sang des truites arc-en-ciel exposées au NP pendant une période de un an à partir du stade larvaire (Ackermann et al. 2002). Il faut cependant des concentrations de 13  $\mu$ g/l pour enclencher la synthèse de la Vg chez des truites juvéniles (Dussault et al., 2005); chez les truites matures, 20,3  $\mu$ g/l sont nécessaires à cette fin (Jobling et al., 1996). Ces variations de la concentration requise pour induire la synthèse de la Vg pourraient expliquer en partie la variabilité des résultats de certaines études.

Les hormones nécessaires à la reproduction sont contrôlées par le cerveau et l'hypophyse. Chez le poisson, la régulation du développement des organes sexuels est régie par la libération des gonadotrophines (GTH). Le NP entraîne une certaine inhibition des GTH (Harris et al., 2001). En conséquence, bien que les femelles produisent de larges quantités de Vg, cette dernière n'est pas entreposée à l'intérieur des oocytes. Le NP en inhibant la production des GTH contribue à réduire le taux de fécondité des femelles (Harris et al., 2001).

### **3.3.3 Méné tête-de-boule (*Pimephales promelas*)**

*Pimephales promelas* est un cyprinidé indigène dont la répartition géographique couvre essentiellement la plupart des régions de l'Amérique du Nord. L'espèce est tolérante à une grande gamme de pH, températures, alcalinités et duretés (Ankley and Villeneuve, 2006). Elle colonise des milieux où le débit est lent et le temps de résidence est prolongé. Elle est généralement présente dans les étangs, fossés, ruisseaux et lacs (Environnement Canada, 1992). En période de frai, le mâle devient très territorial et assure la protection des œufs (Ankley and Villeneuve, 2006). Une structure en saillie est une composante essentielle à l'intérieur de laquelle les femelles viennent déposer les œufs à la surface de la paroi supérieure. Les conditions favorables à la reproduction de *Pimephales promelas* sont

facilement reproductibles en laboratoire. L'adaptabilité de l'espèce et la facilité de sa manipulation et du décompte de ses larves en favorisent l'utilisation dans un bioessai.

Il est possible d'adapter la méthode d'essai biologique de la croissance et la survie des larves de tête-de-boule à un bioessai pour les perturbateurs endocriniens. À cet égard, la section de la méthode concernant l'élevage et la détention traite des conditions favorables au maintien et à la reproduction de l'espèce. Des aquariums conçus pour le frai peuvent être facilement aménagés et partagés par un mâle et plusieurs femelles, une condition essentielle à la reproduction de l'espèce. L'aspect de territorialité est assuré à l'aide d'un support de frai composé généralement d'un cylindre coupé en deux permettant aux femelles d'y déposer leurs œufs. Les individus sélectionnés peuvent être soumis à des concentrations variables d'une substance endocrinienne.

Des concentrations de  $17\beta$ -estradiol variant entre 27,24 et 2 724 ng/L ont été ajoutées à l'eau alimentant des réservoirs dans lesquels se trouvaient des ménés tête-de-boule (Kramer et al., 1998). L'objectif de cette exposition était de mesurer les effets du  $17\beta$ -estradiol sur la reproduction et de corrélérer l'expression de Vg mesurée dans le plasma (Kramer et al., 1998). Les individus soumis au bioessai ont été exposés au  $17\beta$ -estradiol pendant une période de 19 jours. L'exposition a débuté six jours avant le début de la période de reproduction qui correspond au moment où le support de frai a été introduit. Cette pré-exposition des organismes favorise l'apparition d'effets toxicologiques qui sont ensuite mesurés dans le bioessai. Seuls les organismes ayant survécu à l'essai furent analysés à la fin du bioessai. Leurs concentrations de Vg et de E2 ont ensuite été dosées. L'expression de Vg peut être évaluée à l'aide des phosphates alkali-labiles (Kramer et al., 1998). La Vg est une glycolipoprotéine dont il est possible d'extraire la quantité de phosphate. Les concentrations de ces derniers peuvent ensuite être converties en équivalents de protéines totales (Gagné and Blaise, 2000b). Un des avantages de cette méthode est qu'elle est applicable à plusieurs organismes, notamment *Oncorhynchus mykiss* et *Elliptio complanata* (Gagné and Blaise, 2000b). Les résultats obtenus lors des bioessais indiquent que les concentrations plasmatiques d'E2 chez les mâles étaient plus élevées que chez les femelles (Kramer et al., 1998). Ces variations de concentrations pourraient s'expliquer par des différences de caractère sexuel

dans le contrôle homéostatique d'E2 dans le plasma (Kramer et al. 1998). Une corrélation positive entre les concentrations d'E2 et la production des phosphates alkali-labiles chez les mâles (Kramer et al., 1998) pourrait être un facteur expliquant la baisse de production des œufs et les dysfonctions reproductives. Les mâles ne peuvent pas à l'instar des femelles éliminer la Vg de leur plasma en produisant des oocytes. L'élimination métabolique de la Vg chez les mâles demeure pour l'instant encore inconnue mais pourrait s'effectuer via les cytochromes P450. La courte durée de cette étude ne permet pas de caractériser les mécanismes d'accumulation et d'élimination. Le prolongement de l'étude durant 35 jours d'exposition et 35 jours d'élimination (Schmid et al., 2002) peut répondre à ces biais. L'exposition de *Pimephales promelas* à des concentrations de 17 $\alpha$ -éthinyloestradiol (EE2) pendant une période de 35 jours entraîne une augmentation rapide de la production de l'ARNm de la Vg (Schmid et al., 2002). L'atteinte d'un plateau de concentration se produit très rapidement et ce plateau persiste jusqu'à la fin de l'exposition (Schmid et al., 2002). En réponse à l'augmentation de l'ARNm de la Vg, la concentration de la Vg a également augmenté avec une courbe de croissance moins rapide (Schmid et al., 2002). Des concentrations de l'ordre de 1 ng/L à 100 ng/L sont suffisantes pour induire la production de la Vg (Pawlowski et al., 2004 et Brodeur et al., 2005). La toxicocinétique de la Vg et de son ARNm peut s'avérer un outil intéressant dans la détection et la mesure d'une exposition antérieure ou récente.

L'exposition durant un cycle complet de vie à EE2 a montré des effets (LOEC) à des concentrations aussi faibles que 0,32 ng/L (Parrot and Blunt, 2004). À cette concentration, le succès dans la fertilisation des œufs est réduit de 20 %, mais cette réduction s'accroît rapidement avec l'augmentation des concentrations pour atteindre une inhibition complète de la fertilisation (Parrot and Blunt, 2004). Une concentration supérieure à 3,5 ng/L modifie la structure de la population en féminisant 100 % des mâles (Parrot and Blunt, 2004 et Pawlowski et al., 2004). Un effet secondaire de l'exposition est une modification morphologique des mâles au niveau de leurs tubercules nuptiaux (Pawlowski et al., 2004). La coloration des individus et la réduction de la taille de la nageoire caudale font également partie des effets secondaires de féminisation des mâles (Parrot and Blunt, 2004). Les résultats obtenus lors d'un échantillonnage sommaire de dix stations d'épuration au Canada

présentaient une valeur médiane d'EE2 de 9 ng/L et une valeur maximale de 42 ng/L (Ternes et al., 1999). Ces valeurs sont nettement supérieures à la concentration de 3,5 ng/L ayant un pouvoir féminisant de 100 % (Parrot and Blunt, 2004).

### **3.3.4 Hydre d'eau douce (*Hydra attenuata*)**

Tel que décrit précédemment (voir la section 3.2.3), l'hydre *Hydra attenuata* représente un bioindicateur de choix, particulièrement sensible à la présence de perturbateurs endocriniens (Pascoe et al., 2002 et Segner et al., 2003) et de produits pharmaceutiques (Pascoe et al., 2003, Quinn et al. 2004, Quinn et al., 2008a, Quinn et al., 2008b et Quinn et al. 2009). Son utilisation dans les bioessais a plusieurs bénéfices. Elle est relativement simple et facile à maintenir en culture en laboratoire (Trottier et al., 1997). De plus, elle est résistante et peut aisément subir des manipulations (Blaise and Kusui, 1997 et Pardos et al., 1999). En outre, le bioessai est simple, facile et surtout peu coûteux (Blaise and Kusui, 1997 et Trottier et al., 1997).

Avant d'initier l'essai, les hydres sélectionnées subissent une période de jeûne d'une durée de 24 heures (Trottier et al., 1997). L'essai se déroule pendant 96 heures durant lesquelles les organismes sont exposés à une série de sept concentrations de contaminants évoluant selon une échelle logarithmique et à une solution témoin (Trottier et al., 1997). Les organismes retenus pour le bioessai (hydres sans bourgeon ou avec bourgeon légèrement développé) sont transférés dans des microcupules (3 organismes par puits et 3 puits pour chacune des concentrations) (Blaise and Kusui, 1997) qui sont recouvertes d'une microplaque de verre afin de réduire l'évaporation; la microplaque est ensuite scellée avec un parafilm. La limite de trois organismes par puits facilite les observations visuelles (Blaise and Kusui, 1997). Les changements de la morphologie des hydres sont observés quotidiennement (0, 24, 48, 72 et 96 heures). Tel que décrit antérieurement (voir la section 3.2.3), les hydres subissent des transformations morphologiques en présence d'un stress environnemental. Les résultats obtenus permettent de mesurer une  $CL_{50}$  qui correspond à la concentration à laquelle 50 % des hydres présentent des signes d'une toxicité létale (stade C et D) (voir la figure 3.2).

L'exposition de *Hydra attenuata* à EE2 entraîne la contraction des tentacules de l'hydre (stade B) à des concentrations de 58 µg de EE2/L (Pascoe et al., 2002). L'atteinte d'une concentration de 500 µg de EE2/L, concentration relativement élevée, perturbe le développement sexuel chez l'hydre en réduisant notamment le nombre d'oocytes produits (Pascoe et al., 2002). Par ailleurs, un mélange de produits pharmaceutiques présents dans l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal a une CL<sub>50</sub> qui varie entre 22,36 mg/L et 100 mg/L (Quinn et al., 2008a). Certes, la probabilité de retrouver une toxicité aiguë dans le panache de l'effluent de la station d'épuration est faible à cause de la grande et rapide dilution de l'effluent dans le fleuve St-Laurent. Cependant, les concentrations de ces produits pharmaceutiques mesurées dans l'effluent de la station d'épuration pourraient être suffisamment élevées pour initier une toxicité sublétales. Un mélange de médicaments présente un effet cumulatif susceptible de réduire la CE<sub>50</sub> à des concentrations constatées dans l'environnement (Quinn et al., 2009).

### **3.3.5 Omble de fontaine ou truite mouchetée (*Salvelinus fontinalis*)**

La Ville de Montréal a réalisé entre les mois d'août et d'octobre 2005 des bioessais dans son laboratoire d'écotoxicologie, lequel est un mésocosme relié à l'effluent traité. Ces bioessais, effectués avec des truites mouchetées *Salvelinus fontinalis* dans un flux d'effluent continu, avaient pour objectif d'évaluer différentes technologies et équipements de traitement de l'effluent de la station d'épuration. Le concept de dilution dans le milieu récepteur a également été intégré dans le protocole. Les dilutions utilisées représentaient le panache de l'effluent à différents intervalles du fleuve St-Laurent en aval de l'île-aux-Vaches. Quatre différentes dilutions correspondaient aux concentrations de l'effluent à 0,3 km, 1,8 km, 4,2 km et 10 km. Pour des fins de comparaison, l'étude portait sur l'analyse des conditions suivantes : un effluent traité non désinfecté, la désinfection à l'ozone et la désinfection aux rayons ultraviolets. Le protocole retenu par la Ville de Montréal utilisait 50 truites mouchetées dont le poids variait entre 30 et 35 grammes (Cejka et al., 2005a). Les conditions essentielles (oxygène, température, éclairage et qualité de l'eau) à la survie des organismes de l'étude ont été respectées afin d'éviter des biais. Les tests duraient 96 heures, ce qui correspond aux normes standardisées des bioessais avec la truite arc-en-ciel. Les résultats obtenus lors de ces

bioessais réalisés et d'autres seront commentés à la section 4.1. L'utilisation de *Salvelinus fontinalis* dans des bioessais n'est pas fréquente. Généralement, *Oncorhynchus mykiss* s'impose à cause de sa sensibilité comme espèce de prédilection. L'exposition de l'omble de fontaine à des dilutions de 10 % et 20 % de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal pendant 12 semaines a entraîné une augmentation significative des concentrations de l'ARNm de Vg (Montgolfier et al., 2008). Compte tenu que peu d'études relatent l'utilisation de *Salvelinus fontinalis* dans des bioessais et que la sensibilité de cet organisme diffère de celle d'*Oncorhynchus mykiss*, la sélection de cet organisme par la Ville de Montréal dans le cadre de ces essais pourrait être questionnée.

## 4. SOLUTIONS DISPONIBLES

### 4.1 Traitement aux rayons ultraviolets

Le mécanisme d'action de la désinfection aux rayons ultraviolets se démarque des autres solutions disponibles par le fait que son action n'est pas oxydante mais plutôt irradiante. Les lampes UV monochromatiques à basse pression émettent des radiations de 254 nm (Rosenfeldt and Linden, 2004). Cette longueur d'onde avoisine le spectre d'absorption des acides nucléiques (Gehr et al., 2003). Ceux-ci sont alors photolysés, ce qui inhibe la réplication des acides nucléiques et ainsi empêche la division cellulaire des bactéries ou des virus (Gehr et al., 2003 et Hijnen et al. 2006). L'inactivation des microorganismes suit une courbe logarithmique qui atteint son plateau à un dosage de 30-40 mW-s/cm<sup>2</sup> (voir la figure 4.1). L'efficacité de la désinfection dépend de l'intensité de la radiation et du temps de contact avec l'organisme. Le volume et la distribution des MES réduit l'efficacité de la désinfection en abaissant la pénétration de la lumière et en agissant comme barrière de protection des bactéries agglomérées (Emerick et al., 1999). Un autre facteur important qui affecte la pénétration de la lumière concerne l'utilisation de coagulants. L'emploi d'un coagulant à base de fer réduit l'efficacité de la désinfection par les rayons ultraviolets (Schoeb et al., 2006).

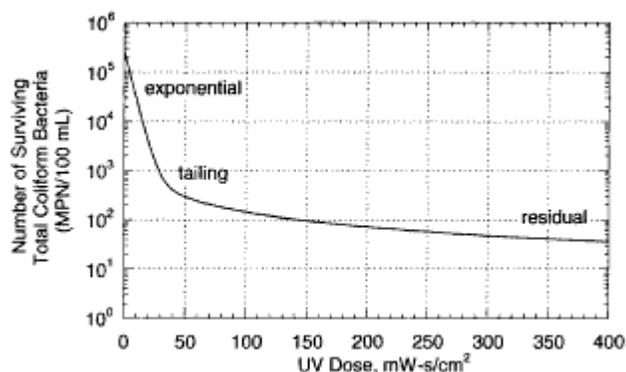


Figure 4.1 Courbe d'inactivation des coliformes totaux en fonction du dosage des rayons ultraviolets en mW-s/cm<sup>2</sup>.  
Tiré de Emerick et al., 1999.

Il faut signaler que l'absorption des rayons ultraviolets varie en fonction du débit des stations d'épuration, lequel fluctue selon des pointes d'utilisation mais également selon les

précipitations dans le cas d'un réseau unitaire. Le débit et la charge de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal peuvent changer considérablement et rapidement. Comme le débit influence le temps de contact, il s'avère nécessaire de calibrer le dosage des rayons ultraviolets en fonction du débit de pointe.

L'irradiation aux rayons ultraviolets est efficace pour l'inactivation des bactéries, des virus des protozoaires et des cystes présents dans l'eau potable (Payment, 2005 et Hijnen et al. 2006). La transposition des résultats obtenus dans le traitement de l'eau potable pour une application vers le traitement des eaux usées est difficile compte tenu des implications mentionnées précédemment. La désinfection avec des rayons ultraviolets permet de réduire le nombre de coliformes fécaux de l'effluent traité de la Ville de Montréal à 1000 UCF/100 mL, à un dosage de 30 mJ/cm<sup>2</sup> (voir la figure 4.2) (1 mJ/cm<sup>2</sup> correspond à 1 mW-s/cm<sup>2</sup>). À ce dosage, il y a l'atteinte d'un plateau à partir duquel l'accroissement de l'intensité des rayons ultraviolets n'entraîne que de faibles gains dans la réduction des indicateurs de contamination bactérienne. Une intensité de 60 mJ/cm<sup>2</sup> permet cependant de réduire considérablement *Clostridium perfringens* (voir la figure 4.3).

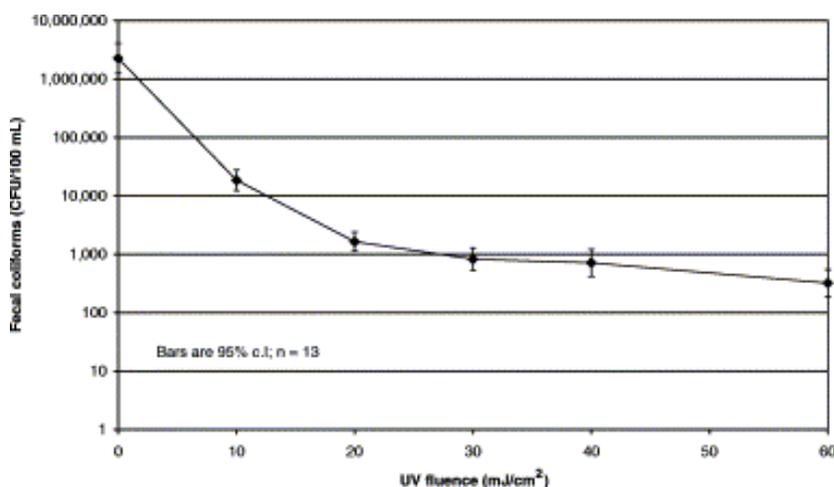


Figure 4.2 Courbe d'inactivation des coliformes fécaux de l'effluent traité de la Ville de Montréal en fonction du dosage des rayons ultraviolets en mJ/cm<sup>2</sup>. Tiré de Gehr et al., 2003.

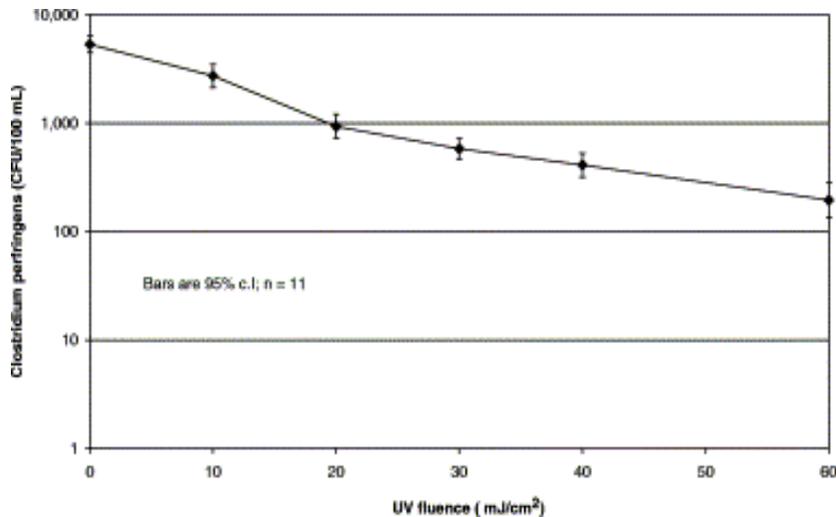


Figure 4.3 Courbe d'inactivation de *Clostridium perfringens* de l'effluent traité de la Ville de Montréal en fonction du dosage des rayons ultraviolets en mJ/cm<sup>2</sup>.  
Tiré de Gehr et al., 2003.

En 2002, la Station d'épuration de la Ville de Montréal a réalisé un essai pilote avec son effluent en vue d'évaluer l'efficacité des technologies de désinfection pour la dégradation des NPE (Hausler et al., 2006). Les performances de l'irradiation aux rayons ultraviolets par une unité pilote Trojan 4000 ont alors été vérifiées (Hausler et al. 2006). Cette unité contenait une lampe UV au mercure à moyenne pression, dont le rayonnement fut fixé entre 25 et 30 mWs/cm<sup>2</sup> et entre 30 et 35 mWs/cm. Les résultats de l'essai (voir le tableau 4.1) montrent que l'irradiation aux rayons ultraviolets permet la dégradation des NPE. Son efficacité pour celle du NP1EO est encourageante avec des résultats de dégradation obtenus variant entre 40 % et 50 %, ce qui permet de croire en son efficacité dans la suppression du NP. Cependant, les NPE ayant des chaînes plus longues ne semblent pas être dégradés efficacement.

Tableau 4.1 Dégradation (%) des NPE de l'effluent traité de la Station d'épuration de la Ville de Montréal par l'irradiation avec des rayons ultraviolets  
Modifié de Hausler et al., 2006.

| Trojan 4000     | Dosage (mWs/cm) | NP1EO | NP2EO | NPnEO |
|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|
| Avant UV        |                 | 6,5   | 3,8   | 176,8 |
| Après UV        | 25-30           | 3,2   | 3,3   | 155,2 |
| Dégradation (%) |                 | 50,8  | 13,8  | 12,2  |
| Avant UV        |                 | 7,0   | 6,6   | 206,1 |
| Après UV        | 30-35           | 4,2   | 5,0   | 158,7 |
| Dégradation (%) |                 | 40,0  | 24,1  | 23,0  |

Tel que mentionné précédemment, les lampes avec des rayons ultraviolets monochromatiques à basse pression émettent un rayonnement de 253,7 nm (Gehr et al., 2003). Le spectre d'absorption des rayons ultraviolets de plusieurs perturbateurs endocriniens est cependant minimal à ce rayonnement (voir la figure 4.4). Les lampes avec des rayons ultraviolets polychromatiques, à moyenne pression, émettent des longueurs d'onde dans la gamme des 200 à 300 nm. Le spectre d'absorption aux rayons ultraviolets des perturbateurs endocriniens décrits dans la figure 4.4 atteint des pointes entre 220 et 230 nm et, à moindre degré, entre 270 et 290 nm. Une lampe avec des rayons ultraviolets doit donc avoir ces pointes pour optimiser les chances de dégrader des perturbateurs endocriniens. L'efficacité de la désinfection aux rayons ultraviolets à l'aide d'une lampe à moyenne pression, dont l'intensité se situe à 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, permet de réduire de 17,7 % l'E2 et de 21,6 % l'EE2 (Rosenfeldt and Linden, 2004). La dégradation de 95 % des concentrations d'EE2 nécessite une intensité de 5000 mJ/cm<sup>2</sup> (Rosenfeldt et al., 2007). Le maintien d'une intensité équivalente à 1000 mJ/cm<sup>2</sup> ou plus ne représente pas une option économiquement viable. Il est beaucoup plus pertinent dans le contexte du traitement des eaux usées de diffuser dans les 25-30 mJ/cm<sup>2</sup>.

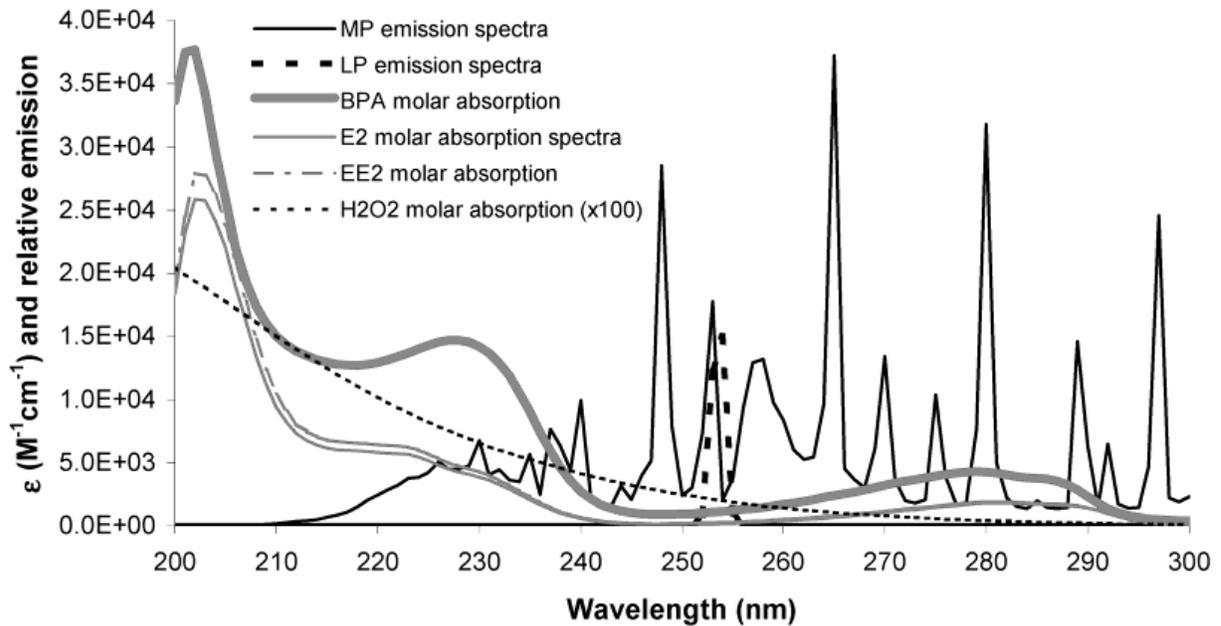


Figure 4.4 Spectre d'absorption des rayons ultraviolets par le bisphénol A (BPA), l'estradiol (E2) et l'éthinyl estradiol (EE2) en comparaison avec l'émission des lampes à basse pression (LP) et à moyenne pression (MP).  
Tiré de Rosenfeldt and Linden, 2004.

Deux facteurs importants doivent être considérés dans la mesure de l'efficacité de la désinfection avec des rayons ultraviolets : l'autoréparation du matériel génétique chez les organismes affectés et la formation de sous produits. À la Station d'épuration de la Ville de Montréal, les objectifs environnementaux de rejets (OER) établis par le MDDEP en 2003 sont fixés pour la période du 1<sup>er</sup> mai au 31 octobre à 900 UFC/100mL lors de l'utilisation de la désinfection avec des rayons ultraviolets (Schoeb et al., 2006). Cet OER est spécifique à la désinfection aux rayons ultraviolets et considère l'autoréparation. Il est essentiel de connaître les mécanismes d'autoréparation d'*Escherichia coli* afin de s'assurer d'obtenir un dosage optimal des rayons ultraviolets. Chez *E. coli*, la désinfection avec des rayons ultraviolets entraîne une dimérisation des pyrimidines (Baron and Bourbigot, 1996 et Oguma et al., 2002). La photolyase est un enzyme qui permet à *E. Coli* de réparer cette dimérisation des pyrimidines. Les travaux de Baron and Bourbigot (1996) ont permis d'évaluer dans une unité pilote *in situ* un taux de réparation situé entre 0,3 et 0,7 log lorsque l'intensité du rayonnement ultraviolet est de 44 mWs/cm<sup>2</sup> ou moins. Les lampes avec des rayons ultraviolets polychromatiques (moyenne pression) possèdent l'avantage d'entraîner un taux de photo

réparation inférieur à celui engendré par les lampes avec des rayons ultraviolets à basse pression (Oguma et al., 2002).

Des moules d'eau douces (*Elliptio complanata*) exposées en cage pendant 30 jours à l'effluent traité et désinfecté avec des rayons ultraviolets de deux stations d'épuration de la Ville de Laval (Auteuil et Fabreville) ont présenté des signes de stimulation de leur système immunitaire (Bouchard et al., 2009). Cette stimulation s'exprime par une augmentation de la phagocytose à la base du système immunitaire mais également par une augmentation des lysozymes responsables de la réponse immunitaire à une exposition bactérienne (Bouchard et al., 2009). Une légère augmentation de la Vg confirme également que la désinfection avec des rayons ultraviolets s'avère inefficace dans la dégradation des hormones estrogènes et que les effluents municipaux contribuent à l'estrogénicité du milieu récepteur. Une exposition de sept semaines à l'effluent traité de la Ville de Montréal et désinfecté par une unité pilote de désinfection aux rayons ultraviolets a entraîné une augmentation des concentrations de phosphate alkali-labile (ALP), un biomarqueur de l'exposition à des perturbateur endocriniens (Gagné et al., 2009). Bien que cette étude montre une atténuation du potentiel estrogénique de l'effluent traité de la Ville de Montréal, la désinfection avec des rayons ultraviolets est insuffisante pour enlever les estrogènes et inhiber l'induction de la Vg chez les moules d'eau douce.

Les résultats obtenus (voir le tableau 4.2) lors des bioessais de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal montrent que les eaux traitées non désinfectées de la station d'épuration entraînent un taux de mortalité des truites mouchetées variant entre 6 % et 32 % selon la distance du point de rejet (Cejka et al., 2005a). L'analyse des résultats de la désinfection par les rayons ultraviolets montre que le taux de mortalité augmente en comparaison avec l'effluent traité non désinfecté. Ces différences sont préoccupantes et soutiennent l'hypothèse selon laquelle la photolyse par les rayons ultraviolets forme des composés qui affectent les truites mouchetées. Une étude pilote mesurant la différence de toxicité à l'aide du système Luminotox entre l'affluent et l'effluent (Cejka et al., 2005b) indique que la désinfection aux rayons ultraviolets accroît la toxicité de l'effluent de la Ville de Montréal jusqu'à 25 %. Cette augmentation de la toxicité est susceptible d'entraîner une

baisse de l'efficacité du système immunitaire des truites mouchetées et ainsi augmenter des risques d'infection et de mortalité subséquente (Cejka et al., 2005a).

Tableau 4.2 Bilan de mortalité (%) des truites mouchetées (*Salvelinus fontinalis*) lors des bioessais de l'effluent traité et désinfecté de la Station d'épuration de la Ville de Montréal entre août et septembre 2005.  
Modifié de Cejka et al., 2005a.

| Point de rejet | Effluent traité non désinfecté | Désinfection à l'ozone | Désinfection aux rayons UV |
|----------------|--------------------------------|------------------------|----------------------------|
| 0,3 km         | 32                             | 0                      | 82                         |
| 1km            | 12                             | 0                      | 32                         |
| 4,5 km         | 6                              | 0                      | 22                         |
| 10 km          | 0                              | 0                      | 6                          |

## 4.2 Ozonation

L'ozone est un oxydant puissant et instable qui réagit rapidement pour se transformer en oxygène. Sa réactivité nécessite qu'il soit généré sur place. L'ozone est produit dans un réacteur à la suite d'une collision entre un atome d'oxygène élémentaire et une molécule d'oxygène. Cette réaction se produit avec l'application d'une décharge électrique dans la chambre de réaction. De l'oxygène pur à 99,9 % est nécessaire au bon fonctionnement du réacteur puisque de faibles concentrations d'eau sous forme d'humidité seraient suffisantes pour produire un acide. L'utilisation de l'ozone est courante dans la désinfection de l'eau potable mais demeure à ce jour peu utilisée dans la désinfection des eaux usées.

Les mécanismes de désinfection dépendent de la vitesse de réaction, laquelle varie en fonction des caractéristiques de l'eau à traiter. Un pH élevé, une faible alcalinité et une forte concentration de matière organique accentuent la vitesse de réaction. Une vitesse de réaction lente favorise la réaction avec la forme  $O_3$  alors qu'une vitesse de réaction rapide favorise la formation de radicaux hydroxyles ( $OH\cdot$ ) (Gehr et al., 2003). Cette différenciation s'applique également aux molécules privilégiées par chacune des formes produites. La réaction impliquant  $O_3$  est sélective et possède plus d'affinité avec les amines, les phénols et les liaisons doubles des composés aliphatiques (Deborde et al., 2005 et Snyder et al., 2006). À l'opposé, les radicaux hydroxyles sont non sélectifs et attaquent un large spectre de composés

(Gehr et al., 2003 et Snyder et al., 2006). Cette sélectivité joue un rôle prédominant dans la dégradation de certains paramètres. L'efficacité de l'inactivation d'*Escherichia coli* serait supérieure en présence de l'ozone (Gehr et al., 2003) alors que l'oxydation de certains composés plus résistants serait favorisée par les radicaux hydroxyles (Snyder et al., 2006). Le caractère physico-chimique des eaux usées favorise une consommation rapide des radicaux hydroxyles par la matrice de l'effluent (Huber et al., 2004). Les matières en suspension suscitent un dosage accru d'ozone afin d'obtenir une désinfection efficace. Elles n'ont cependant qu'une influence mineure sur la dégradation des estrogènes tandis que la demande chimique en oxygène détermine l'efficacité de leur dégradation (Huber et al., 2005).

L'ozone forme des sous produits en réaction avec les phénols (Deborde et al., 2005) Le nonylphénol et les composés estrogènes possèdent un anneau phénolique avec lequel l'ozone peut réagir pour former des sous produits (Deborde et al., 2005). Ces derniers formés ont un potentiel estrogénique plus faible que les substances mères. L'ozone permet ainsi de réduire le caractère estrogénique de l'effluent. En réaction avec des substances humiques, l'ozone génère des acides carboxyliques, des aldéhydes et des cétones (Swietlik and Sikorska, 2004 et Wert et al., 2007). Une des principales problématiques de la formation des sous produits de la désinfection avec l'ozone est sa réactivité avec les composés bromés et la formation possible de deux composés cancérigènes, le  $\text{BrO}_3^-$  et le TOBr (Zhang et al., 2007). Un dosage maximal de 2 mg/L de  $\text{O}_3$  est suggéré afin de prévenir la formation des sous produits bromés (Kim et al., 2007). Compte tenu des caractéristiques de l'effluent de la Ville de Montréal décrites précédemment (voir la section 1.3), un dosage de 2 mg/L d'ozone ne suffit pas pour rencontrer les objectifs de désinfection. La figure 4.5 montre qu'à un dosage d'ozone supérieur à 3,1 mg/L, la formation de bromates suit une relation linéaire. L'utilisation de procédés d'oxydation avancés (voir la section 4.6), combinant plusieurs oxydants comme  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  par exemple, peut permettre de réduire la quantité d'ozone nécessaire à la désinfection et ainsi atténuer la formation des sous produits bromés. Cependant, cette combinaison favorise la réaction avec les radicaux hydroxyles et augmente les quantités produites d'acide carboxylique et d'aldéhydes tels que le formaldéhyde (Wert et al. 2007).

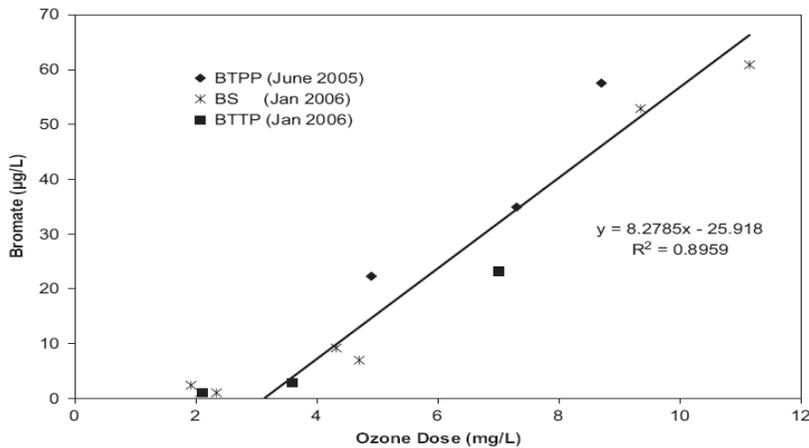


Figure 4.5 Relation de la formation des bromates en fonction du dosage d'ozone appliqué.  
Tiré de Wert et al., 2007.

Selon les travaux de Gehr et al., (2003), le dosage d'ozone requis pour diminuer le nombre de coliformes fécaux de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal à 1000 unités par 100 mL doit être supérieur à 55 mg/L. L'objectif environnemental de rejet (OER) fixé par le MDDEP est de 9000 unités par 100 mL (Gesuale et al., 2010). Selon la relation établie par Gehr et al., (2003), cet objectif serait atteint à un dosage autour de 35 mg/L d'ozone. Cette concentration demeure relativement élevée et pourrait être liée à la qualité de la diffusion de l'ozone. Gesuale et al. (2010) ont relaté l'importance de la finesse des bulles d'ozone et ont suggéré l'utilisation d'une céramique à porosité réduite. Les résultats d'une meilleure diffusion de l'ozone dans la désinfection de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal montrent une atteinte de l'OER à un dosage de 16,5 mg/L (voir la figure 4.6). De plus, l'ozonation favorise une dégradation des NPE (Hausler et al., 2006 et Sharma et al., 2009) et celle des estrogènes (voir le tableau 4.3). Toutefois, la dégradation des perturbateurs endocriniens et des produits pharmaceutiques par l'ozone et le radical hydroxyle semble insuffisante pour minéraliser ces produits. Quoiqu'il en soit, cette transformation de la substance mère pourrait être suffisante pour inhiber leur affinité vers les récepteurs spécifiques et ainsi réduire le potentiel estrogène de l'effluent (Huber et al., 2003).

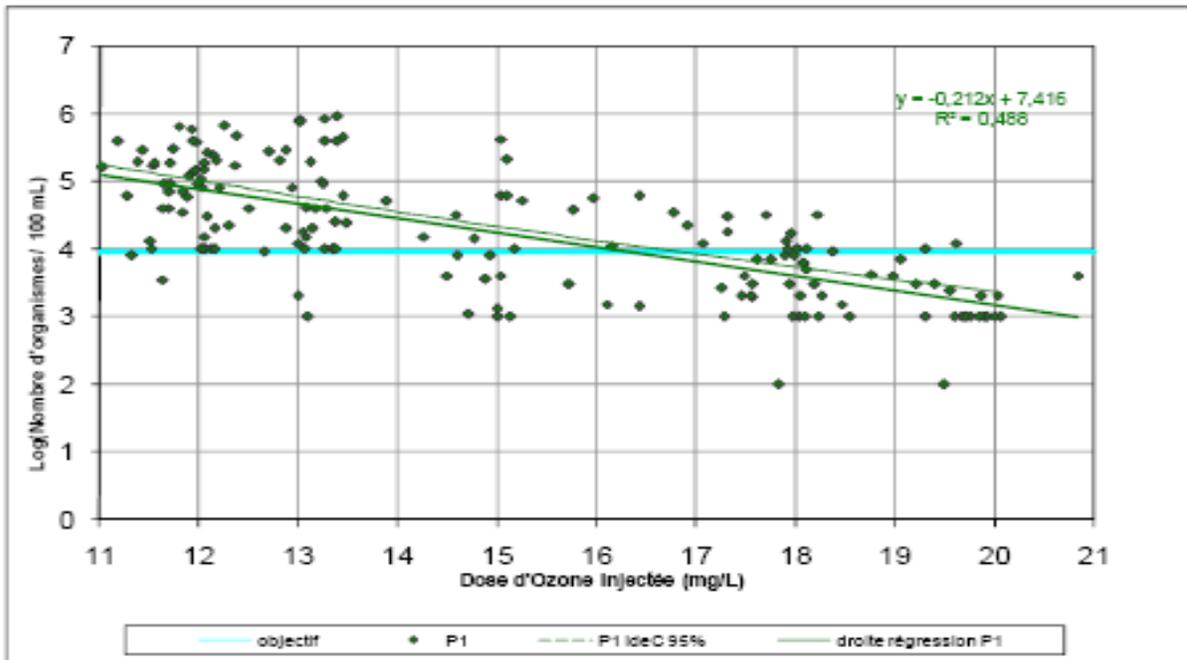


Figure 4.6 Relation du dosage d'ozone requis pour l'enlèvement des coliformes fécaux de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal.  
Tiré de Gesuale et al., 2010

Tableau 4.3 Dégradation des estrogènes d'effluents municipaux en fonction du dosage d'ozone.

| Dosages d'ozone | E1   | E3   | EE2  | Références                  |
|-----------------|------|------|------|-----------------------------|
| 2,0 mg/L        |      |      | > 90 | Huber <i>et al.</i> , 2005  |
| 2,1 mg/L        | < 1  | < 1  |      | Snyder <i>et al.</i> , 2006 |
| 3,6 mg/L        | < 1  | > 81 |      | Snyder <i>et al.</i> , 2006 |
| 5,0 mg/L        | > 80 |      |      | Ternes <i>et al.</i> , 2003 |
| 7,1 mg/L        | > 94 | > 91 |      | Snyder <i>et al.</i> , 2006 |

Les résultats présentés précédemment au tableau 4.2 indiquent que, lors des bioessais avec des truites mouchetées (*Salvelinus fontinalis*), la désinfection à l'ozone n'entraînait aucune mortalité chez les truites exposées pendant une période de trois mois (Cejka et al., 2005). L'ozonation a également permis d'atténuer sans pour autant inhiber les effets des perturbateurs endocriniens (Gesuale et al., 2010). Une évaluation de la toxicité à l'aide du système Luminotox a également explicité une diminution de la toxicité de l'effluent traité (Gesuale et al., 2010).

Des moules d'eau douces (*Elliptio complanata*) exposées pendant sept semaines à l'effluent traité et désinfecté avec l'ozone de la Station d'épuration de la Ville de Montréal, ont présenté une augmentation de leur peroxydation lipidique (LPO) au niveau des branchies (Gagné et al. 2007a). L'ozonation intensifie le caractère oxydant de l'effluent, ce qui génère des radicaux libres qui produisent des dommages cellulaires. Bien que la désinfection soit efficace, elle demeure insuffisante pour éliminer la phagocytose (Gagné et al. 2008). Le caractère inflammatoire de l'effluent augmente lors de la désinfection avec l'ozone (Gagné et al. 2008). La formation de sous produits et la modification du potentiel redox de l'effluent sont susceptibles d'être responsables de cette inflammabilité accrue (Gagné et al. 2008). L'ozonation a permis de réduire le potentiel estrogénique de l'effluent (Gagné et al. 2009). La réduction demeure cependant insuffisante et induit une augmentation des concentrations d'ALP, ce qui suggère que le caractère estrogénique de l'effluent désinfecté demeure suffisant pour induire la Vg chez la moule d'eau douce. Les résultats d'une exposition de 30 jours à ce même effluent n'ont pas montré une toxicité neurologique chez *Elliptio complanata* bien que l'effluent puisse interférer dans l'émission des signaux neuroendocriniens (Gagné et al. 2007b).

### **4.3 Acide peracétique (PAA)**

L'utilisation de l'acide peracétique ( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ) dans la désinfection des eaux usées est relativement récente en Amérique du Nord. Cet oxydant est formé de la combinaison du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et de l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) dans une solution aqueuse. Bien que le peroxyde d'hydrogène lui-même soit un oxydant, l'action biocide de PAA est largement supérieure à celle du peroxyde (Gehr et al., 2002 et Kitis, 2004). Le mode d'action de PAA n'est pas encore compris. Deux hypothèses expliqueraient cependant son pouvoir désinfectant. La première se base sur la chimie des peroxydes et la libération d'un oxygène actif qui oxyderait les liaisons sulfhydryles (-SH) et les liaisons sulfures (S-S) de la membrane cytoplasmique (Gehr et al. 2003, Kitis, 2004 et Santoro et al., 2007). La seconde propose plutôt une action au niveau de la capacité des organismes cibles à éliminer les radicaux hydroxyles (Lubello et al., 2002, Gehr et al. 2003, et Kitis, 2004). La dissociation de PAA en réaction avec la matière organique produit de l'acide acétique, du peroxyde d'hydrogène,

l'oxygène et l'eau (Kitis, 2004), lesquelles substances ont une toxicité faible. Cette caractéristique lui octroie un intérêt particulier pour la désinfection des eaux usées qui sont souvent chargées de matières en suspension. Une certaine ambiguïté persiste cependant quant aux sous produits formés à la suite d'une interaction de PAA avec des composés phénoliques ou des acides aminés présents dans les eaux usées (Kitis, 2004 et Dell'Erba et al., 2007). Un essai pilote réalisé avec un effluent de station d'épuration (au moyen de boues activées) a cependant montré que la formation de sous produits, notamment les bromophénols et les aldéhydes, était peu importante aux pH des effluents des stations d'épuration (Dell'Erba et al., 2007). L'efficacité de la désinfection est fonction de la DBO, de la quantité de MES, du nombre et du type de micro-organismes présents dans l'effluent (Stampi, 2002 et Kitis, 2004). Le PAA a une action efficace dans la désinfection des bactéries alors que son action est plutôt limitée pour les protozoaires (Gehr et al. 2003 et Kitis, 2004). Deux facteurs sont à considérer dans l'utilisation de PAA : le dosage et le temps de contact (Wagner et al., 2002). Au Québec, l'utilisation de PAA dans la désinfection des effluents de stations d'épuration a été le sujet de quelques études (voir le tableau 4.4). À la lueur de leurs résultats, il semble que la concentration requise pour réduire le nombre d'unités de coliformes fécaux à 1000 par 100 mL se situe entre 4,5 et 6,0 mg/L de PAA pour l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal. Les coûts relatifs pour cette concentration dépassent le dosage économiquement viable établi entre 1,5 et 2,0 mg/L de PAA (Gehr et al., 2003). Aucune étude ne relate l'efficacité du PAA dans la dégradation des perturbateurs endocriniens mais son potentiel redox semble suffisamment élevé pour émettre l'hypothèse de son efficacité. La variabilité des objectifs en coliformes fécaux pour chacune des études permet difficilement de corréler les valeurs. Les traitements physicochimiques requièrent une concentration supérieure de PAA à celle des procédés biologiques. La qualité de l'effluent, notamment au niveau des MES et de la DBO<sub>5</sub>, influence la consommation de PAA (Falsanisi et al., 2006). Celle-ci dans un traitement physicochimique peut être jusqu'à 10 fois plus élevée que celle d'un procédé biologique (Falsanisi et al., 2006).

Tableau 4.4 Dosage du PAA en mg/L et temps de contact en heure requis pour la désinfection d'effluents traités de quelques stations d'épuration du Québec.

| Stations d'épuration | Traitements                                  | Dosages          | Temps de contact | Coliformes fécaux | Références          |
|----------------------|--|------------------|------------------|-------------------|---------------------|
| Montréal             | Physicochimique alun et/ou chlorure ferrique | 0,6 - 1,6 mg/L   | 0,5 - 2 (h)      | 10000 cfu/100ml   | Wagner et al., 2002 |
| Montréal             | Physicochimique alun et/ou chlorure ferrique | 4,6 - > 6,0 mg/L | 0,5 - 2 (h)      | 1000 cfu/100 ml   | Gehr et al., 2002   |
| Fabreville           | Physicochimique alun                         | 2,4 - > 6,0 mg/L | 0,5 - 2 (h)      | 1000 cfu/100 ml   | Gehr et al., 2002   |
| Chateauguay          | Boues activées                               | 1,4 - > 4,0 mg/L | 0,5 - 2 (h)      | 1000 cfu/100 ml   | Gehr et al., 2002   |
| La Prairie           | Boues activées                               | 1,6 - > 4,0 mg/L | 0,5 - 2 (h)      | 1000 cfu/100 ml   | Gehr et al., 2002   |
| Montréal             | Physicochimique alun et/ou chlorure ferrique | 4,5 - 6,0 mg/L   | 1 (h)            | 9000 cfu/100ml    | Gehr et al., 2003   |

Le PAA résiduaire des effluents de stations d'épuration est susceptible de présenter une toxicité pour les bactéries et les crustacés présents dans le milieu récepteur (Antonelli et al., 2009). Une bonne connaissance des mécanismes de la cinétique de la demande en PAA pour la désinfection des eaux usées permet de s'assurer d'obtenir le dosage optimal requis.

La Station d'épuration de la Ville de Montréal est équipée de réservoirs d'entreposage et d'équipements de dosage qui devaient originalement permettre une désinfection avec du chlore. Il serait relativement facile de convertir les installations présentes pour la désinfection à l'acide peracétique. Les canalisations souterraines de l'émissaire d'une longueur de quatre kilomètres permettent un temps de contact en débit moyen pouvant s'étaler pendant une période de deux heures (Wagner et al., 2002). L'investissement initial pour la conversion au PAA demeure minime comparativement aux autres solutions. Le PAA est particulièrement efficace contre les bactéries et ne produit pas de composés mutagènes persistants (Kitis, 2004). À l'opposé, le coût du PAA est relativement élevé et la concentration requise pour un traitement primaire est supérieure à celle d'un traitement biologique ou d'une eau usée pré désinfectée.

#### 4.4 Acide performique (PFA)

L'acide performique ( $\text{CH}_2\text{O}_3$ ) est un oxydant très réactif formé par la combinaison du peroxyde d'hydrogène et de l'acide formique. On qualifie ce produit d'écologique puisque sa dissociation dans l'environnement produit du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et des radicaux hydroxyles (Gehr et al., 2009). Il est utilisé depuis plus de 60 ans au niveau médical et dans l'industrie alimentaire. Il présente une efficacité notoire dans l'élimination des virus, des bactéries, des champignons et des moisissures. Son utilisation pour la désinfection des eaux usées a récemment suscité de l'intérêt. Un projet pilote avec l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal a été réalisé en 2006 (Gehr et al., 2009). L'effluent soumis à des concentrations de 2 mg/L à 4 mg/L d'acide performique pendant 45 minutes a permis de réduire les coliformes fécaux de deux à trois logarithmes (Gehr et al., 2009). Le principal biais de l'acide performique réside dans sa stabilité. La solution désinfectante doit être produite en continu et maintenue à 20 °C. Son pouvoir désinfectant présente des caractéristiques intéressantes pour la réduction des coliformes fécaux et de certaines bactéries comme les *Clostridium sp.* Cependant, son efficacité dans la dégradation des substances émergentes doit être vérifiée et validée.

#### 4.5 Ferrate

Le ferrate ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) se démarque des autres oxydants par sa double fonction. Il permet l'oxydation d'une gamme variée de composés présents dans les eaux usées et sa décomposition en  $\text{Fe}^{3+}$  lui octroie des propriétés coagulantes. Son utilisation peut donc s'avérer avantageuse pour une installation en simplifiant les opérations et en réduisant de manière notoire la production de sous produits. Le ferrate présente le plus grand pouvoir oxydant (voir le tableau 4.5) des différentes solutions proposées. Son pouvoir varie cependant en fonction du pH. Il décroît avec l'augmentation du pH pour atteindre un potentiel redox de 0,72 en milieu alcalin (Sharma et al., 2009a). Le ferrate peut être généré sous deux formes principales pour le traitement des eaux : le ferrate de sodium ( $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ) et le ferrate de potassium ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ). Le ferrate de sodium est soluble dans une solution aqueuse; cependant, une forte instabilité caractérise cette solution qui tend à se réduire sous forme de  $\text{Fe}^{3+}$  à

température de la pièce (Alsheyab et al., 2009). À l’opposé, le ferrate de potassium est insoluble dans une solution saturée en hydroxyde de potassium (KOH). Cette caractéristique permet de séparer le ferrate de la solution aqueuse par précipitation (Jiang and Lloyd, 2002). De cette façon, il est possible de produire et d’emmagasiner le sel de ferrate. La production de ce sel est fort coûteuse compte tenu des nombreuses étapes et procédés requis (Jiang et al., 2009.) Il est donc recommandé de produire directement le ferrate sur le site et de le doser directement dans l’effluent à traiter.

Tableau 4.5 Potentiels d’oxydoréduction de différents oxydants et désinfectants.  
Modifié de Jiang and Lloyd, 2002.

| Oxydants/ Désinfectants | Réactions simplifiées  | Potentiels Redox |
|-------------------------|--|------------------|
| Chlore gazeux           | $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{Cl}^-$                                    | 1,358            |
|                         | $\text{ClO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$            | 0,841            |
| Ozone                   | $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$               | 2,076            |
| Peroxyde d’hydrogène    | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$                | 1,776            |
| Acide peracétique       |  | 1,810            |
| Permanganate            | $\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$      | 1,679            |
|                         | $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$    | 1,507            |
| Ferrate(VI)             | $\text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ | 2,200            |

Le ferrate offre un rendement supérieur au sulfate ferrique et à l’alun dans la diminution de la DBO<sub>5</sub>, la DCO, le phosphore total et les MES (Jiang and Lloyd, 2002, Jiang et al., 2007 et Jiang et al., 2009). La concentration requise de ferrate pour atteindre un rendement équivalent à celui du sulfate ferrique est 100 fois inférieure à la concentration du sulfate (Jiang et al., 2009). Ce rendement supérieur s’exprime également dans la réduction du volume de boues d’épuration produites (Jiang et al., 2009.). Compte tenu que les frais relatifs à l’enfouissement et aux transports des boues risquent de continuer d’augmenter avec les années, une réduction de la quantité de boues produites représente un avantage considérable pour une station d’épuration de l’ampleur de celle de la Ville de Montréal. La dégradation du ferrate génère Fe<sup>3+</sup>, un sous produit considéré comme non toxique pour l’environnement aquatique (Sharma et al., 2008). Cette absence de toxicité confère au ferrate un caractère d’oxydant écologique.

Le ferrate permet l'élimination par désinfection de 100 % des coliformes fécaux à une concentration de 4 mg/L à 6 mg/L de ferrate pendant 25 à 30 minutes (Jiang et al., 2007). Ces concentrations permettent de réduire de plus de quatre logarithmes le nombre de coliformes totaux et fécaux (Jiang et al., 2007). Les performances oxydatives du ferrate ne se limitent pas seulement aux bactéries. Il dégrade également plusieurs virus et contaminants organiques (Sharma, 2007) présents dans les eaux usées municipales ainsi que des produits pharmaceutiques et des perturbateurs endocriniens (Jiang et al., 2005, Sharma, 2008 et Alsheyab et al., 2009). Le ferrate dégrade efficacement les hormones E1, E2, et E3 à pH 8 (Sharma et al., 2008). Cependant, l'oxydation de l'EE2 a lieu surtout à pH 7 (Sharma et al., 2008). Cette observation s'explique par les différentes formes de ferrate (voir la figure 4.7) favorisées en fonction du pH. À un pH inférieur à 7, la formation de  $\text{HFeO}_4^-$  est privilégiée. Le  $\text{HFeO}_4^-$  possède un pouvoir oxydant supérieur au  $\text{FeO}_4^{2-}$ . L'oxydation des produits pharmaceutiques peut également être réalisée par le ferrate. Le sulfaméthoxazole, (SMX) (voir la figure 4.8) et la tétracycline peuvent être oxydés par le ferrate et forment des sous produits

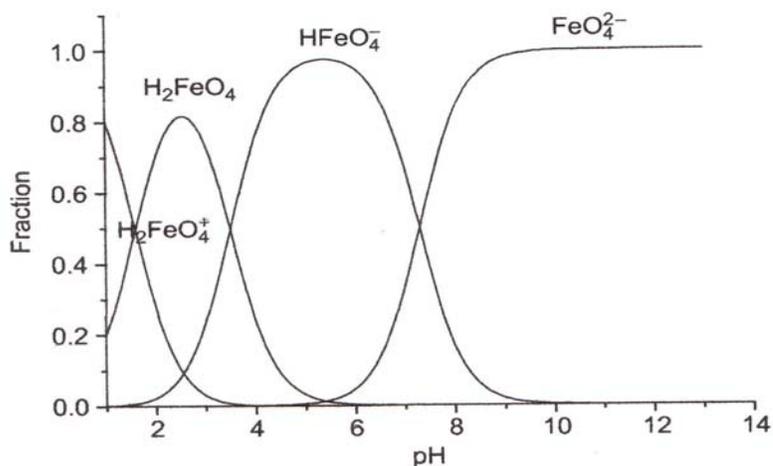


Figure 4.7 Variation des formes du ferrate en fonction du pH.  
Tiré de Li and Li, 2007.

moins toxiques pour l'environnement aquatique (Sharma et al., 2008). Le comportement de la tétracycline montre cependant une tendance inverse à celle d'autres substances. En effet, son oxydation augmente en même temps que le pH (voir la figure 4.9). Son oxydation maximale

se produit à pH 10 alors que pour la plupart des perturbateurs endocriniens, l'efficacité est supérieure à un pH inférieur à 8. Il n'existe présentement aucune étude concernant la formation des sous produits de l'oxydation du NP par le ferrate. Des concentrations de ferrate de 5 mg/L à 10 mg/L permettent de réduire les concentrations de NP de l'effluent respectivement de 71 % et 85 % pendant trois minutes (Sharma et al., 2009). Dans ce cas également, le pH joue un rôle déterminant dans l'oxydation des NPs. L'efficacité de la dégradation des NPs par le ferrate est maximale à pH 6 (voir la figure 4.10). Cependant, elle est aussi présente à un pH situé entre 6 et 8 pendant trois à six minutes.

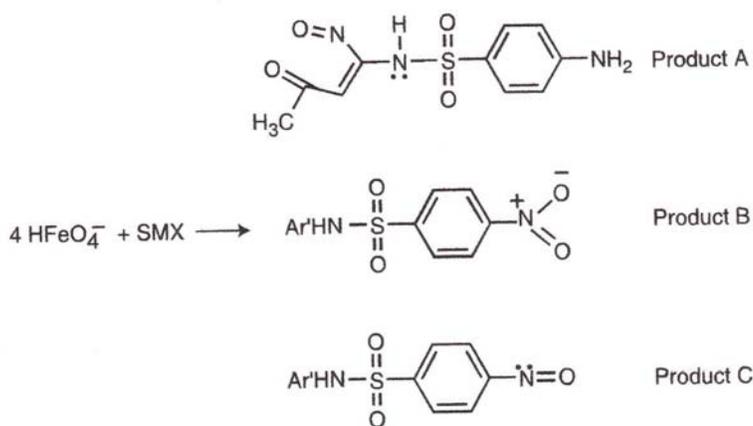


Figure 4.8 Sous produits formés lors de l'oxydation du sulfaméthoxazole (SMX) par le ferrate.  
Tiré de Sharma et al., 2008.

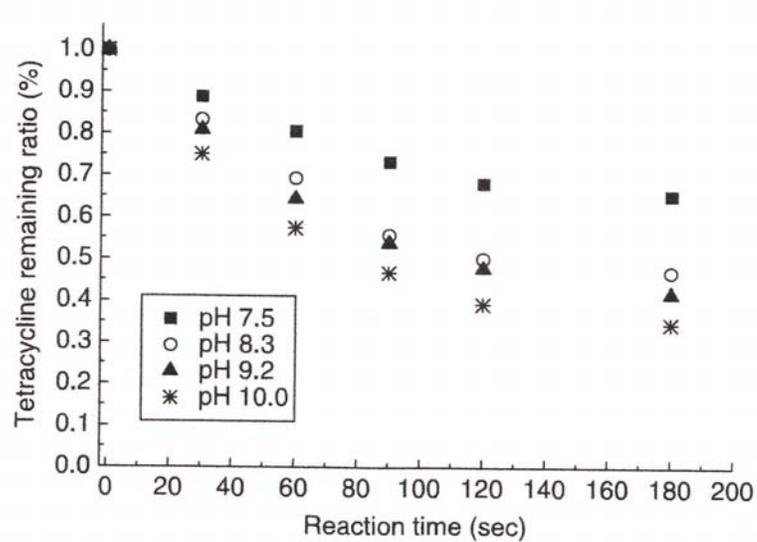


Figure 4.9 Dégradation de la tétracycline (%) par le ferrate en fonction du pH.  
Tiré de Sharma et al., 2008.

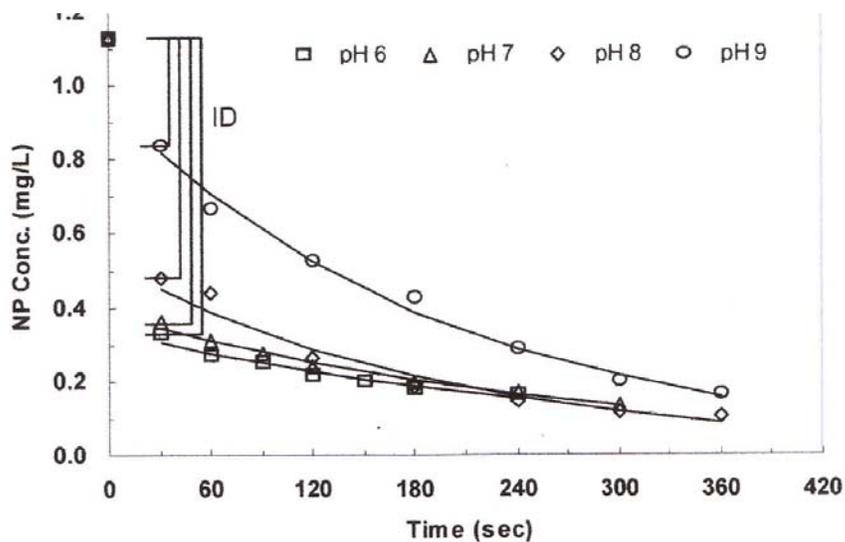


Figure 4.10 Dégradation du nonylphénol (NP) par le ferrate en fonction du pH.  
Tiré de Sharma et al., 2009.

#### 4.6 Procédés avancés d'oxydation (PAO)

Les procédés avancés d'oxydation (PAO) proposent de manière générale une combinaison qui favorise la formation de radicaux hydroxyles dont le potentiel redox atteint 2,80. La production d'un PAO a pour objet de réussir à oxyder les molécules les plus difficilement dégradables présentes dans l'effluent. Le processus complet d'oxydations avancées devrait ultimement produire du CO<sub>2</sub> et des ions inorganiques (Esplugas et al., 2007). Le tableau 4.6 présente certaines des méthodes utilisées pour le traitement des eaux usées et leurs réactions simplifiées générant le radical hydroxyle, des radiations ultraviolettes et (ou) du peroxyde d'hydrogène.

Tableau 4.6 Réactions simplifiées favorisés par quelques procédés avancés d'oxydation.

| Procédés             | Réactions simplifiées                                   |  |
|----------------------|---|--|
| Photochimie assistée | $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\cdot$                    | UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                |
| Fenton               | $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\cdot$ | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>3+</sup> |
| Oxydation UV         | $H_2O + O_3 + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2$            | UV/O <sub>3</sub>                                |
|                      | $H_2O_2 + O_3 + h\nu \rightarrow 2OH\cdot + 3O_2$       |  |

La photocatalyse hétérogène est également largement utilisée dans la dégradation des perturbateurs endocriniens. Cette technique implique l'irradiation d'un élément semi conducteur comme le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) par des rayons ultraviolets. Les photons interceptés à la surface créent un état d'excitation qui favorise la libération d'un électron qui passe à une orbitale vacante. Cette excitation forme un système d'oxydoréduction composé d'un site d'oxydation (trou h<sup>+</sup>) et d'un site de réduction (e<sup>-</sup>) (voir la figure 4.11). Ces sites sont chimiquement et électroniquement instables et vont chercher à se recombiner. La présence d'un donneur comme la molécule d'eau et (ou) celle d'un accepteur d'électron comme l'oxygène permettent de former les radicaux hydroxyles et superoxydes (Lacombe et al. 2007).

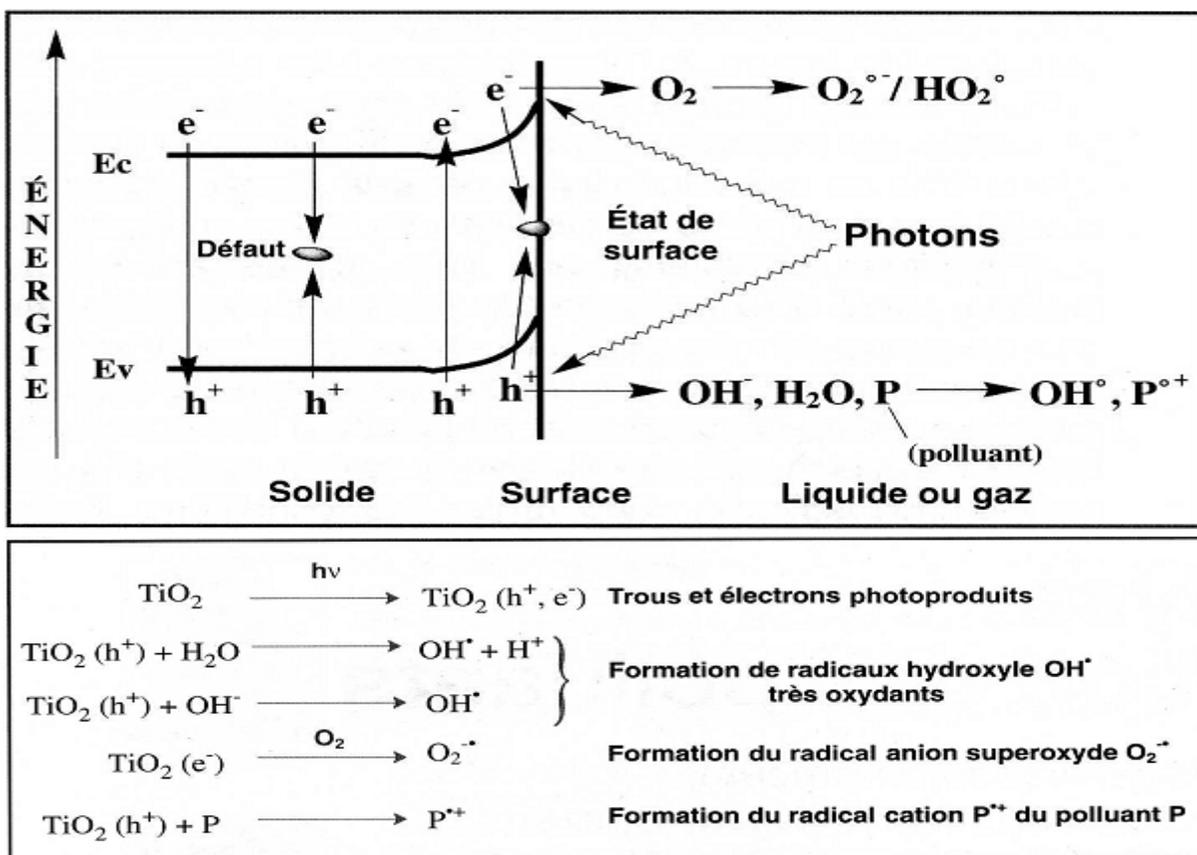


Figure 4.11 Excitation photonique d'un semi conducteur TiO<sub>2</sub> et réactions successives simplifiées favorisant la formation d'un radical hydroxyle et d'un radical superoxyde.  
Tiré de Lacombe et al. 2009.

L'application des PAO pour le traitement des eaux usées demeure encore limitée. Elle s'avère une solution intéressante pour l'oxydation de composés faiblement oxydés par l'ozone, notamment pour certains perturbateurs endocriniens et produits pharmaceutiques. Les résultats de plusieurs études montrent que les PAO sont efficaces dans la dégradation des NPE (Ike et al., 2002 et Gultekin and Ince, 2007), des estrogènes (Rosenfeldt et al. 2004) et des produits pharmaceutiques (Zwiener and Frimmel, 2000 et Huber et al., 2003). Leur utilisation est essentiellement axée sur la dégradation des micropolluants résistants aux techniques conventionnelles. Une évaluation à l'aide d'essai pilotes est requise avant leur implantation afin de documenter la formation de sous produits et leurs impacts sur les organismes du milieu récepteur.

## 5. RECOMMANDATIONS

Le tableau 5.1 présente une évaluation qualitative des solutions proposées en se basant sur un ensemble de critères favorisant la protection du milieu récepteur. L'établissement des cotes s'appuie sur l'analyse des informations de la revue de littérature effectuée dans le cadre de cet essai. Certaines des technologies écrites n'ont pas encore été appliquées *in situ* dans un contexte de changements brusques et rapides d'un effluent comme celui de la Station d'épuration de la Ville de Montréal. Certaines ont fait l'objet d'essais pilotes et d'autres ont montré une efficacité au niveau industriel ou dans le traitement de l'eau potable. Certains auteurs proposent également des technologies favorisant des procédés de filtrations membranaires (nanofiltration ou ultrafiltration) ou l'utilisation de médias avec du charbon actif. Ces technologies n'ont pas été retenues dans cet essai puisqu'elles ne semblaient pas être en mesure de répondre aux caractéristiques de l'effluent traité de la Ville de Montréal.

Les résultats de l'évaluation qualitative permettent de confirmer que le choix de l'ozonation proposé par les instances dirigeantes de la Ville de Montréal répond à plusieurs critères de la grille d'évaluation. Toutefois, la concentration d'ozone requise pour l'atteinte des objectifs environnementaux de rejet (OER du MDDEP) entraîne la formation de sous produits indésirables. De plus, l'ozone génère également des radicaux libres qui augmentent le caractère oxydant de l'effluent et entraîne des problématiques cellulaires notamment chez *Elliptio complanata*.

L'auteur recommande que l'ozonation soit combinée au remplacement des coagulants utilisés par le ferrate. La double fonction oxydante et coagulante du ferrate décrite précédemment devrait permettre de réduire considérablement les microorganismes pathogènes et les perturbateurs endocriniens. Cette recommandation favoriserait une diminution de la concentration d'ozone nécessaire et réduirait ainsi l'impact des effets indésirables de l'ozone. L'auteur suggère également qu'un essai pilote vérifie la totalité des critères d'évaluation afin d'avoir un portrait écotoxicologique global de la situation.

Tableau 5.1 Évaluation qualitative des solutions proposées.

| Critères                                 | Paramètres                    | UV | Ozone | PAA | PFA | Ferrate | PAO |
|--|-------------------------------|----|-------|-----|-----|---------|-----|
| Inactivation des bactéries               | Coliformes totaux             | A  | B     | A   |     | A       | A   |
|  | <i>Escherichia coli</i>       | A  | A     | A   | A   | A       | A   |
|  | Entérocoques                  | A  | B     | A   |     |         |     |
| Inactivation des virus                   | Bactériophages                | A  |       | D   |     |         |     |
|  | Virus                         | A  | A     | D   | A   | A       |     |
| Inactivation des protozoaires            | <i>Cryptosporidium parvum</i> | A  | C     | D   |     | A       |     |
|  | <i>Gardia lamblia</i>         | A  | C     | D   |     | A       |     |
| Éotoxicologie                            | Luminotox                     | E  | B     |     |     |         |     |
|  | <i>Elliptio complanata</i>    |    | D     |     |     |         |     |
|  | <i>Hydra attenuata</i>        |    |       |     |     |         |     |
|  | <i>Oncorhynchus mykiss</i>    |    |       |     |     |         |     |
|  | <i>Pimephales promelas</i>    |    |       |     |     |         |     |
|  | <i>Salvelinus fontinalis</i>  | E  | A     |     |     |         |     |
| Formation de sous-produits               |                               |    | C     |     |     | A       | C   |
| Dégradation des NPE                      |                               | D  |       |     |     | A       | A   |
| Dégradation des estrogènes               |                               | D  | B     |     |     | A       | A   |
| Dégradation des produits pharmaceutiques |                               |    | B     |     |     | A       | A   |
| Efficacité pour un traitement primaire   |                               | E  | A     | E   |     | A       | B   |

A = Excellent  
 B = Bon  
 C = Moyen  
 D = Faible  
 E = Non recommandé

## CONCLUSION

De manière conventionnelle, le choix d'un système de désinfection pour un effluent municipal se base sur l'enlèvement des micro-organismes pathogènes souvent singularisés par un indicateur spécifique, les coliformes fécaux. Cette orientation se base sur le principe de récupération des usages et des critères de la qualité des eaux de baignade. L'évaluation de l'efficacité d'un système de désinfection doit également considérer la toxicité des organismes du milieu récepteur et la dégradation de nouvelles substances émergentes tels que les hormones et les produits pharmaceutiques. Dans une perspective de développement durable, il est essentiel que les choix de société intègrent la variable de l'écosystème dans la démarche décisionnelle.

La Station d'épuration de la Ville de Montréal utilise un traitement primaire physicochimique pour traiter un affluent hétérogène comportant une charge domestique et une charge industrielle. Le traitement présente une efficacité relative dans l'enlèvement des matières en suspension et du phosphore alors que l'énorme capacité de dilution du fleuve permet une plus grande latitude au niveau de la DBO<sub>5</sub>. Ce traitement s'avère limité dans l'enlèvement des micro-organismes pathogènes et des virus, voire même négligeable face aux nouvelles substances émergentes. L'implantation d'une unité de désinfection est nécessaire pour atteindre des objectifs environnementaux de rejet fixés par le MDDEP. L'ozonation est la solution préconisée par la Ville de Montréal.

Les trois objectifs spécifiques annoncés dans l'introduction sont atteints. En effet, cet essai estime d'abord le potentiel estrogénique de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal par une évaluation de quelques perturbateurs endocriniens d'origine anthropique. Il présente ensuite une série de bioindicateurs et de bioessais permettant d'en évaluer les impacts écotoxicologiques. Il décrit enfin une série de technologies de désinfection connues et émergentes permettant l'atteinte des objectifs environnementaux de rejet et la dégradation des nouvelles substances émergentes. En outre, il propose une évaluation qualitative favorisant la protection de l'écosystème aquatique receveur dans la prise de décision.

La grille d'évaluation établie à partir d'un ensemble de critères de la qualité des eaux et de l'écosystème constitue un outil qui pourrait être utile dans l'évaluation de différents ouvrages de traitement des eaux usées municipales. Certaines technologies décrites dans cet essai, notamment les technologies émergentes, devraient également être suggérées au MDDEP comme alternatives au rayonnement ultraviolet, à l'ozonation et au lagunage qui sont actuellement reconnus par le MDDEP comme moyens de désinfection.

Cet essai se veut évolutif. Chacune des solutions émergentes proposées pourrait être intégrées dans un processus de recherche qui adapterait ou améliorerait la grille d'évaluation selon des objectifs focalisés.

## RÉFÉRENCES

- Ackermann, G., Schwaiger, J., Negele, R. D. and Fent, K. (2002). Effects of long-term nonylphenol exposure on gonadal development and biomarkers of estrogenicity in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, vol. 60, p. 203-221.
- Ahel, M., Schaffner, C. and Giger, W. (1996). Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment—III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater. *Water Research*, vol. 30, n° 1, p. 37-46.
- Alsheyab, M., Jiang, J.-Q. and Stanford, C. (2009) On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment - A Review. *Journal of Environmental Management*, vol. 90, n° 3, p. 1350-1356.
- Aravindakshan, J., Paquet, V., Gregory, M., Dufresne, J., Fournier, M., Marcogliese, D. J. and Cyr, D. (2004a). Consequences of xenoestrogen exposure on male reproductive function in spottail shiners (*Notropis hudsonius*). *Toxicological Sciences*, vol. 78, p.156-165.
- Aravindakshan, J., Gregory, M., Marcogliese, D. J., Fournier, M. and Cyr, D. (2004b). Consumption of xenoestrogen-contaminated fish during lactation alters adult male reproductive function. *Toxicological Sciences*, vol. 81, p.179-189.
- Ankley, G. T. and Villeneuve, D. L. (2006). The fathead minnow in aquatic toxicology: Past, present and future. *Aquatic Toxicology*, vol. 78, p.91-102.
- Antonelli, M., Mezzanote, V. and Panouillères, M. (2009). Assessment of peracetic acid disinfected effluents by microbiotests. *Environmental Science and Technology*, vol. 43, n° 17, p. 6579-6584.
- Auriol, M., Filali-Meknassi, Y. Tyagi, R. D., Adams, C. D. and Surampalli, R. Y. (2006a). Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, vol. 41 p. 525-539.
- Auriol, M., Filali-Meknassi, Y. and Tyagi R. D.. (2006b). Présence et devenir des hormones stéroïdiennes dans les stations de traitement des eaux usées. *Revue des Sciences de l'Eau*, vol. 20, n° 1, p. 89-108.
- Baron, J. and Bourbigot, M.-M. (1996). Repair of escherichia coli and enterococci in sea water after ultraviolet disinfection quantification using diffusion chambers. *Water Research*, vol. 30, n° 11, p. 2817-2821.
- Bennett, E. R. and Metcalfe, C. D. (1998). Distribution of alkylphenol compounds in great lakes sediments, United States and Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 17, n° 7, p. 1230-1235.

- Bennie, D. T., Sullivan, C. A., Lee, H.-B., Peart, T. E. and Maguire, R. J. (1997). Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and upper St-Lawrence River. *The Science of the Total Environment*, vol. 193, p. 263-275.
- Blaise, C. and Kusui, T. (1997). Acute toxicity assessment of industrial effluents with a microplate-based *Hydra attenuata* assay. *Environmental Toxicology and Water Quality*, vol. 12, p. 53-60.
- Blaise, C., Gagné, F., Salazar, M., Salazar, S., Trottier, S. and Hansen, P.-D. (2003). Experimentally-induced feminization of freshwater mussels after a long-term exposure to a municipal effluent. *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 12, n° 8, p. 865-870.
- Boron, W. F. and Boulpaep, E. L. (2003). *Medical Physiology : A cellular and molecular approach*, Saunders, Philadelphia, PA, 1319p.
- Bouchard, B., Gagné, F., Fortier, M. and Fournier, M. (2009). An *in-situ* study of the impacts of urban wastewater on the immune and reproductive systems of the freshwater mussel *Elliptio complanata*. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, vol. 150, n° 2, p.132-140.
- Boudreau, P., Leclerc, M. et Secretan, Y. (2005). Révision des taux de dilution de l'effluent de l'Île-aux-Vaches dans le fleuve Saint-Laurent par simulation numérique. Étude réalisée dans le cadre du Réseau de Recherche en Écotoxicologie du Saint-Laurent en collaboration avec la ville de Montréal (Environnement). Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec, Rapport INRS-ÉTÉ #R-794, 34p.
- Boulay, J., Cejka, P. et Levesque, R. (1999). La réforme de la gestion de l'eau à la communauté urbaine de Montréal "Une œuvre en cours". Communauté urbaine de Montréal, Service de l'environnement, 80 p.
- Bradley, P. M., Barber, L. B., Chapelle, F. H., Gray, J. L., Kolpin, D. W. and McMahon, P. B. (2009). Biodegradation of 17 $\beta$ -estradiol, estrone and testosterone in stream sediments. *Environmental Science and Technology*, vol. 43, n° 6, p. 1902-1910.
- Brodeur, J. C., Woodburn, K. B. and Klecka, G. M. (2005). Potentiation of the vitellogenic response to 17 $\alpha$ -ethinylestradiol by cortisol in the fathead minnow *Pimephales promelas*. *Environmental toxicology and Chemistry*, vol. 24, n° 5, p. 1125-132.
- Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME). (2002). Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux — Protection de la vie aquatique : Le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés, dans : Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, 1999, le Conseil canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg, 8p.

- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). (2004a). Certificat d'analyse. Stéroïdes, alkylphenols et bisphenol-A des échantillons de l'effluent traité de la Ville de Montréal en date du 15 juin 2004, 1p. (confidentiel)
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). (2004b). Certificat d'analyse. Stéroïdes, alkylphenols et bisphenol-A des échantillons de l'effluent traité de la Ville de Montréal en date du 18 août 2004, 1p. (confidentiel)
- Centre d'expertise hydrique du Québec (CEHQ) (2010). Suivi hydrologique du fleuve St-Laurent.  
<http://www.cehq.gouv.qc.ca/suivihydro/graphique.asp?NoStation=001003>  
consulté en ligne le 2 juin 2010.
- Cejka, P., Gesuale, G. et Hausler, R. (2005a). Présentation du bilan des mortalités de la truite mouchetée (*Salvelinus fontinalis*) lors des essais pilotes de la désinfection à la Ville de Montréal. Station d'épuration des eaux usées de la Ville de Montréal, 10p. (Confidentiel)
- Cejka, P., Gesuale, G. et Hausler, R. (2005b). Utilisation du luminotox comme moyen d'évaluation de la toxicité lors des essais pilotes de désinfection de la Station d'épuration de la Ville de Montréal. Station d'épuration des eaux usées de la Ville de Montréal, 15 p. (confidentiel)
- Chambers P.A., M. Allard, S.L. Walker, J. Marsalek, J. Lawrence, M. Servos, J. Busnarda, K.S. Munger, K. Adare, C. Jefferson, R.A. Kent and M.P. Wong. (1997). Impacts of municipal wastewater effluents on Canadian waters: a review. *Water Quality Research Journal*, vol. 32, p. 659-713.
- Choy, E.S., Hodson, P. V., Campbell, L. M., Fowlie, A. R. and Ridal, J. (2008). Spatial and temporal trends of mercury concentrations in young-of-the-year spottail shiners (*Notropis hudsonius*) in the St. Lawrence river at Cornwall, ON. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 54, p. 473-481.
- Cowx, I. G. 2005. Programme d'information sur les espèces aquatiques cultivées. Food and Agriculture Organization of the United Nation, Fisheries and Aquaculture Department.  
[http://www.fao.org/fishery/culturedspecies/Oncorhynchus\\_mykiss/fr](http://www.fao.org/fishery/culturedspecies/Oncorhynchus_mykiss/fr)  
consulté en ligne le 15 février 2010
- Czajka, C. P. and Londry, K. L. (2006). Anaerobic transformation of estrogens. *Science of the Total Environment*, vol. 367, n° 2-3, p. 932-941.
- D'Ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A., Mancini, R., Mastropasqua, R., Nazzari, M. and Samperi, R., (2003). Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. *Science of the Total Environment*, vol. 302, n° 1, p. 199-209.

- Deborde, M., Rabouan, S., Duguet, J.-P. and Legube, B. (2005). Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors. *Environmental Science and Technology*, vol. 39, n° 16, p. 6086-6092.
- Dell'Erba, A., Falsanisi, D., Liberti, L., Notarnicola, M. and Santoro, D. (2007). Disinfection by-products during wastewater disinfection with peracetic acid. *Desalination*, vol. 215, p. 177-186.
- Dussault, E. B., Sherry, J. P., Lee, H.-B., Burnison, B. K., Bennie, D. T. and Servos, M. R. (2005). *In vivo* estrogenicity of nonylphenol and its ethoxylates in the Canadian environment. *Human and Ecological Risk Assessment*, vol.11, p. 353-364.
- Emerick, R. W., Loge, F. J., Thompson, D. and Darby, J. L. (1999). Factors influencing ultraviolet disinfection performance part II: Association of coliform bacteria with wastewater particles. *Water Environment Research*, vol. 71, n° 6, p. 1178-1187.
- Environnement Canada. (1990). Méthode d'essai biologique: essai de létalité aigue sur la truite arc-en-ciel. Ministère des Approvisionnements et Services Canada, Ottawa, Rapport SPE 1/RM/9, 51p.
- Environnement Canada. (1992). Méthode d'essai biologique: essai de croissance et de survie sur des larves de tête-de-boule. Ministère des Approvisionnements et Services Canada, Ottawa, Rapport SPE 1/RM/22, 72p.
- Environnement Canada. (2001). Le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés. Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation, Ministère des Travaux publics et des Services gouvernementaux Canada, Ottawa, 105p.
- Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. and Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 249, n° 3, p. 631-642.
- Falsanisi, D., Gehr, R., Santoro, D., Dell'Erba, A., Notarnicola, M. and Liberti, L. (2006). Kinetics of PAA demand and its implications on disinfection of wastewaters. *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 41, n° 4, p. 398-409.
- Fernandez, M. P., Ikononou, M. G. and Buchanan, I. (2007). An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters. *Science of the Total Environment*, vol. 373, n° 1, p. 250-269.
- Gagné, F. and Blaise, C. (1998). Estrogenic properties of municipal and industrial wastewaters evaluated with a rapid and sensitive chemoluminescent in situ hybridization assay (CISH) in rainbow trout hepatocytes. *Aquatic Toxicology*, vol. 44, p. 83-91.

- Gagné, F. and Blaise, C. (1999a). Toxicological effects of municipal wastewaters to rainbow trout hepatocytes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 63, p. 503-510.
- Gagné, F. and Blaise, C. (1999b). Estrogenic effects of organic environmental extracts with the trout hepatocyte vitellogenin assay. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 62, p. 723-730.
- Gagné, F. and Blaise, C. (2000a). Evaluation of environmental estrogens with a fish cell line. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 65, p. 494-500.
- Gagné, F. and Blaise, C. (2000b). Organic alkali-labile phosphates in biological materials : A generic assay to detect vitellogenin in biological tissues. *Environmental Toxicology*, vol. 15, n° 3, p. 243-247.
- Gagné, F. and Blaise, C. (2001). Acute cytotoxicity assessment of liquid samples using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Environmental Toxicology*, vol. 16, n° 3, p. 104-109.
- Gagné, F., Blaise, C., Aoyama, I., Luo, R., Gagnon, C., Couillard, Y., Campbell, P. and Salazar, M. (2002). Biomarker study of a municipal effluent dispersion plume in two species of freshwater mussels. *Environmental Toxicology*, vol. 17, n° 3, p. 149-159.
- Gagné, F. and Blaise, C. (2003). Effects of municipal effluents on serotonin and dopamine levels in the freshwater mussel *Elliptio complanata*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, vol.136, p. 117-125.
- Gagné, F., Blaise, C. and Hellou, J. (2004). Endocrine disruption and health effects of caged mussels, *Elliptio complanata*, placed downstream from a primary-treated municipal plume for 1 year. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C, Toxicology and Pharmacology*, vol. 138, p. 33-44.
- Gagné, F., André, C. and Blaise, C. (2005). Increased vitellogenin gene expression in the mussel *Elliptio Complanata* exposed to estradiol-17 $\beta$ . *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 14, n° 3, p. 861-866.
- Gagné, F., Blaise, C. and André, C. (2006). Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 64, p.329-336.
- Gagné, F., André, C., Cejka, P., Gagnon, C. and Blaise, C. (2007a). Toxicological effects of primary-treated urban wastewaters, before and after ozone treatment, on freshwater mussels (*Elliptio complanata*). *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, vol. 145, n° 4, p.542-552.
- Gagné, F., Cejka, P., André, C., Hausler, R. and Blaise, C. (2007b). Neurotoxicological effects of a primary and ozonated treated wastewater on freshwater mussels exposed to an

experimental flow-through system. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, vol. 146, n° 4, p.460-470.

Gagné, F., André, C., Cejka, P., Hausler, R., Fournier, M. and Blaise, C. (2008). Immunotoxic effects on freshwater mussels of a primary-treated wastewater before and after ozonation : A pilot plant study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 69, n° 3, p. 366-373.

Gagné, F., André, C., Cejka, P., Blaise, C. and Hausler, R. (2009). Reduction of alkali-labile phosphates in mussels exposed to primary-treated wastewaters undergoing ozone and ultraviolet disinfection: A pilot study. *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 44, n° 2, p. 161-165.

Gehr, R., Cochrane, D. and French, M. (2002) Peracetic acid (PAA) as a disinfectant for municipal wastewaters: encouraging performance results from physicochemical as well as biological effluents. Water Environment Federation disinfection specialty conference, Tampa, Florida, 17–20 février 2002, Water Environment Federation, Alexandria, Virginia.

Gehr, R., Wagner, M., Veerasubramanian, P. and Payment, P. (2003). Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Research*, vol. 37, n° 19, p. 4573-4586.

Gehr, R., Chen, D. and Moreau, M. (2009). Performic acid (PFA): tests on an advanced primary effluent show promising disinfection performance. *Water Science and Technology*, vol. 59, n° 3, p. 89-96.

Gesuale, G., Tremblay, L., Cejka, P.-J., Deslandes, J. C. and Hausler, R. (2010). Ozonation en colonne pour la désinfection des eaux usées de la ville de Montréal 2005-2007. Station d'épuration des eaux usées de la Ville de Montréal, Rapport synthèse, 143p. (Confidentiel)

Gewurtz, S.B., Drouillard, K. G., Lazar, R. and Haffner, G. D. (2002). Quantitative biomonitoring of PAHs using the Barnes Mussel (*Elliptio complanata*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43: 497-504.

Gutelkin, I. and Ince, N. H. (2007). Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, vol. 85, n° 4, p. 816-832.

Harris, C. A., Santos, E. M., Janbakhsh, A., Pottinger, T. G., Tyler, C. R., and Sumpter, J. P. (2001). Nonylphenol affects gonadotropin levels in the pituitary gland and plasma of female rainbow trout. *Environmental Science and Technology*, vol. 35, n° 14, p. 2909-2916.

Hausler, R., Gesuale, G. et Cejka, P. (2006). Analyse de l'effet de procédés de désinfection à l'ozone et aux ultra-violet sur l'enlèvement des substances actives au bleu de méthylène

(agents tensioactifs) et des dérivés éthoxylés du nonylphénol (NP<sub>x</sub>EO). Rapport d'expertise préparé pour la Station d'épuration des eaux usées de la Ville de Montréal par l'Université du Québec, École de technologie supérieure, laboratoire STEPPE, Montréal, 13 p.

- Hébert, N., Gagné, F., Cejka, P., Bouchard, B., Hausler, R., Cyr, D. G., Blaise, C. and Fournier, M. (2008). Effects of ozone, ultraviolet and peracetic acid disinfection of a primary-treated municipal effluent on the immune system of rainbow trout (*Onchorhynchus mykiss*). *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, vol. 148, p. 122-127.
- Hedge, L. H., Knott, N. A. and Johnston, E. L. (2009). Dredging related metal bioaccumulation in oysters. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 58, p. 832-840.
- Hijnen, W. A. M., Beerendonk, E. F., and Medema, G. J. (2006). Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoa (oo)cysts in water: A review. *Water Research*, vol. 40, n° 1, p. 3-22.
- Huber, M. M., Canonica, S., Park, G.-Y. and Gunten, U. V. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology*, vol. 37, n° 5, p. 1016-1024.
- Huber, M. M., Ternes, T. A. and Gunten, U. V. (2004). Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol. *Environmental Science and Technology*, vol. 38, n° 19, p. 5177-5186.
- Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McCardell, C. S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T. A. and Gunten, U. V. (2005). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environmental Science and Technology*, vol. 39, n° 11, p. 4290-4299.
- Ike, M., Asano, M., Beldaka, F. D., Tsunoi, S, Tanaka, M. and Fujita, M. (2002). Degradation of biotransformation products of nonylphenol ethoxylates by ozonation and UV/TiO<sub>2</sub> treatment. *Water, Science and Technology*, vol. 46, n° 11-12, p. 127-132.
- Jiang, J. Q. and Lloyd, B. (2002). Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Research*, vol. 36, n° 6, p. 1397-1408.
- Jiang, J. Q., Yin, Q., Zhou, J. L. and Pearce, P. (2005). Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters. *Chemosphere*, vol. 61, n° 4, p. 544-550.
- Jiang, J.-Q., Wang, S. and Panagouloupoulos, A. (2007). The role of potassium ferrate(VI) in the inactivation of *Escherichia coli* and in the reduction of COD for water remediation. *Desalination*, vol. 210, n° 1-3, p. 266-273.

- Jiang, J. Q., Stanford, C. and Alsheyab, M. (2009). The online generation and application of Ferrate(VI) for sewage treatment – A pilot scale trial. *Separation and Purification Technology*, vol. 68, n° 2, p. 227-331.
- Jobling S., Sheahan, D., Osborne, J. A., Matthiessen, P. and Sumpter, J. P. (1996). Inhibition of testicular growth in the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 15, n° 2, p. 194-202.
- Jobling, S., Casey, D., Rodgers-Gray, T., Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Pawlowski, S., Baunbeck, T., Turner, A. P., and Tyler, C. R. (2004). Comparative responses of molluscs and fish to environmental estrogens and an estrogenic effluent. *Aquatic Toxicology*, vol. 66, n° 2, p. 207-222.
- Kim, S.-E., Yamada, H. and Tsuno, H. (2007). Ozonation parameter for removal of estrogenicity from secondary effluent without by-products. *Water Science and Technology*, vol. 55, n° 1-2, p. 233-240.
- Kitis, M. (2004). Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. *Environment International*, vol. 30, n° 1, p. 47-55.
- Komori, K., Okayasu, Y., Yasojima, M., Suzuki, Y. and Tanaka, H. (2005). Occurrence of nonylphenol, nonylphenol ethoxylate surfactants and nonylphenol carboxylic acids in wastewater in Japan. *Water Science and Technology*, vol. 53, n° 11, p. 27-33.
- Kramer, V.J., Miles-Richardson, S., Pierens, S. L. and Giesy, J. P. (1998). Reproductive impairment and induction of alkaline-labile phosphate, a biomarker of estrogen exposure, in fathead minnows (*Pimephales promelas*) exposed to waterborne 17 $\beta$ -estradiol. *Aquatic Toxicology*, vol. 40, n° 4, p. 335-360.
- Labelle, C. (2000). Les modulateurs endocriniens : le point sur la question. *Bibliothèque du Parlement du Canada, Direction de la recherche parlementaire*, 31p.
- Lacombe, S., Tran-Thi, T.-H., Guillard, C., Herrmann, J.-M., Keller-Spitzer, V., Keller, N., Maurette, M.-T., Pichat, P., Pigot, T., Pulgarin, C., Rincon, A.-G. et Robert, D. (2007). La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *L'actualité chimique*, vol. 308-309, p. 79-84.
- Laville, N., Aït-Aïssa, S., Gomez, E., Cassellas, C. and Porcher, J. M. (2004). Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes. *Toxicology*, vol. 196, n° 1-2, p. 41-55.
- Lee, H.-B., Peart, T. E., Chan, J. and Gris, G. (2004). Occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage and sludge samples in Toronto, Canada. *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 39, n° 1, p. 57-63.

- Li, C. and Li, X. Z. (2007). Degradation of endocrine disrupting chemicals in aqueous solution by interaction of photocatalytic oxidation and ferrate (VI) oxidation. *Water Science and Technology*, vol. 55, n° 1-2, p. 217-223.
- Liu, Z.-H., Kanjo, Y. and Mizutami, S. (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the Total Environment*, vol. 407, n° 2, p. 731-748.
- Lubello, C., Caretti, C. and Rori, R. (2002). Comparison between PAA/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV disinfection for wastewater reuse. *Water Science and Technology: Water Supply*, vol. 2, n° 1, p. 205-212.
- Martel, P., Kovacs, T., Voss, R. and Megraw, S. (2003). Evaluation of caged freshwater mussels as an alternative method for environmental effects monitoring (EEM) studies. *Environmental Pollution*, vol. 124, n° 3, p. 471-483.
- Martin, C. R. (1985). *Endocrine Physiology*. Oxford University Press, New York, 1009 p.
- Matozzo, V., Gagné, F., Marin, M. G., Ricciardi, F. and Blaise, C. (2008). Vitellogenin as a biomarker of exposure to estrogenic compounds in aquatic invertebrates : A review. *Environment International*, vol. 34, n° 4, p. 531-545.
- Mayer, T., Bennie, D., Rosa, F., Rekas, G., Palabrica, V. and Schachtschneider, J. (2007). Occurrence of alkylphenolic substances in a Great Lakes coastal marsh, Cootes Paradise, ON, Canada. *Environmental Pollution*, vol. 147, n° 3, p. 683-690.
- Miners, J. O. and Burkett, D. J. (1998). Cytochrome P450C9 : an enzyme of major importance in human drug metabolism. *British Journal of Clinical Pharmacology*, vol. 45, n° 3, p. 525-538.
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP). (1999). 25 ans d'assainissement des eaux usées industrielles au Québec : un bilan. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/industrielles/index.htm> consulté en ligne le 12 février 2010
- Montgolfier, B., Fournier, M., Audet, C., Marcogliese, D. J. and Cyr, D. G. (2008). Influence of municipal effluents on the expression of connexins in the brook trout (*Salvelinus fontinalis*) testis. *Aquatic Toxicology*, vol. 86, n° 1, p. 38-48.
- Newman, M. C. and Unger, M. A. (2003). *Foundamentals of ecotoxicology*, Second edition. Lewis Publishers, Boca-Raton, USA, 458p.
- Oakes, K. D., Sibley, P. K., Martin, J. W., MacLean, D. D., Solomon, K. R., Mabury, S. A. and Van Der Kraak, G. J. (2005). Short-term exposures of fish to perfluorooctane sulfonates: acute effects on fatty acyl-coa oxydase activity, oxidative stress and

- circulating sex steroids. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, n° 5, p. 1172-1181.
- Oguma, K., Katayama, H. and Ohgaki, S. (2002). Photoreactivation of *Escherichia coli* after low- or medium-pressure UV disinfection determine by an endonuclease sensitive site assay. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 68, n° 12, p. 6029-6035.
- O'Reilly, G. (2008). Essai écotoxicologique sur le mené tête-de-boules (*Pimephales promelas*) exposé aux effluents de la Ville de Montréal, Été 2008. Station d'épuration de la Ville de Montréal, Rapport de stage du DESS en toxicologie de l'environnement, Université du Québec à Montréal, Montréal, 43p.
- Pachura-Bouchet, S., Blaise, C. and Vasseur, P. (2006). Toxicity of nonylphenol on the cnidarian *Hydra attenuata* and environmental risk assessment. *Environmental Toxicology*, vol. 21, n° 4, p. 388-394.
- Paquet, A., Picard, I., Caron, F. and Roux, S. (2005). Les mulettes au Québec. *Le Naturaliste Canadien*, vol. 129, n° 1, p. 78-85.
- Pardos, M., Benninghoff, C., Guégen, C., Thomas, R., Dobrowolski, J. and Dominik, J. (1999). Acute toxicity assessment of polish (waste) water with a microplate-based *Hydra attenuata* assay: a comparison with the Microtox test. *The Science of the Total Environment*, vol. 243-244, p. 141-148.
- Parrot, J. L. and Blunt, B.R. (2004). Life-cycle exposure of fathead minnows (*Pimephales promelas*) to an ethinylestradiol concentration below 1 ng/l reduces egg fertilization success and demasculinizes males. *Environment Toxicology and Water Quality*, vol. 20, n° 2, p. 131-141.
- Pascoe, D., Carroll, K., Karntanut, W. and Watts, M. M. (2002). Toxicity of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol and bisphenol A to the freshwater cnidarian *Hydra vulgaris*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43: 56-63.
- Pascoe, D., Karntanut, K. and Müller, C. T. (2003). Do pharmaceuticals affect freshwater invertebrates? A study with the cnidarian *Hydra vulgaris*. *Chemosphere*, vol. 51, n° 6. p. 521-528.
- Pawlowski, S., van Aerle, R., Tyler, C. R. and Braunbeck, T. (2004). Effects of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in a fathead minnow (*Pimephales promelas*) gonadal recrudescence assay. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 57, n° 3, p. 330-345.
- Payment, P. (2005). Évaluation des risques sanitaires associés au rejet de la station d'épuration de la Ville de Montréal suite à des essais de désinfection. Rapport présenté à la Ville de Montréal, Université du Québec, Institut national de recherche scientifique, Institut Armand-Frappier, Laval, 25p. (confidentiel)

- Purenne P. (2009). Analyse de la qualité des eaux brutes et de l'eau traitée à la Station d'épuration et évaluation du rendement des installations. Station d'épuration des eaux usées de la Ville de Montréal, Rapport annuel 2008, 58 p.
- Quinn, B., Gagné, F. and Blaise, C. (2004). Oxydative metabolism activity in *Hydra attenuata* exposed to carbamazepine. *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 13, n° 8, p. 783-788.
- Quinn, B., Gagné, F. and Blaise, C. (2008a). An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Science of the Total Environment*, vol. 389, n° 2, p. 306-314.
- Quinn, B., Gagné, F. and Blaise, C. (2008b). The effects of pharmaceuticals on the regeneration of the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Sciences of the Total Environment*, vol. 402, n° 1, p. 62-69.
- Quinn, B., Gagné, F. and Blaise, C. (2009). Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuate*. *Science of the Total Environment*, vol. 407, n° 4, p. 1072-1079.
- Robinson, I. (2008). Caractérisation chimique et écotoxicologique de l'effluent de la Station d'épuration de la Ville de Montréal : suivi de l'efficacité d'un système pilote d'ozonation. Mémoire de maîtrise en sciences de l'environnement, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, 110 p.
- Rosenfeldt, E. J. and Linden K. G. (2004). Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology*, vol. 38, n° 20, p. 5476-5483.
- Rosenfeldt, E. J., Chen, P. J., Kullman, S. and Linden, K. G. (2007). Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. *Science of the Total Environment*, vol. 377, n° 1, p. 105-113.
- Sabik H., Gagné, F., Blaise, C., Marcogliese, D. J. and Jeannot, R. (2003). Occurrence of alkylphenol polyethoxylates in the St. Lawrence River and their bioconcentration by mussels (*Elliptio complanata*). *Chemosphere*, vol. 51, n° 5, p. 349-356.
- Santoro, C., Gehr, R., Bartrand, T. A., Liberti, L., Notarnicola, M., Dell'Erba, A., Falsanisi, D. and Haas, C. N. (2007). Wastewater disinfection by peracetic acid : Assessment of models for tracking residual measurement and inactivation. *Water Environment Research*, vol. 79, n° 7, p. 775-787.
- Schmid, T., Gonzalez-Valero, J., Ruffi, R. and Dietrich, D. R. (2002). Determination of vitellogenin kinetics in male fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Toxicology Letters*, vol. 131, n° 1-2, p. 65-74.

- Schoeb, M.-E., Marchi, G. and Hausler, R. (2006). Établissement des critères de conception du système de désinfection. Station d'épuration des eaux usées de la Ville de Montréal, Rapport final, Contrat-1641-AE, 143 p. (confidentiel)
- Schultz, I. R., Orner, G., Merdink, J. L. and Stillman, A. (2001). Dose-response relationships and pharmacokinetics of vitellogenin in rainbow trout after intravascular administration of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol. *Aquatic Toxicology*, vol. 51, n<sup>o</sup> 3, p. 305-318.
- Segner, H., Carroll, K., Fenske, M., Janssen, C. R., Maack, G., Pascoe, D., Schäfers, C., Vandenbergh, G. F., Watts, M. and Wenzel, A. (2003). Identification of endocrine-disrupting effects in aquatic vertebrates and invertebrates: report from the European IDEA project. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 54, n<sup>o</sup> 3, p. 302-314.
- Servos, M. R., Maguire, R. J., Bennie, D. T., Lee, H.-B., Cureton, P. M., Davidson, N., Sutcliffe, R. and Rawn, D. F. (2003). An ecological risk assessment of nonylphenol and its ethoxylates in the aquatic environment. *Human and Ecological Risk Assessment*, vol. 9, n<sup>o</sup> 2, p. 569-587.
- Servos, M. R., Bennie, D. T., Burnison, B. K., Jurkovic, A., McInnis, R., Neheli, T., Schnell, A., Seto, P., Smyth, S. A., Ternes and T. A. (2005). Distribution of estrogens, 17 $\beta$ -estradiol and estrone in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, vol. 336, n<sup>o</sup> 1-3, p. 155-170.
- Sharma, V. K. (2007). Disinfection performance of Fe(VI) in water and wastewater: a review. *Water Science and Technology*, vol. 55, n<sup>o</sup> 1-2, p.225-232.
- Sharma, V. K., Li, X. Z., Graham, N. and Doong, R.-A. (2008). Ferrate(VI) oxidation of endocrine disruptors and antimicrobials in water. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, vol. 57, n<sup>o</sup> 6, p. 419-426.
- Sharma, V. K. (2008). Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and Fe(VI): kinetics assessment. *Chemosphere*, vol. 73, n<sup>o</sup> 9, p. 1379-1386.
- Sharma, V. K., Anquandah, G. A. K. and Nesnas, N. (2009a). Kinetics of the oxidation of endocrine disruptor nonylphenol by ferrate (VI). *Environmental Chemistry Letters*, vol. 7, n<sup>o</sup> 2, p. 115-119.
- Sharma, V. K., Anquandh, G. A. K., Yngard, R. A., Kim, H., Fekete, J., Bouzek, K., Ray, A. K. and Golovko, D. (2009b). Nonylphenol, octylphenol, and bisphenol-A, in the aquatic environment: A review on occurrence, fate and treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 44, n<sup>o</sup> 5, p. 423-442.
- Snyder, S. A., Wert, E. C., Rexing, D. J., Zegers, R. E. and Drury, D. D. (2006). Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, vol. 28, n<sup>o</sup> 6, p. 445-460.

- Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E. and Lester, J. N. (2008). Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, vol. 34, n° 7, p. 1033-1049.
- Sonnenschein, C. and Soto, A. M. (1998). An update review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, vol. 65, n° 1-6, p.143-150.
- Stampi, S., De Luca, G., Onorato, M., Ambrogiani, E. and Zanetti, F. (2002). Peracetic acid as an alternative wastewater disinfectant to chlorine dioxide. *Journal of Applied Microbiology*, vol. 93, n° 5, p. 725-731.
- Sumpter, J. P. and Jobling, S. (1995). Vitellogenesis as a biomarker for estrogenic contamination of the aquatic environment. *Environmental Health Perspectives*, vol. 103, p. 173-178.
- Sumpter, J. P. (2005). Endocrine disrupters in the aquatic environment: an overview. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, vol. 33, n° 1, p. 9-16.
- Swietlik, J. and Sikorska, E. (2004). Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone. *Water Research*, vol. 38, n° 17, p. 3791-3799.
- Tepperman, J. and Tepperman, H. M. (1987). *Metabolic and endocrine physiology*, Fifth edition. Year Book Medical Publishers, Chicago, 369 p.
- Ternes, T. A., Stumpf, M., Mueller, J., Haberer, K., Wilken, R.-D. and Servos, M. (1999). Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment*, vol. 225, n° 1-2, p. 81-90.
- Ternes, T. A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. and Teiser, B. (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceutical contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*, vol. 37, n° 8, p. 1976-1982.
- Thorp, J. A. and Covich, A. P. (1991). *Ecology and classification of North American freshwater invertebrates*, Academic Press inc., San Diego, California, 895 p.
- Trottier, S. (1995). Mise au point d'un test de dépistage des effets toxiques létaux et sublétaux (tératogénicité) avec le coelentéré d'eau douce *Hydra attenuata*. Environnement Canada, région du Québec, Centre Saint-Laurent, Montréal, Rapport scientifique et technique ST-32, 30 pages.
- Trottier, S., Blaise, C., Kusui, T. and Johnson, E. M. (1997). Acute toxicity assessment of aqueous samples using a microplate-based *Hydra tenuata* assay. *Environmental Toxicology and Water Quality*, vol. 12, p. 265-271.

- Wagner, M., Brumelis, D. and Gehr, R. (2002). Disinfection of wastewater by hydrogen peroxide or peracetic acid : Development of procedures for measurement of residual disinfectant and application to a physicochemically treated municipal effluent. *Water Environment Research*, vol. 74, n° 1, p. 33-50.
- Wert, E. C., Rosario-Ortiz, F. L., Drury, D. D. and Snyder, S. A. (2007). Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Research*, vol. 41, n° 7, p. 1481-1490.
- Wilby, O. K. and Tesh, J. M. (1990). The Hydra assay as an early screen for teratogenic potential. *Toxicology In Vitro*, vol. 4-5, p. 582-583.
- Won, S-J, Novillo, A., Custodia, N., Rie, M. T., Fitzgerald, K., Osada, M. and Callard, I. P. (2005). The freshwater mussel (*Elliptio complanata*) as a sentinel species: vitellogenin and steroid receptors. *Integrative and Comparative Biology*, vol. 45, n° 1, p. 72-80.
- Ying, G. G., Williams, B. and Kookana, R. (2002). Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates —a review. *Environment International*, vol. 28, n° 1, p. 215-226.
- Zhang, H., Yamada, H. and Tsuno, H. (2007). Removal of endocrine-disrupting chemicals during ozonation of municipal sewage with brominated byproducts control. *Environment Science and Technology*, vol. 42, n° 9, p. 3375-3380.
- Zwiener, C. and Frimmel, F. H. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*, vol. 34, n° 6, p. 1881-1885.