

MÉTHODE ANALYTIQUE POUR LA MESURE DES HORMONES ET AUTRES PERTURBATEURS ENDOCRINIENS DANS LES EAUX

Christian DeBlois, François Houde, Carole Veillette, Hélène Tremblay et Caroline Robert
 Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec,
 Ministère de l'Environnement du Québec, Sainte-Foy, Québec, Canada

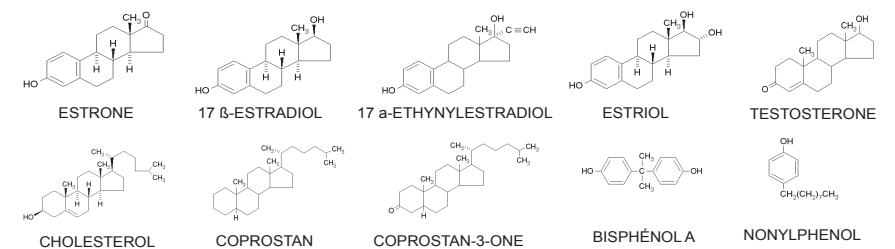
RÉSUMÉ

L'estrone, le 17 β- estradiol, l'estriol, le 17-α-éthynylestradiol, la testostérone, le cholestérol, le coprostan, le coprostan-3-ol, le coprostan-3-one, le 4-ter-octylphénol, les nonylphénols et le bisphénol A sont des hormones, stéroïds et autres substances ayant été détectées en Europe dans les effluents et effluents des usines de traitement des eaux usées municipales, ainsi que dans les eaux de surface utilisées pour la production d'eau potable. Parmi ces substances, les alkylphénols, le bisphénol A et les hormones sont reconnues comme des perturbateurs du système endocrinien. Nous avons adapté et développé une méthode pour le suivi de ces substances dans les eaux de surface du Québec servant à l'alimentation des stations de traitement d'eau potable. De plus, peu d'informations sont disponibles sur l'occurrence de ces substances et leur devenir dans l'environnement. Les hormones et autres substances sont extraites à l'aide de colonne Oasis HLB et sont analysées par GC-MS. Un programme de suivi a été mis en place en 2003-2004 afin de déterminer les concentrations de ces substances dans les eaux de surface pour les périodes du printemps, été 2003 et hiver 2004. En 2003 et 2004, respectivement 45 et 52 échantillons ont été analysés afin de mesurer les concentrations de ces composés dans les eaux de ruissellement de régions agricoles et dans les eaux de surface (ES) ainsi que dans l'eau potable (EP). Parallèlement, les effluents de 6 usines de traitement des eaux usées municipales (EU, 33 échantillons) ont été échantillonnés pendant les mêmes périodes. La méthode de dosage en GC-MS mise au point pour ces applications permet d'obtenir des limites de détection variant de 0,5 à 4 ng/l et 1 à 10 ng/l pour les eaux de surface et les eaux usées respectivement. Le 4-ter-octylphénol, les nonylphénols, le bisphénol A, le coprostan-3-ol, le coprostan-3-one et le cholestérol ont été détectés dans ES, EP et EU. Le 17 β- estradiol, l'estriol et le coprostan ont été détectés dans ES et EU. La testostérone a été

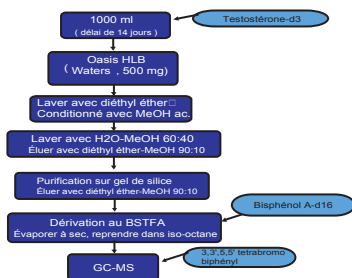
RÉSULTATS

Eaux usées municipales	Concentration maximale (ng/l) mars 2003 à février 2004				
	Effluent 6 stations mars 03	Effluent 7 stations juin 03	B Effluent 7 stations août 03	Effluent 6 stations février 04	Affluent 6 stations février 04
Substances					
4-ter-octylphénol	1200	690	650	200	310
Nonylphénol GT	4900	5800	4300	1100	2800
p-nonylphénol	15	ND	ND	ND	ND
Bisphénol A	330	1200	960	500	2500
Estrone	21	ND	53	ND	ND
17-β-estradiol	28	71	27	29	15
Testostérone	ND	ND	ND	ND	ND
17-α-éthynylestradiol	ND	ND	ND	ND	ND
Coprostan	ND	460	490	ND	ND
Estriol	140	330	85	210	550
Coprostan-3-ol	3100	1500	1800	ND	17000
Coprostan-3-one	1300	510	460	ND	3600
Cholestérol	14000	2000	2100	ND	120000

STRUCTURES MOLÉCULAIRES DES HORMONES ET AUTRES EDS



EXTRACTION



DÉTERMINATION

Paramètres du spectromètre de masse

- Impact électronique, 70 eV
- Ligne de transfert 300 C
- Sources: 230 C
- Quadropole 230 C
- Mode d'acquisition SIM 4 groupes

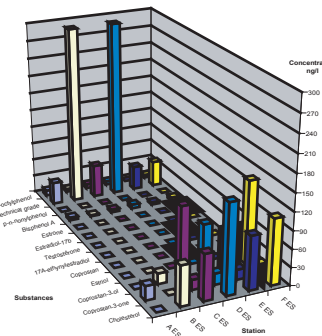
	Ion principal	Ion sec.	Ion ms
4-ter-octylphénol	207	208	209
Nonylphénol GT	207	208	292
Bisphénol A	178	180	226
Bisphénol A	357	358	359
Bisphénol A-d16	368	369	370
3,3',5,5'-tetrabromobiphénol	470	469	310
Estrone	342	343	267
17-β-estradiol	418	417	298
Testostérone-d3	363	364	273
Testostérone	360	226	270
17-α-éthynylestradiol	368	367	298
Coprostan	217	218	367
Estriol	311	345	504
Coprostan-3-ol	370	371	368
Coprostan-3-one	386	316	231
Cholestérol	329	368	454

Paramètres chromatographiques

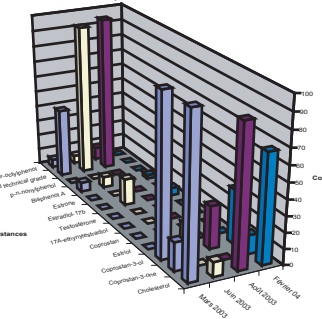
- Colonne: HP 5ms, 30 m x 0.25 mm, 0.25 μm
- Débit: 1 ml/min
- Injection: 2 μl
- Injecteur 225C
- Programmation: 85 C (3 min)
- 10 C/min 130 C (0 min)
- 6 C/min 300 C (2.5 min)

Eau de surface et eau potable 2003-2004	Concentration maximale (ng/l) mars 2003 à février 2004											
	Station n=4											
Substances	ES A	EP A	ES B	EP B	ES C	EP C	ES D	EP D	ES E	EP E	ES F	EP F
4-ter-octylphénol	9	2	15	3	7	41	6	ND	8	ND	8	ND
Nonylphénol GT	130	37	3900	56	85	280	870	67	100	13	99	32
p-nonylphénol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bisphénol A	5	ND	6	0.6	5	1.9	7	ND	6	5	7	4
Estrone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17-β-estradiol	9	ND	10	ND	10	ND	10	ND	15	ND	17	ND
Testostérone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17-α-éthynylestradiol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Coprostan	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Estriol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Coprostan-3-ol	51	ND	33	ND	120	ND	83	6	63	ND	140	ND
Coprostan-3-one	24	ND	12	ND	17	ND	19	7	17	ND	18	ND
Cholestérol	110	14	67	ND	140	140	150	75	90	ND	110	ND

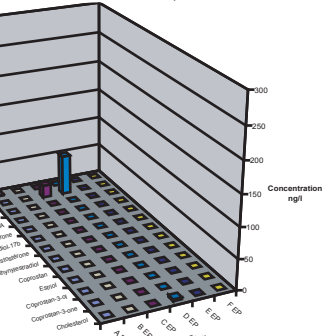
Concentrations mesurées dans l'eau de surface aux 6 stations



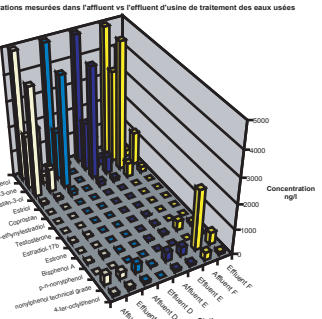
Variation temporelle dans l'eau de surface station F



Concentrations mesurées dans l'eau potable aux 6 stations



Concentrations mesurées dans l'effluent vs l'effluent d'usine de traitement des eaux usées

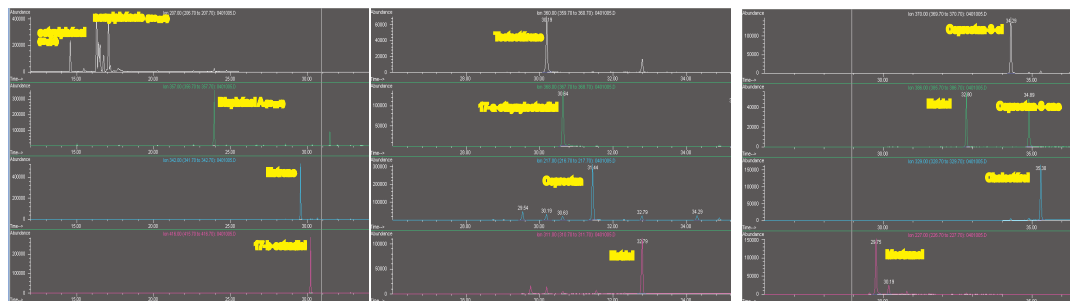


VALIDATION MÉTHODOLOGIQUE

Substances	Performance méthodologique (n=20)			
	LDM (ng/l)	LOM (ng/l)	Récupération (%)	Répetabilité (ng/l)
4-ter-octylphénol	3	10	68	12
Nonylphénol GT	3	10	84	10
p-nonylphénol	1	3	77	4
Bisphénol A	1	3	92	7
Estrone	1	3	95	7
17-β-estradiol	3	10	84	12
Testostérone	10	30	100	21
17-α-éthynylestradiol	5	16	93	10
Coprostan	3	10	62	5
Estriol	5	16	82	11
Coprostan-3-ol	10	30	60	7
Coprostan-3-one	10	30	72	9
Cholestérol	1	3	71	15



CHROMATOGRAMME STANDARD 200 UG/L



Conclusion

- La méthode mise au point est suffisamment sensible pour mesurer les hormones à des seuils inférieurs aux concentrations généralement présentes dans les effluents d'eaux usées et dans l'eau de surface.
- Les recouvrement et la répétabilité sont satisfaisants et démontrent la robustesse de la méthode pour la mesure de ces substances dans les eaux de surface, potable et usées.
- Les concentrations mesurées aux stations de production d'eau potable échantillonnées sont généralement moindres dans l'eau traitée que dans l'eau brute. Les traitements appliqués semblent très efficaces pour diminuer de façon importante les concentrations de ces composés dans l'eau produite.
- Les concentrations mesurées aux stations d'épuration d'eaux usées municipales étaient généralement inférieures à l'effluent qu'à l'effluent.
- Les méthodes d'analyse pour mesurer 28 autres substances pharmaceutiques sont actuellement en cours de développement au Centre d'expertise en analyse environnementales du Québec. Les premières campagnes d'échantillonnage sont prévues pour l'été 2004.