



Université de Montréal

**Étude de la sorption et de la désorption de neuf  
contaminants émergents dans les boues usées**

par

Marie-France Morissette

Département de Chimie,  
Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des Études Supérieures et Postdoctorales  
en vue de l'obtention du grade de *Maîtrise ès sciences* (M.Sc.) en Chimie

Avril 2014

© Marie-France Morissette, 2014

## Résumé

Des études de sorption/désorption ont été effectuées pour neuf contaminants émergents sélectionnés (caféine, sulfaméthoxazole, déséthylatrazine, carbamazépine, atrazine, estradiol, éthinylestradiol, noréthindrone et diclofénac) dans les boues usées provenant de trois systèmes différents. Les contaminants incluent une variété de classes de composés (pesticides, hormones et pharmaceutiques) qui possèdent des propriétés physicochimiques différentes. L'objectif de ces travaux est de modéliser leur comportement dans une station d'épuration, en présence d'une phase particulaire et d'une phase aqueuse, et du même coup, de mieux comprendre leur devenir lors de leur rejet dans l'environnement. Le coefficient octanol-eau ( $\log K_{ow}$ ) permet de bien interpréter les résultats et nous permet de classer les composés selon deux types de comportements observés : les composés avec un  $\log K_{ow}$  inférieur à 3 montrent peu ou pas de sorption alors que les composés avec un  $\log K_{ow}$  supérieur à 3 montrent une sorption variant de 30 à 90 % durant les premières minutes, suivi d'une sorption lente durant les heures suivantes. Une augmentation du contenu organique favorise la sorption des composés hydrophobes alors qu'un changement de pH peut modifier la charge à la surface des particules et également la charge des analytes. Les résultats ont montré que seul le diclofénac était sensible aux variations de pH étudiés. Dans une telle situation, il est nécessaire d'utiliser le facteur d'hydrophobicité corrigé en fonction du pH ( $\log D_{ow}$ ). Le coefficient de distribution solide-eau ( $\log K_d$ ) a été déterminé pour chaque composé à la fin de chaque expérience de sorption et se situe entre -0.3 et 2.6. Avec l'augmentation de l'hydrophobicité, la désorption diminue avec le temps et avec l'étape de rinçage. Pour simuler le relargage dans les systèmes aquatiques, les facteurs de rinçage ont été déterminés pour estimer le nombre de rinçages qui seraient nécessaires pour désorber 50 et 99 % de la concentration initialement sorbée. Les bilans de masse ont été effectués après chaque expérience dans le but de ne pas surestimer les capacités de sorption d'un composé et se situent entre 7 et 25 % pour l'estradiol, la noréthindrone et le sulfaméthoxazole et entre 44 et 103 % pour l'éthinylestradiol, l'atrazine, la déséthylatrazine, la carbamazépine, la caféine et le diclofénac.

Mots clés : sorption, désorption, contaminant émergent, boues usées, chromatographie liquide, spectrométrie de masse

## Abstract

Sorption/desorption studies were performed for nine selected emerging contaminants (caffeine, sulfamethoxazole, desethylatrazine, carbamazepine, atrazine, estradiol, ethinylestradiol, norethindrone and diclofenac) in sewage sludge from three different systems. Contaminants include a variety of compound classes (pesticides, hormones and pharmaceuticals) with different physicochemical properties. The objective of this work is to model their behavior in a treatment plant in the presence of a particulate phase and an aqueous phase, and at the same time, understanding their fate upon their release into the environment. The octanol-water partition coefficient ( $\log K_{ow}$ ) allowed a good understanding of the results and allowed us to classify the compounds according to the two types of behavior observed: compounds with  $\log K_{ow}$  below 3 showed little or no sorption while compounds with  $\log K_{ow}$  over 3 showed a 30 to 90% sorption within the first few minutes, followed by a slow sorption during the next hours. An increase of the organic content promotes the sorption of hydrophobic compounds while a change in the pH can modify the charge on the surface of the particles and also the charge of the analytes. Only diclofenac was found to be sensitive to the different pH studied. In such a situation, it is necessary to use the pH-corrected hydrophobicity factor ( $\log D_{ow}$ ). The solid-water distribution coefficient ( $\log K_d$ ) were determined for each compound at the end of each sorption experiment and ranged from 0.2 to 2.9. With increasing compounds hydrophobicity, desorption decreased with time and rinsing step. To simulate releases into aquatic systems, rinsing factors were determined to estimate the number of rinsing that would be needed to desorb 50 and 100 % of the sorbed concentration. Mass balances were performed after each experiment in order to not overestimate the sorption capacity of the compound and ranged from 7 to 25 % for estradiol, norethindrone and sulfamethoxazole and from 44 to 103 % for ethinylestradiol, atrazine, desethylatrazine, carbamazepine, caffeine and diclofenac.

Key words: sorption, desorption, emerging contaminant, sewage sludge, liquid chromatography, mass spectrometry

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	II
ABSTRACT .....	III
LISTE DES TABLEAUX.....	VI
LISTE DES FIGURES.....	VII
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES.....	VIII
REMERCIEMENTS .....	X
<b>CHAPITRE 1. INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1. MISE EN CONTEXTE.....	1
1.2. OBJECTIF DU PROJET .....	2
1.3. PRINCIPALES CLASSES DE CONTAMINANTS ÉMERGENTS.....	3
1.3.1 <i>Les composés pharmaceutiques</i> .....	3
1.3.2 <i>Les pesticides</i> .....	4
1.3.3 <i>Hormones stéroïdiennes</i> .....	6
1.4 LES CONTAMINANTS ÉMERGENTS CIBLÉS .....	8
<b>CHAPITRE 2. LES MESURES DE CINÉTIQUE DE SORPTION/ DÉSORPTION ET L'ANALYSE DES CONTAMINANTS ÉMERGENTS DANS LES ÉCHANTILLONS ENVIRONNEMENTAUX .....</b>	<b>10</b>
2.1 LA SORPTION.....	10
2.2 LA DÉSORPTION .....	11
2.3 LES MESURES DE CINÉTIQUE .....	12
2.3.1 <i>Établissement de l'équilibre de sorption</i> .....	12
2.3.2 <i>Sorption sur les parois et stabilité de la substance d'essai</i> .....	12
2.3.3 <i>L'inactivation des boues</i> .....	13
2.3.4 <i>Méthode d'équilibres successifs</i> .....	14
2.3.4 <i>Aspects quantitatifs de la sorption et de la désorption</i> .....	16
2.4 TECHNIQUES D'EXTRACTION, DE PURIFICATION ET D'ENRICHISSEMENT DES ÉCHANTILLONS ENVIRONNEMENTAUX .....	19
2.4.1 <i>L'extraction sur phase solide</i> .....	20
2.5 LES MÉTHODES INSTRUMENTALES D'ANALYSE DES CONTAMINANTS ÉMERGENTS .....	23
2.5.1 <i>Analyse par LC</i> .....	23
2.6 LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE (MS).....	25
2.6.1 <i>Les sources d'ionisation</i> .....	25
2.6.2 <i>Les analyseurs</i> .....	27
<b>CHAPITRE 3. ÉTUDE DE LA SORPTION ET DE LA DÉSORPTION DE NEUF CONTAMINANTS ÉMERGENTS DE POLARITÉ VARIÉE DANS LES BOUES USÉES.....</b>	<b>29</b>
3.1 ABSTRACT.....	31
3.2 INTRODUCTION .....	32
3.3 MATERIAL AND METHODS.....	33
3.3.1 <i>Chemicals</i> .....	33
3.3.2 <i>Sludge source</i> .....	33
3.3.3 <i>Sorption/desorption kinetics experiment</i> .....	34
3.3.4 <i>Instrumental conditions</i> .....	36
3.3.5 <i>Method validation</i> .....	37
3.4 RESULTS AND DISCUSSION .....	39

3.4.1 Mass balance .....	39
3.4.2 Sorption behavior and compound $K_{ow}$ .....	39
3.4.3 Sorption behavior and OC content .....	41
3.4.4 Changes induced by pH differences .....	43
3.4.5 Desorption experiments .....	43
3.4.6 Instant sorption rate.....	44
3.4.7 Solid-water distribution coefficient.....	46
3.5 CONCLUSION.....	49
3.6 ACKNOWLEDGEMENTS.....	49
3.7 SUPPLEMENTARY INFORMATION.....	50
3.7.1 Batch equilibrium sorption kinetic model background information .....	51
3.7.2 Instrumental conditions .....	52
5.6.3 Analytical Validation and Quality Assurance / Quality Control .....	54
5.6.4 Recovery and Mass Balance .....	55
3.7.5 Aqueous Concentration Changes After Spiking.....	57
3.7.6 Desorption and Rinsing Figures.....	60
3.7.7 Literature Review of Sludge $K_d$ and $K_{oc}$ values.....	66
<b>CHAPITRE 4. CONCLUSION .....</b>	<b>71</b>
RÉFÉRENCES : .....	74

## Liste des tableaux

Tableau 1-1 Caractéristiques des composés cibles .....	8
Tableau 2-2-1 Mécanisme d'ionisation en APCI.....	27
Tableau 2-2-2 Les analyseurs et leur principe de séparation [93] .....	28
Table 3-3-1. Target compounds and characteristics .....	33
Table 3-3-2. Characteristics of sludge collected as a slurry (Mean $\pm$ SD) .....	34
Table 3-3-3. Instant rate and rate constants for the first five minutes after spiking. ....	46
Table 3-4. Five-minute solid water distribution coefficients of selected compounds in the three sludge samples and an overview of literature values.....	47
Table S1. Gradient elution conditions used for solid phase extraction and chromatographic separation .....	52
Table S2. MS/MS optimized parameters for all selected compounds .....	53
Table S3. Validation parameters including correlation coefficient, LOD, LOQ and linearity of the method in filtered tap water and wastewater .....	54
Table S4. Validation parameters including repeatability (intra-day, n= 5) and reproductibility (inter-day, n =3) of the method in filtered tap water and wastewater .....	54
Table S5. Extraction recoveries (mean $\pm$ SD) of each compound in sludge particles (n=3) .....	55
Table S6. Mass balance average from each sorption/desorption experiment.....	55
Table S7. Compound remaining in aqueous phase after 5 min and 48 h in the three different sludge samples .....	56
Table S8. Number of rinsing to L/S 0.02-0.04 needed for desorption in the two sludge samples.....	65
Table S9. Solid water distribution coefficients of selected compounds in WWTP-A and WWTP-B samples with depletion in the samples as a function of rinsing step and time	65
Table S10 Litterature review of $K_d$ and $K_{oc}$ previously reported.....	66



## Liste des figures

Figure 1-1 Structure chimique des contaminants sélectionnés .....	9
Figure 2-1 Les étapes du processus d'extraction sur phase solide.....	21
Figure 3-1. Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for caffeine, atrazine and estradiol in the WTP-B sludge.....	40
<b>Figure 3-2.</b> Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for a) carbamazepine b) atrazine and c) diclofenac in the three different sludge samples. ....	42
Figure S1. Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for caffeine in the three different sludge samples.....	57
Figure S2. Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for sulfamethoxazole in the three different sludge samples .....	57
Figure S3. Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for desethylatrazine in the three different sludge samples .....	58
Figure S4. Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for 17 $\beta$ -estradiol in the three different sludge samples.....	58
Figure S5. Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for ethinylestradiol in the three different sludge samples.....	59
Figure S6. Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for norethindrone in the three different sludge samples .....	59
Figure S7. Desorption of caffeine in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines) .....	60
Figure S8. Desorption of sulfamethoxazole in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines).....	60
Figure S9. Desorption of desethylatrazine in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines).....	61
Figure S10. Desorption of carbamazepine in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines).....	61
Figure S11. Desorption of atrazine in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines) .....	62
Figure S12. Desorption of 17 $\beta$ -estradiol in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines).....	62
Figure S13. Desorption of norethindrone in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines).....	63
Figure S14. Desorption of diclofenac in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines) .....	63

## Liste des abréviations, des sigles et des acronymes

Les mots dans la langue anglaise sont indiqués entre parenthèses en italique.

APCI	ionisation chimique à pression atmosphérique ( <i>atmospheric pressure chemical ionisation</i> )
ATZ	Atrazine
B	secteur magnétique
CAF	Caféine
CBZ	Carbamazépine
C <sub>s</sub>	concentration dans la phase solide
C <sub>w</sub>	concentration dans la phase aqueuse
DCF	diclofénac
DEA	déséthylatrazine
Da	Dalton
D <sub>ow</sub>	facteur d'hydrophobicité corrigé en fonction du pH ( <i>pH-corrected hydrophobicity factor</i> )
DVB	divinylbenzène
E	secteur électrostatique
E1	estrone
E2	17β-estradiol
E3	estriol
EE2	17α-éthinyloestradiol
ECs	contaminants émergents ( <i>emerging contaminants</i> )
ESI	ionisation par électroébulisaison ( <i>electrospray ionisation</i> )
F.A	acide formique ( <i>formic acid</i> )
FWHM	<i>full width at half maximum</i>
g	unité d'accélération
GC	chromatographie gazeuse ( <i>gas chromatography</i> )
ICR	résonance ionique cyclotronique ( <i>ion cyclotron resonance</i> )
k	taux de sorption instantanée ( <i>instantaneous sorption rate</i> )
K <sub>d</sub>	coefficient de partage
K <sub>ow</sub>	coefficient de partage octanol-eau

LC	chromatographie liquide ( <i>liquid chromatography</i> )
LIT	trappe ionique quadripolaire linéaire ( <i>linear ion trap</i> )
LLE	extraction liquide-liquide ( <i>liquid-liquid extraction</i> )
LOD	limite de détection ( <i>limit of detection</i> )
LOQ	limite de quantification ( <i>limit of quantification</i> )
m/z	rapport masse sur charge
MS	spectrométrie de masse ( <i>mass spectrometry</i> )
MS/MS	spectrométrie de masse en tandem ( <i>tandem mass spectrometry</i> )
n	nombre de répliques
N <sub>2</sub>	azote
NOR	noréthindrone
OC	carbone organique ( <i>organic carbon</i> )
OCDE/OECD	Organisation pour la Coopération et le Développement Économiques ( <i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i> )
PDMS	polydiméthylsiloxane
pKa	constante de dissociation d'un acide
Q	quadripôle
QIT	trappe ionique quadripolaire ( <i>quadrupole ion trap</i> )
QqQ	triple quadripôle
R <sup>2</sup>	coefficient de détermination
S/N	ratio signal sur bruit
SMX	sulfaméthoxazole
SOM	matière organique du sol ( <i>soil organic matter</i> )
SPE	extraction sur phase solide ( <i>solid phase extraction</i> )
SPME	micro-extraction sur phase solide ( <i>solid phase micro-extraction</i> )
SRM	<i>selective reaction monitoring</i>
TOF	temps de vol
TSS	solides totaux en suspension ( <i>total suspended solids</i> )
WTP	station d'épuration des eaux usées ( <i>wastewater treatment plant</i> )

## Remerciements

Je remercie le professeur Sébastien Sauvé de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et de m'avoir permis de relever mes défis personnels. Je le remercie également pour ses conseils, ses encouragements et son optimisme qu'il a su me transmettre tout au long de ma maîtrise.

Je remercie également tous les membres de l'équipe pour leur aide et leur soutien : Guillaume Cormier, Audrey Roy-Lachapelle, Morgan Sollic, Amanda Naldi, Hicham Darwano et Paul Fayad. Un merci particulier à Sung Vo Duy qui a été mon principal conseiller tout au long de mes travaux. Gr ce à vous, j'ai rapidement senti que je faisais partie de l'équipe. Votre soutien technique et scientifique m'ont été très utiles. J'aimerais remercier Hans Peter Arp pour ses commentaires et suggestions lors de la rédaction de la publication.

Je remercie également ma famille de m'avoir soutenu tout au long de mes études. Malgré le fait que nous ne parlions pas la même «langue», votre intérêt envers mes travaux et mes réussites a été très apprécié. Je remercie Kim Proulx avec qui j'ai su développer une bonne complicité. Sans elle, les cours de maîtrise n'auraient pas été les mêmes. Finalement, je tiens à remercier mon conjoint, Patrick, de m'avoir accompagné tout au long de cette aventure. La poursuite de mes études aux cycles supérieurs est en partie due à sa présence dans ma vie. Je le remercie d'avoir été là pour moi dans les moments plus difficiles et de m'avoir encouragé à persévérer.

# Chapitre 1. Introduction

## 1.1. Mise en contexte

Les contaminants environnementaux suscitent un vif intérêt auprès de la communauté scientifique puisqu'ils incluent les substances étant susceptibles de causer des dommages à l'humain ainsi qu'à la faune et à la flore. Ces composés sont fréquemment introduits dans l'environnement à la suite d'activités anthropiques, que ce soit de façon volontaire ou accidentelle. Parmi ceux-ci se retrouve une sous-classe de contaminants, appelée les contaminants émergents, qui a su se démarquer ces dernières années. Ils se distinguent des autres contaminants par le fait que leur étude et leur surveillance dans l'environnement sont relativement récentes puisque leur présence n'avait pas été détectée auparavant, que ce soit dû à leur nouvelle introduction dans l'environnement ou dû aux progrès des méthodes analytiques. Un large éventail de contaminants sont inclus dans cette classe, comprenant entre autres : les produits de soins personnels, les produits pharmaceutiques, les pesticides, les hormones, les retardateurs de flamme, les plastifiants, les nanoparticules, etc. Pour la majorité, l'évaluation des risques potentiellement associés à leur présence n'a pas suffisamment été approfondie jusqu'à présent, faisant en sorte qu'un bon nombre de ces substances ne sont régies par aucune disposition réglementaire. Certaines données recueillies jusqu'à présent démontrent néanmoins que plusieurs contaminants sont ou sont soupçonnés d'être des perturbateurs endocriniens, justifiant ainsi l'intérêt qui leur est porté. [1-4].

Un des principaux points d'entrée des contaminants émergents dans l'environnement est les eaux usées non traitées et les effluents provenant des stations d'épuration qui n'ont pas été conçues pour assurer leur élimination [5]. En effet, plusieurs classes de contaminants émergents consommés à grande échelle, notamment les produits pharmaceutiques et les produits de soins personnels, ont montré des taux d'élimination plutôt faibles et ont été détectés dans les effluents [3]. Cet apport dans l'environnement est donc constant et préoccupant. D'autant plus que certains contaminants auraient tendance à s'absorber sur la phase particulaire des boues et des sédiments. Plusieurs

études effectuées sur les sédiments, notamment au niveau des pesticides et des substances psychoactives, ont montré que les composés organiques à caractère hydrophobe auraient une grande affinité pour les particules et pourraient donc s'y accumuler [6, 7]. Ce même genre de comportement a également été observé de façon indirecte dans les boues usées par plusieurs auteurs qui mentionnent avoir détecté des concentrations de contaminants variant de quelques à plusieurs ng/g [8-10]. L'application de boues usées en tant que fertilisant agricole peut ainsi représenter une autre voie de contamination de l'environnement. Une meilleure compréhension du comportement des contaminants émergents à l'intérieur et sur les particules solides présentes dans une usine de traitement des eaux usées est nécessaire. Entre autres, cela permettrait de limiter et de réglementer l'épandage des boues d'épuration sur les sols mais pourrait aussi améliorer notre compréhension de notre capacité à modéliser le devenir des contaminants rejetés dans les eaux de surface et qui sont associés aux particules en suspension.

## **1.2. Objectif du projet**

L'objectif principal de ce projet de maîtrise a été de modéliser le comportement des contaminants émergents ciblés entre deux phases, une phase particulaire et une phase aqueuse, dans des boues usées provenant de différentes stations d'épuration. Pour ce faire, une méthode a été développée permettant l'analyse simultanée du phénomène de sorption d'une sélection de neuf contaminants émergents sur la phase particulaire de différentes boues usées. Plusieurs paramètres affectant la sorption ont aussi été étudiés. De plus, pour évaluer le potentiel de relargage des boues usées contaminées à la suite d'une perturbation du milieu, des études de désorption sur ces mêmes contaminants ont également été effectuées. Tout au long des expériences, le suivi de la concentration des contaminants sélectionnés a été réalisé dans les deux phases, soit la phase liquide et la phase particulaire et a ainsi permis d'effectuer un bilan de masse pour chacun des composés en fonction des différentes conditions. Pour l'analyse, la phase particulaire des boues a été extraite à l'aide d'une extraction assistée par ultrasons. L'extrait de boue ainsi que la phase aqueuse ont tous deux été analysés par chromatographie liquide couplée à la

spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS). La chaîne chromatographique était couplée à un système de purification et de préconcentration en ligne soit l'extraction sur phase solide.

### **1.3. Principales classes de contaminants émergents**

#### **1.3.1 Les composés pharmaceutiques**

Les composés pharmaceutiques sont de plus en plus utilisés autant dans la médecine chez l'humain que dans la médecine vétérinaire ou la production agricole. Ils ont été détectés à de faibles concentrations dans plusieurs pays et dans différentes matrices environnementales (eaux de surface, eaux usées, effluents, sédiments, sols, etc.) [11]. Une large gamme de molécules possédant des structures et des propriétés souvent très différentes sont inclus dans cette classe de composés. Généralement, la classification des composés pharmaceutiques est basée sur leur utilisation. On retrouve par exemple les antibiotiques, les anti-inflammatoires et les analgésiques, les  $\beta$ -bloquant, les régulateurs de lipides et bien d'autres. La découverte des composés pharmaceutiques dans l'environnement est une situation préoccupante puisqu'ils sont conçus dans le but d'obtenir un effet biologique. En ce sens, ils possèdent certaines caractéristiques susceptibles de les rendre potentiellement bioaccumulables et de causer des effets aux différents écosystèmes [12]. Entre autres, plusieurs sont des composés lipophiles capables de passer à travers des membranes et ils sont également persistants afin d'éviter leur inactivation avant que leurs effets soient ressentis. Même les molécules plus polaires sont à surveiller, à titre d'exemple, certaines études démontrent que les poissons près des stations d'épuration auraient tendance à accumuler certains antidépresseurs [13, 14]. La présence de ce type de molécules dans l'environnement pourrait également être en partie responsable de l'augmentation inquiétante de la résistance des bactéries face aux antibiotiques [15, 16].

Une grande proportion des composés pharmaceutiques sont soumis à des transformations métaboliques dans le corps humain dans le but d'augmenter leur polarité

et/ou leur solubilité et faciliter ainsi leur élimination. Ceci mène à l'excrétion d'un mélange de différents métabolites et de molécules intactes. Ces molécules peuvent être soumises à des transformations additionnelles durant le traitement des eaux usées [17] en plus d'être confrontées à différents processus de dégradation (biologique, chimique ou photochimique) [18-20]. Les produits de dégradation formés sont susceptibles d'avoir une toxicité similaire, inférieure ou même supérieure à celle de la molécule parente [21, 22].

Du côté de l'utilisation des composés pharmaceutiques chez l'humain, les effluents des stations d'épuration représentent une des principales sources de leur entrée dans l'environnement. À la suite de leur consommation, ces substances sont éliminées par le corps et sont excrétées dans l'urine ou les fèces. Elles se retrouvent donc dans les eaux usées. Lorsque les composés ne sont pas complètement éliminés via le système de traitement des eaux, ils peuvent se retrouver dans les eaux de surface des rivières et des lacs. D'autres voies d'entrée potentielles de ces molécules dans l'environnement incluent les débordements des égouts (même origine mais sans épuration de l'eau), les rejets des industries pharmaceutiques et des hôpitaux ainsi que l'élimination inadéquate des médicaments inutilisés ou périmés (eaux usées par le biais de la toilette ou site d'enfouissement par le biais des résidus domestiques) [23]. Du côté des médicaments utilisés chez les animaux, que ce soit dans un but vétérinaire ou à titre de promoteur de croissance, ils sont excrétés avec le fumier. Dans la majorité des cas, ce fumier est utilisé pour fertiliser les sols occasionnant l'introduction des contaminants dans ces sols. Les composés pharmaceutiques d'origine vétérinaire peuvent ainsi atteindre les eaux de surface suite au ruissellement sur les terres après des pluies abondantes [24].

### **1.3.2. Les pesticides**

L'usage des pesticides est une pratique tellement répandue dans la société que nous avons parfois tendance à oublier que ces produits peuvent contaminer l'environnement, que ce soit l'eau, l'air ou le sol avoisinant. À la base, ces composés ont été élaborés dans le but de contrôler et de détruire les organismes jugés nuisibles ou indésirables. Cependant, leur application peut engendrer des effets nocifs sur des



organismes non visés, l'humain y compris. En ce sens, le gouvernement du Québec a élaboré un système de classification des pesticides en fonction de cinq niveaux de risques pour l'environnement et la santé humaine. On y retrouve entre autres les pesticides à usage restreint, les pesticides à usage commercial, agricole ou industriel et les pesticides à usage domestique [25]. Dans la vie de tous les jours, les pesticides sont plus souvent classés selon leur cible. Par exemple, on retrouve les insecticides qui agissent sur les insectes, les herbicides utilisés contre les mauvaises herbes, les fongicides utilisés contre les champignons, etc. D'un point de vue chimique, il est aussi possible de classer les pesticides selon leurs fonctions chimiques : les carbamates, les choroacétanilides, les organochlorés, les organophosphates, etc. [26]. Plus de 91 pesticides sont reconnus ou sont suspectés de causer des perturbations du système endocrinien. L'exposition à des pesticides perturbateurs endocriniens a été impliquée dans des causes de différents cancers, dans des troubles de reproduction et de fausses couches, dans des malformations génitales et bien plus [27].

Le type et les quantités de pesticides utilisés en agriculture varient et dépendent entre autres du type de culture [27]. Par exemple, au niveau de la quantité, les cultures fourragères utilisent très peu de pesticides alors que les cultures en serre, les cultures de fruits et de légumes ainsi que les aires de loisirs (parcs, terrains de jeux, terrains de golf, etc.) en consomment beaucoup plus. Au niveau du type de pesticides, les cultures de fruits et légumes consomment davantage d'insecticides et de fongicides alors que les cultures de céréales utilisent quant à eux des herbicides.

Les pesticides sont facilement détectés dans les produits normalement exposés tels que les fruits frais et les légumes [28], mais peuvent également être détectés dans la viande, les œufs, le lait et ont même déjà été retrouvés dans des produits de nourriture transformée pour bébé [29]. Sachant que les perturbateurs endocriniens sont susceptibles d'avoir des effets indésirables sur la santé, notamment au niveau de la croissance et du développement, leur présence dans la nourriture pour bébé est très inquiétante.

Les pesticides sont le plus souvent appliqués sous forme de liquides pulvérisés sur les cultures ou les sols, mais ils peuvent également être introduits dans le sol sous forme de granules. Une fois appliqués, les pesticides sont souvent perdus, soit par dégradation

(chimique ou microbiologique) ou par volatilisation. En effet, plusieurs études démontrent que la proportion du pesticide appliqué qui se rendrait réellement à la cible visée serait de moins de 0.3 % [30]. Certains pesticides se dégradent rapidement en composés moins toxiques lorsqu'ils sont exposés à la lumière et/ou à l'eau tandis que d'autres, par exemple les pesticides organochlorés, sont persistants et demeurent intacts durant des années [31]. Ils ont la capacité de se bioaccumuler dans les organismes et peuvent ainsi facilement transiter le long de la chaîne alimentaire. Bien qu'illégaux depuis plusieurs années, des pesticides persistants sont encore détectés à l'état de traces dans certains produits. Le ruissellement sur les sols représente des pertes d'environ 2 % de la quantité de pesticides appliquée tandis que leur caractère semi-volatil est responsable de pertes par volatilisation allant de 80 à 90 % lorsque la température est suffisamment élevée [30]. Lorsqu'il fait plus froid, les pesticides se condensent sous forme solide et peuvent recommencer cette boucle d'évaporation/condensation en fonction des variations de température. Lorsque ces composés se retrouvent en plus hautes latitudes, ils ont tendance à s'y accumuler car les basses températures ne permettent plus leur évaporation [32]. Une proportion significative du pesticide ou de ses produits de dégradation (20 à 70 %) peut rester dans le sol, liée aux colloïdes présents, et perdrait ainsi leur activité biologique [30].

### **1.3.3. Hormones stéroïdiennes**

Les hormones stéroïdiennes sont des stéroïdes qui adoptent le comportement des hormones. Elles incluent les hormones produites par le corps (endogènes) et les hormones d'origine synthétique (exogènes). Les hormones stéroïdiennes sont regroupées en cinq catégories qui dépendent des récepteurs avec lesquels elles interagissent : les glucocorticoïdes, les minéralocorticoïdes, les androgènes, les œstrogènes et les progestagènes [33]. Leurs rôles incluent entre autres le contrôle du métabolisme, de l'inflammation, des fonctions immunitaires et le développement des caractères sexuels. La principale source d'hormone est la production naturelle des hormones chez les êtres vivants qui peut atteindre jusqu'à 6000 µg par jour dans le cas de l'estriol (E3) chez une femme enceinte [33]. Les concentrations normales d'estrogènes excrétées par l'humain se

situent entre 1 et 8  $\mu\text{g}/\text{jour}$  selon l'hormone et le sexe de la personne [33]. Les hormones sont aussi utilisées dans la contraception (hormone d'origine synthétique), dans le traitement des symptômes de la ménopause, dans le traitement du cancer de la prostate et dans le traitement du cancer du sein. Du côté de la médecine vétérinaire, les hormones peuvent être administrées dans le but de contrôler le cycle oestrogénique des animaux [34] et pour stimuler leur croissance.

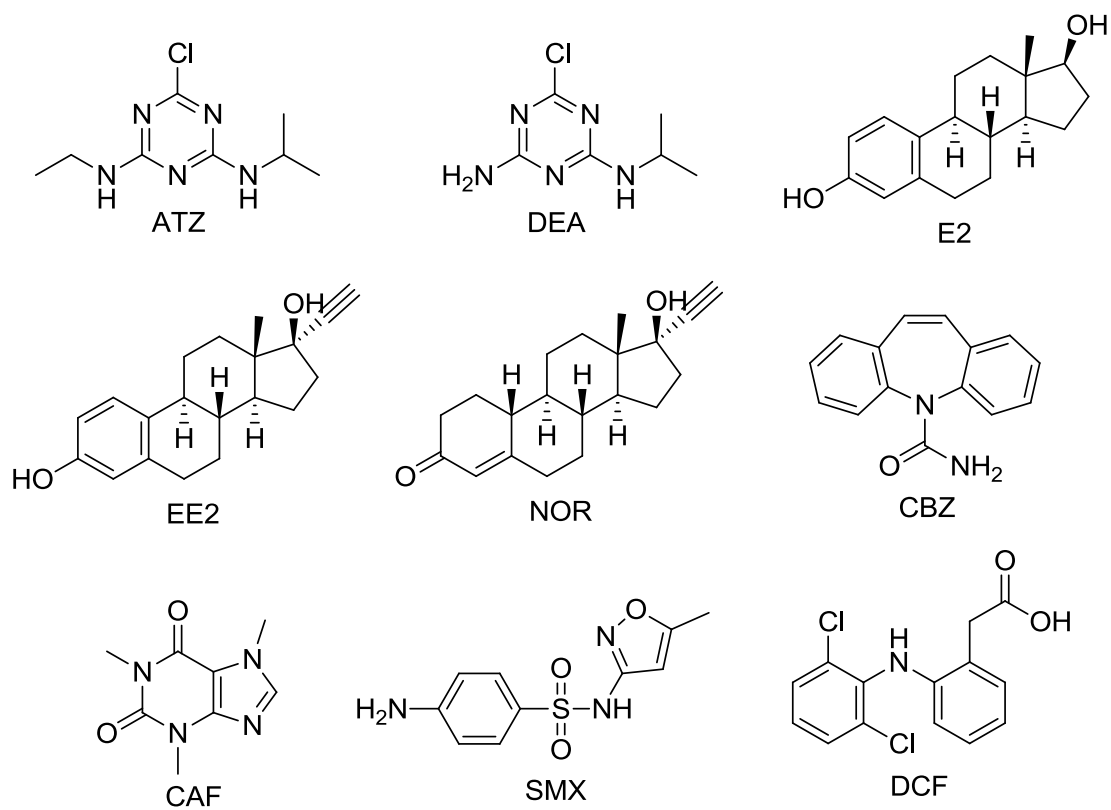
Les humains ainsi que les animaux sécrètent une partie des hormones stéroïdiennes qu'ils ont produites ou ingérées et celle-ci se retrouve dans l'environnement par le biais des eaux usées et par le biais des déjections animales. Les hormones sont détectées dans l'eau depuis les années 1965, montrant ainsi que les systèmes d'épuration des eaux usées ne permettent souvent pas une élimination adéquate [35]. Plusieurs décennies auront toutefois été nécessaires afin que ces composés attirent réellement l'attention dû à leurs effets toxicologiques soupçonnés chez les poissons [36, 37]. En effet, ils peuvent interférer avec le fonctionnement normal des systèmes endocriniens et affecter le développement et la reproduction de la faune [38]. Les hormones stéroïdiennes dont la présence dans l'environnement est davantage surveillée étant donné leur potentiel de perturbateur endocrinien sont principalement les estrogènes et les progestagènes produits naturellement ou utilisés comme contraceptifs. Beaucoup d'études se sont intéressées à la présence de l'estrone (E1), du  $17\beta$ -estradiol (E2), du  $17\alpha$ -éthynylestradiol (EE2) et de l'estriol (E3) dans les eaux [39-41]. Les hormones stéroïdiennes ont un caractère hydrophobe et une faible volatilité faisant en sorte qu'ils sont supposés se sorber sur les sols et les sédiments, réduisant ainsi leur concentration dans la phase aqueuse [42, 43].

## 1.4 Les contaminants émergents ciblés

Le choix des contaminants émergents utilisés pour les études de sorption et de désorption a été basé sur l'occurrence de ces composés dans l'environnement ainsi que sur leurs différentes propriétés physico-chimiques. Chacune des classes de contaminants décrites précédemment est représentée par un ou plusieurs composés pour un total de neuf contaminants. Le **Tableau 1-1** fait état des différentes propriétés des composés sélectionnés, montrant une grande variété au niveau des pKa et des Log K<sub>ow</sub>, et la **Figure 1-1** montre les structures des composés.

**Tableau 1-1** Caractéristiques des composés cibles

Composé	Abréviation	MW (g mol <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub>	pK <sub>a</sub>	Utilisation
Atrazine	ATZ	215.69	2.61	1.7	Pesticide
Déséthylatrazine	DEA	187.63	1.51	1.4	Pesticide
Estradiol	E2	272.39	4.01	10.4	Estrogène
Éthinylestradiol	EE2	296.41	3.67	10.4	Estrogène
Noréthindrone	NOR	298.43	2.97	10.4	Progestagène synthétique
Carbamazépine	CBZ	236.28	2.45	13.9	Anticonvulsant
Caféine	CAF	194.19	-0.07	10.4	Stimulant
Sulfaméthoxazole	SMX	253.28	0.89	1.8 & 5.7	Antibiotique
Diclofénac	DCF	296.16	4.51	4.15	Anti-inflammatoire



**Figure 1-1** Structure chimique des contaminants sélectionnés

## **Chapitre 2. Les mesures de cinétique de sorption/ désorption et l'analyse des contaminants émergents dans les échantillons environnementaux**

### **2.1 La sorption**

La prédiction du transport, de la distribution, de l'accumulation et du devenir d'un composé chimique peut être effectuée à partir de modèles environnementaux. Ces modèles sont basés sur divers paramètres d'équilibre qui sont caractéristiques du composé étudié, notamment sa solubilité, sa pression de vapeur et son coefficient d'adsorption [44]. Par exemple, la mobilité d'un composé dans un environnement aquatique ainsi que sa distribution entre les différents compartiments de ce système (eau, sédiments et organismes vivants) est fonction de sa capacité à se lier aux particules en suspension et donc de sa capacité de sorption [45]. La sorption est un processus par lequel une substance sous forme liquide ou gazeuse est adsorbée, en adhérant à la surface d'un solide, ou absorbée, en s'incorporant dans la totalité du volume d'un solide. La sorption d'un composé sur la phase solide d'un système eau-particules implique une réaction réversible (sorption-désorption) qui atteint un état d'équilibre entre les deux phases du système. La sorption peut affecter les autres propriétés du composé impliqué, entre autres sa volatilité, sa biodisponibilité, sa bioaccumulation et sa dégradation chimique ou biologique [46]. Une connaissance des différentes caractéristiques de sorption des contaminants est donc essentielle afin de mieux connaître, comprendre et prédire les comportements de ces contaminants dans l'environnement. Le coefficient octanol-eau ( $K_{ow}$ ) est une valeur souvent utilisée pour prédire la sorption d'un composé dans un système eau/solide. Elle correspond au rapport des concentrations à l'équilibre de la molécule étudiée dans l'octanol et dans l'eau et permet d'estimer le caractère hydrophile ou hydrophobe d'un composé. Par exemple, une substance qui possède un  $K_{ow}$  élevé sera plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, reflétant ainsi son caractère lipophile. Une sorption importante sur les particules d'une boue (riche en matière organique) serait alors attendue.

Différents facteurs influencent la répartition d'une substance chimique entre la phase aqueuse et la phase particulaire, notamment la nature chimique de la substance et les caractéristiques du sorbant. Une des principales caractéristiques du sorbant influençant la sorption des composés hydrophobes est son contenu en matière organique. En effet, la sorption d'un composé spécifique tend à augmenter avec l'augmentation du contenu organique. Plusieurs techniques sont utilisées pour étudier ce paramètre important, notamment la calcination à 550 °C et la spectroscopie infrarouge [47]. Le pH peut également jouer un rôle important au niveau de la sorption en modifiant la charge à la surface des particules de boues et l'état de charge global du composé. Par exemple, pour les composés acides, la sorption débute lorsque le pH de la solution est environ à 1-1.5 unité de pH au-dessus du pKa et la sorption est favorisée avec l'augmentation du pH [44].

## 2.2 La désorption

L'analyse de la désorption vise à déterminer le caractère réversible/irréversible de la sorption d'un composé sur un solide. Cette information peut être utile pour prédire et comprendre le comportement d'une substance dans des conditions réelles. Par exemple, la désorption d'un composé retenu sur un sol permet de modéliser la lixiviation et le ruissellement associés à son relargage dans l'environnement. La désorption est souvent associée à un processus biphasique impliquant un relargage initial rapide suivi d'un relargage plus lent sur une période prolongée. Ces observations suggèrent qu'une fraction du composé pourrait être liée de façon irréversible aux particules solides [48, 49]. Ce phénomène est connu sous le nom d'hystérésis. L'hystérésis de sorption/désorption est normalement évaluée en comparant le coefficient de partage solide/eau ( $K_D^s$ ) mesuré lors de l'étape de sorption à celui mesuré lors de l'étape de désorption ( $K_D^d$ ). Le coefficient de partage représente le rapport entre la concentration d'un composé sorbé sur la concentration dans la phase liquide à l'équilibre. Il est considéré que l'hystérésis de sorption/désorption a eu lieu lorsque le  $K_D^d$  mesuré est supérieur à la valeur du  $K_D^s$  mesurée [50]. L'hystérésis dans les sols a été expliquée comme étant le résultat de :

- 1- Liaisons chimiques irréversibles du composé avec des composantes des sols [51]

- 2- Piégeage des molécules sorbées dans les structures méso et microporeuses des composantes inorganiques du sol [52]
- 3- Piégeage des molécules sorbées dans la matière organique du sol (SOM) [53]

Ce genre de comportement a entre autres été observé lors d'expériences de sorption et de désorption des tétracyclines dans les boues activées [54]. La différence entre les valeurs de  $K_D^s$  et  $K_D^d$  suggère qu'une partie de la portion sorbée ne se désorbe pas facilement, montrant ainsi une hystérèse. Il en est de même avec la sorption des azoprotéines [55] et des métaux [56] sur les boues activées.

## **2.3 Les mesures de cinétique**

### **2.3.1 Établissement de l'équilibre de sorption**

Avant de commencer l'étude de la cinétique de sorption/désorption, il est nécessaire de déterminer à partir de quel moment la concentration des composés dans la phase aqueuse demeure stable, c'est-à-dire lorsqu'un équilibre entre les deux phases est atteint. La capacité de sorption d'un composé en présence d'un sorbant particulier doit être évaluée à cet équilibre qui peut être obtenu après une ou quelques heures [57-60] ou qui peut nécessiter des temps de contact de plusieurs jours, mois et même années [61, 62]. La cinétique de sorption montre de façon générale une sorption rapide dans les premières minutes suivi par une vitesse de sorption plus lente jusqu'à l'atteinte de l'équilibre [63, 64].

### **2.3.2 Sorption sur les parois et stabilité de la substance d'essai**

L'incorporation d'échantillons témoins permet d'obtenir quelques informations relatives à l'adsorption de la substance étudiée sur les parois du contenant utilisé et à sa stabilité [65]. Pour ce faire, un échantillon ne contenant que la substance d'essai, en absence de particules solides, est soumis aux mêmes étapes que les systèmes eau-



particules étudiés. Si des pertes importantes de composés sont observées, des phénomènes de dégradation (biologique, chimique, photochimique) ou d'adsorption sur les parois du contenant pourraient être en cause. Il est possible de distinguer entre ces deux phénomènes en rinçant les parois du tube avec un volume connu d'un solvant approprié et vérifier si les composés y sont détectés. À titre d'exemple, certaines tétracyclines (antibiotiques) ont montré une sorption significative sur le verre borosilicate et, dans une moindre mesure, une sorption sur les parois de tubes de polypropylène [66]. L'impact du type de tubes utilisés pour les composés d'intérêts dans le cadre du présent projet a été étudié par le passé [67]. Les résultats démontrent que l'utilisation de tubes de polypropylène est la plus appropriée puisqu'ils présentent de bons recouvrements et qu'ils ne requièrent pas de prétraitement contrairement aux tubes de verre silanisés. L'étude a également permis de montrer que la progestérone ainsi que la médroxyprogestérone interagissaient fortement avec la paroi des tubes de verre.

La stabilité des analytes étudiés peut aussi être évaluée à partir de la détermination du bilan de masse de la molécule mère en fonction du temps. Pour ce faire, la concentration dans chacune des phases doit être mesurée, en tenant compte des concentrations ajoutées et initialement présentes. Si le bilan est inférieur à 90 %, la substance est considérée comme instable sur la période de l'essai [68]. L'étude peut tout de même être poursuivie, mais cette instabilité doit être prise en compte, notamment en analysant les deux phases au cours de l'étude afin de ne pas surestimer les capacités de sorption du sorbant.

### **2.3.3 L'inactivation des boues**

Il est possible de limiter la dégradation du composé au cours de l'expérience grâce à l'inactivation de la croissance microbienne. Bien entendu, la dégradation chimique et photochimique n'est pas réduite par ces processus. Il existe deux grandes classes de techniques d'inactivation des boues soit les techniques chimiques et les techniques non chimiques [65]. Les études dont l'inactivation est basée sur les techniques chimiques incluent l'utilisation d'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) [69, 70], de sels de mercure (ex.  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ ) [71, 72] et de composés chlorés (ex.  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ) [65]. Ces techniques

peuvent affecter la sorption d'un composé en altérant la matrice aqueuse ou la surface des particules solides. Par exemple, l'azoture de sodium peut réagir avec les composés d'intérêt et mener à leur transformation, particulièrement lorsque la concentration utilisée est supérieure à 100 mg  $\text{NaN}_3/\text{L}$  [73]. Ceci a été prouvé pour l'atrazine, un des composés étudiés dans ce projet [74]. L'azoture de sodium peut également influencer les processus de sorption en inactivant les cellules en procédant à leur lyse [75] et en modifiant le pH de l'eau. Par conséquent, l'inactivation chimique ne semble pas appropriée pour effectuer des études de sorption parce que la biomasse a de fortes chances d'être altérée et les résultats ne représenteraient donc pas les mécanismes de sorption réels.

Du côté des techniques non chimiques, la lyophilisation suivi d'un chauffage [76] et le remplacement de l'oxygène par un gaz inerte ( $\text{N}_2$  ou Ar) [77, 78] sont les plus rencontrées. Cependant, une étude, dont le but était de déterminer la technique d'inactivation la plus appropriée pour les boues activées, a montré que le chauffage des boues causait des dommages irréversibles sur la structure des boues [75]. L'utilisation d'un gaz inerte pour remplacer l'oxygène est la seule technique permettant de conserver les propriétés des particules inchangées. Cette méthode permet d'inhiber la dégradation aérobique. Elle présente cependant certains désavantages, notamment puisque les processus de dégradation anaérobique ne sont pas inhibés. En résumé, chacune des méthodes d'inactivation présentées montre des désavantages plus ou moins importants et c'est pourquoi il est parfois choisi de ne pas inactiver les boues. Le bilan de masse devient alors très important afin de distinguer entre une diminution de la concentration dans la phase aqueuse due à une sorption ou à une dégradation.

### **2.3.4 Méthode d'équilibres successifs**

Selon l'Organisation pour la Coopération et le Développement Économiques (OCDE), les études cinétiques de sorption/désorption peuvent être effectuées à l'aide d'une méthode d'équilibres successifs, en utilisant une méthode en parallèle ou en série [68]. Dans la méthode en parallèle au niveau de la cinétique de sorption, des échantillons de même rapport solide/solution sont préparés, en nombre égal aux intervalles de temps désirés. Les échantillons sont dopés puis agités. À chaque temps d'analyse, un échantillon

est centrifugé. Le maximum de phase aqueuse est retiré, filtré (au besoin) et analysé. Ces étapes sont répétées pour chacun des temps d'analyse. Dans la méthode en série, un seul échantillon est préparé en duplicata. Le mélange est centrifugé à des intervalles de temps définis dans le but de séparer les phases. Une petite fraction de la phase aqueuse est prélevée. L'échantillon est redispersé et l'expérience se poursuit avec le mélange original. Pour ne pas modifier significativement le rapport solide/solution, il est recommandé de ne pas prélever un volume total de fraction supérieur à 1 % du volume total de la solution.

La méthode en parallèle montre certains désavantages puisqu'elle est : 1) plus fastidieuse à réaliser d'un point de vue expérimental et 2) que les échantillons prélevés aux différents temps d'analyse sont indépendants les uns des autres ce qui peut augmenter la variabilité lorsque des matrices fortement hétérogènes sont étudiées (ex. eaux usées, boues usées, etc.). Dans la méthode en série, le suivi de la concentration dans la phase particulaire devient plus difficile à réaliser d'un point de vue technique : il est nécessaire de prélever un volume eau/solide homogène de façon à ne pas changer le ratio des deux phases et ce volume doit être suffisant pour permettre d'atteindre les limites de détection de l'analyse. En effet, pour les composés dont la sorption est modérée, une quantité importante de particules doit être extraite pour permettre leur détection. Malgré tout, la méthode en parallèle est généralement préférablement choisie car elle possède l'avantage de simplifier le traitement des données.

Du côté des cinétiques de désorption, les deux méthodes décrites précédemment peuvent être appliquées (en parallèle ou en série), soit sur une série d'échantillons ou sur un même échantillon. Pour ce faire, il est d'abord nécessaire de doper et d'agiter les échantillons jusqu'à l'atteinte de l'équilibre de sorption. Les échantillons sont ensuite centrifugés et le maximum de phase aqueuse est retiré et remplacé par un volume égal d'eau propre. Les échantillons sont de nouveau agités et les prélèvements peuvent être effectués aux intervalles déterminés. Bowman, B. (1979) a proposé une modification à ce protocole de désorption [79]. Selon l'auteur, deux sources d'erreur sont introduites : 1) il est difficile de retirer un maximum de phase aqueuse sans perdre une partie du sorbant, affectant ainsi les étapes de désorption subséquentes, et 2) un certain volume de solution, associé avec le sorbant, ne peut être retiré lors de la décantation. Il est difficile de tenir

compte de façon précise de ce volume lors du remplacement de la phase aqueuse. Ils ont alors proposé de procéder à la désorption à l'aide d'additions répétées (3x) d'un volume connu d'eau propre. L'étape de désorption implique le retrait d'un certain volume de la phase aqueuse et son remplacement par de l'eau propre. Le volume prélevé est déterminé de façon à retirer le maximum de phase aqueuse sans affecter les particules solides présentes au fond du tube. Comme la désorption est un processus plus lent que la sorption, la répétition de l'étape de rinçage permet de favoriser un maximum de désorption et donc d'évaluer le potentiel de relargage du solide étudié. C'est donc ce protocole qui a été adopté pour les expériences de désorption.

### 2.3.4 Aspects quantitatifs de la sorption et de la désorption

Les études de cinétiques de sorption et de désorption dans les eaux usées permettent de fournir des renseignements précieux sur les voies ainsi que sur les mécanismes de réaction des polluants dans ce système à deux phases. La prédiction du taux auquel ces polluants sont retirés de la phase aqueuse peut contribuer à une meilleure conception des usines de traitement des eaux dans le but d'améliorer leur performance au niveau de l'élimination du large éventail de contaminants qui s'y retrouvent. Ces taux sont obtenus de façon expérimentale et des modèles de différents ordres ont été développés afin de permettre leur calcul à partir des données brutes de sorption/désorption. Les ordres de réaction concernant la sorption sur les biomasses les plus cités dans la littérature comprennent [80] :

- 1) Le pseudo-premier ordre, basé sur la capacité du solide et donné par l'équation de Lagergren (après intégration) :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

Cette équation est la plus utilisée pour déterminer la vitesse de sorption d'un soluté dans une solution liquide [81].

- 2) Le pseudo-second ordre, donné par l'équation suivante (après intégration) [82] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (2)$$

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes de sorption basés sur la chimisorption [83].

Où  $t$  représente le temps écoulé depuis le début de la cinétique

$q_t$  et  $q_e$  représentent les concentrations sorbées au temps  $t$  et à l'équilibre respectivement

$k_1$  et  $k_2$  représentent les constantes de vitesse du processus de sorption du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, respectivement

Pour déterminer si les données brutes de sorption conviennent à l'un ou l'autre de ces modèles, il est nécessaire de porter en graphique les données obtenues à l'aide des équations précédentes. Si le modèle convient aux comportements des contaminants, le graphique devrait montrer une droite linéaire. Les droites obtenues permettent de déterminer les constantes de vitesse de sorption. Par exemple, dans le cas du pseudo-premier ordre, la mise en graphique de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps devrait donner une droite dont l'ordonnée à l'origine représente le log de la concentration sorbée lorsque l'équilibre est atteint et la pente permet de trouver la constante de vitesse ( $\frac{k_1}{2.303}$ ).

Lors du traitement des résultats obtenus dans le cadre des présents travaux, plusieurs modèles de sorption, incluant ceux mentionnés ci-dessus, ont été testés sans toutefois fournir des informations cohérentes lorsque les constantes étaient comparées entre elles. Les données n'ont semblé se prêter à aucun des modèles généralement utilisés dans les expériences de sorption. En s'attardant plus longuement aux données, il a été remarqué que dans la plupart des cas, la sorption se produit durant les cinq premières minutes de l'expérience et que la concentration des contaminants dans la phase aqueuse demeure relativement stable par la suite. Il est vrai qu'une diminution importante de la concentration dans la phase aqueuse a parfois été observée après quelques heures (> 6h), mais cette diminution semble être due à une dégradation plutôt qu'à une sorption. En

effet, il serait peu probable qu'il s'agisse d'une sorption étant donné que ce phénomène est généralement très rapide, la sorption la plus considérable se produisant durant les premières minutes de contact, et que les composés montrant ce comportement n'ont pas été retrouvés dans la phase particulaire à la fin de l'expérience. Il n'était donc pas logique de déterminer une constante de vitesse qui intègre l'ensemble de la durée de l'expérience alors que la réaction se produit principalement dans les cinq premières minutes de l'expérience. Il a plutôt été décidé de calculer une vitesse de sorption instantanée englobant uniquement les cinq premières minutes. Il est possible que la sorption soit terminée avant la mesure des concentrations des contaminants dans la phase aqueuse cinq minutes après leur ajout, mais les temps nécessaires pour effectuer les manipulations ont fait que le premier temps de mesure ne pouvait être plus rapide. Les vitesses ont été calculées selon l'équation suivante et représentent alors les vitesses minimum observées.

$$\text{Vitesse instantanée} = \frac{C_{s,5min} - C_{s,0min}}{5 \text{ min}} \quad (3)$$

Où  $C_{s,5min}$  et  $C_{s,0min}$  représentent les concentrations dans la phase particulaire et à 5 minutes et initialement, respectivement. Ces données fournissent une gamme de vitesse à laquelle les composés peuvent se sorber, selon les conditions.

Ce même genre de modèles peuvent être appliqués aux données de désorption afin de déterminer des constantes de désorption. Cependant, étant donné la nature des manipulations effectuées pour les expériences de désorption dans les présents travaux (multiples retraits d'un volume connu de phase aqueuse à des pas de temps fixes), la détermination d'une constante de désorption n'a pu être dérivée en utilisant les modèles standards de cinétique. Il a été décidé d'estimer des facteurs de rinçage, c'est-à-dire le nombre d'étapes de rinçage nécessaires pour désorber 50 et 99 % de chaque composé en tenant compte des quantités désorbées lors des trois premières étapes de rinçage grâce à l'équation suivante :

$$\% \text{ désorbé} = m \ln(V_{eau}) + b \quad (4)$$

Où  $V_{eau}$  représente le volume d'eau nécessaire pour atteindre un certain niveau de désorption et  $m$  et  $b$  représentent la pente et l'ordonnée à l'origine de la régression.

Le modèle de régression linéaire incluant un logarithme naturel a été choisi, car c'est cette régression qui montrait les meilleurs coefficients de corrélation avec les données de désorption pour l'ensemble des composés étudiés. Ces données permettent d'obtenir des informations intéressantes sur les potentiels de relargage de chaque composé. Lorsque le nombre de rinçages est élevé, le composé est relargué à petite dose sur une longue période de temps alors qu'un composé qui nécessite un petit nombre de rinçages aura tendance à se désorber rapidement de la phase particulaire pour retourner dans la phase aqueuse.

## **2.4 Techniques d'extraction, de purification et d'enrichissement des échantillons environnementaux**

La plupart des procédures utilisées pour mener à la détermination de composés organiques dans les matrices environnementales utilisent des techniques de préconcentration et de purification préalablement à l'analyse. Que l'échantillon soit composé d'eau (rivière, lac, usée, etc.) ou de particules solides (sols, sédiments, boues, etc.), les composés d'intérêt y sont pour la plupart présents à de très faibles concentrations, justifiant le besoin de procéder à une étape d'enrichissement. Bien souvent, cette étape permet également de purifier l'échantillon. Les matrices environnementales sont très complexes et chargées alors l'utilisation d'une méthode permettant simultanément l'élimination des interférences est préférée. Les prochaines sections traiteront des techniques de prétraitement des échantillons les plus utilisées soit l'extraction liquide-liquide (LLE), la microextraction sur phase solide (SPME) et l'extraction sur phase solide (SPE) [84].

Le principe de la LLE repose sur la différence de solubilité d'un analyte entre deux phases liquides non miscibles, une phase organique et une phase aqueuse. Lorsque l'analyte est mis en présence des deux solvants, il s'établit un équilibre caractérisé par le rapport des concentrations du composé entre les deux phases dans lesquelles il se répartit. La constante d'équilibre de cette réaction se nomme le coefficient de partage ( $K_d$ ). La

LLE présente cependant quelques inconvénients, notamment le besoin de grands volumes d'échantillons et de solvant ainsi que la possible formation d'émulsion.

La SPME est quant à elle une technique d'extraction effectuée à partir d'un support de silice fondue placé à l'intérieur d'une aiguille au bout d'une seringue. La silice est enrobée d'une phase stationnaire polymérique adsorbante dont l'épaisseur peut être variée. Pour procéder à l'extraction, la fibre est d'abord immergée dans la solution (extraction solide-liquide) à analyser ou dans l'espace de tête (*headspace*) de la solution (extraction solide-gaz). Après un certain temps soit le temps d'équilibration, il s'établit un équilibre de partage entre les deux phases. La fibre est rétractée dans l'aiguille et cette dernière est retirée de l'échantillon. L'échantillon doit par la suite être désorbé. Les désavantages de cette méthode résident dans le manque de reproductibilité d'une phase stationnaire à l'autre ainsi que la désorption parfois incomplète suite à une adsorption irréversible.

L'extraction sur phase solide reste néanmoins la technique la plus utilisée lors de l'analyse d'échantillons environnementaux. Ses principes et caractéristiques seront détaillés dans la section qui suit.

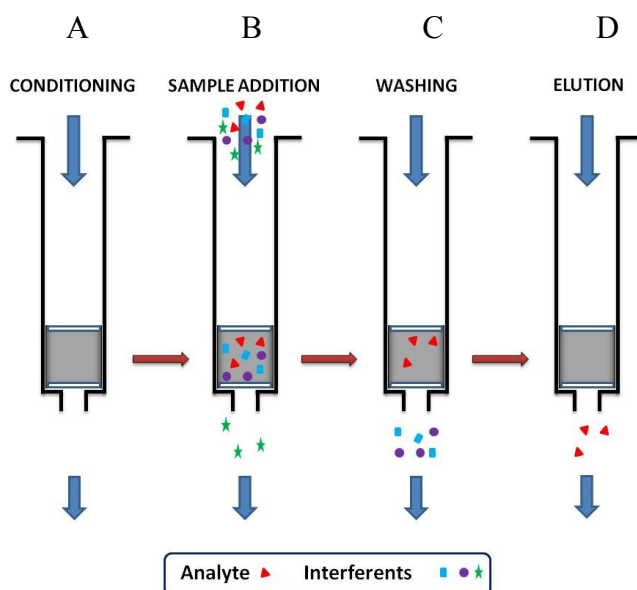
#### **2.4.1 L'extraction sur phase solide**

La SPE est une technique de choix pour l'extraction de composés dans les matrices complexes telles que les matrices environnementales. En plus de permettre d'extraire les composés d'intérêt, la SPE permet également de préconcentrer, de purifier et de conserver les échantillons. L'extraction se produit par le biais d'interactions et de transferts à partir d'une phase stationnaire solide. Ces interactions sont sélectives et peuvent suivre des mécanismes de sorption, d'échange ou de partage. Ceci permet d'améliorer de façon significative les taux de récupération par rapport à la LLE. La SPE a aussi l'avantage d'éliminer les problèmes d'émulsion souvent rencontrés lors de la LLE.

La séparation est basée sur le principe que les analytes migrent à des vitesses différentes qui dépendent de leur affinité pour la phase stationnaire. Le processus d'extraction se traduit généralement par quatre étapes distinctes (**Figure 2-1**), la première étant le conditionnement de la cartouche (A). Durant cette étape, l'utilisation d'un solvant



organique permet de mouiller et d'activer les sites de rétention à partir desquels se produisent les interactions moléculaires. Par exemple, un support hydrophobe est souvent conditionné par le méthanol puis par un solvant dont les propriétés (force ionique, pH) sont le plus près possibles du solvant dans lequel se retrouve l'échantillon à analyser. La deuxième étape est l'introduction de l'échantillon sur la cartouche à une vitesse d'écoulement modérée dans le but de maximiser l'efficacité de rétention (B). La troisième étape est celle du lavage (C). Elle est utile pour éliminer les interférents dont la rétention sur la cartouche est faible et permet du même coup d'améliorer le rendement de l'extraction. Il est nécessaire de nettoyer la cartouche à l'aide d'un solvant ayant une faible force éluante dans le but de retirer seulement les interférents et non les composés d'intérêts. À la fin du lavage, il est recommandé de sécher la cartouche pour éliminer les traces de solvant de lavage. La quatrième et dernière étape est l'élution (D). Afin d'éviter l'élution des interférents fortement retenus, il est nécessaire de choisir le solvant ayant la force éluante la plus faible possible capable d'entraîner la totalité des molécules d'intérêts. L'élution peut se faire de façon isocratique ou à l'aide d'un gradient de solvants. Une faible température d'ébullition ou une compatibilité avec la technique analytique utilisée par la suite peuvent aussi influencer le choix du solvant utilisé pour l'élution. Encore une fois, un faible débit (quelques ml/min) est préférable pour une meilleure élution



**Figure 2-1** Les étapes du processus d'extraction sur phase solide [85]

Étant donné la grande diversité de cartouches SPE disponibles sur le marché, la cartouche utilisée doit être choisie en fonction du mécanisme de rétention nécessaire pour extraire l'analyte selon ses propriétés physico-chimiques (polarité relative, groupements fonctionnels, solubilité, etc.). La cartouche choisie doit permettre d'excellents rendements d'extraction pour le composé d'intérêt sans toutefois extraire une grande partie des substances interférentes présentes dans la matrice. Dans le cas présent, les propriétés physico-chimiques très variées des composés à l'étude obligent à faire des compromis quant au choix de l'absorbant. En effet, certains composés comme la caféine sont très polaires alors que d'autres, comme les hormones, sont davantage hydrophobes et il serait donc nécessaire d'avoir des conditions de purification opposées dans le but d'optimiser au maximum leur recouvrement. Cependant, le temps de manipulation ainsi que les coûts associés seraient doublés c'est pourquoi bien souvent un compromis est fait et une seule cartouche est utilisée bien qu'un ou plusieurs composés y soient moins bien retenus. Des travaux antérieurs effectués dans le groupe du professeur Sauvé ont montré que les cartouches d'extraction sur phase solide C<sub>18</sub> étaient les plus appropriées pour permettre une rétention acceptable pour l'ensemble des composés d'intérêt [67]. D'autres types de cartouches ont également été testés (silice, échangeuse de cations en mode mixte, échangeuse de cations et d'anions, etc.) sans toutefois offrir de meilleurs rendements.

L'extraction peut être effectuée soit de façon manuelle (off-line) ou à l'aide de cartouches (colonnes) conçues pour être couplées en ligne à un système d'analyse tel que la LC (on-line). Le mode manuel est certes efficace, mais demeure très laborieux et implique de longues manipulations. L'utilisation de la SPE en ligne permet de corriger ces divers inconvénients :

- Diminution des temps de manipulation et des erreurs et pertes associées
- Diminution des volumes d'échantillons et solvants utilisés
- Meilleure reproductibilité associée à l'automatisation

La principale contrainte du mode en ligne réside dans le fait que les limites de détection obtenues sont plus élevées que celles obtenues avec le mode manuel et certaines

limitations quant aux solvants permis pour l'élution finale qui est dirigé vers le spectromètre de masse.

## **2.5 Les méthodes instrumentales d'analyse des contaminants émergents**

La détection et la quantification des contaminants émergents dans l'environnement comportent différents défis, notamment en raison des matrices complexes dans lesquelles ils se retrouvent et également de leur très faible concentration. La détection de composés organiques à des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g L}^{-1}$  et même du  $\text{ng L}^{-1}$  est relativement récente (début des années 1990) [86] et utilise des techniques analytiques telles que la chromatographie liquide et la chromatographie gazeuse (GC) auxquelles des méthodes d'extraction, de purification et de préconcentration sont combinées. La LC semble avoir pris une place importante dans la détection des contaminants émergents en permettant l'analyse de composés organiques très polaires à des concentrations pouvant aller jusqu'au  $\text{ng/L}$  et sans étape de dérivation, contrairement à la GC [87]. La LC permet également l'analyse directe des échantillons aqueux (une des principales matrices analysées dans le cadre du projet) alors que ce type de solvant peut être problématique lors d'une analyse en GC : grand volume d'expansion de la vapeur, solubilité dans plusieurs phases stationnaires, problème au niveau des détecteurs à flamme, etc. [88]. Étant donné la nature des analytes ciblés, les matrices analysées ainsi que les avantages marquées de la chromatographie liquide, particulièrement en ce qui concerne la rapidité de l'analyse, cette technique a été choisie et sera donc la seule traitée.

### **2.5.1 Analyse par LC**

La chromatographie liquide est une méthode de séparation qui repose sur la distribution à l'équilibre des composés présents dans un mélange entre deux phases, soit la phase stationnaire (liquide ou solide) et la phase mobile. La séparation peut se faire en mode normal ou en mode inverse. Dans le mode normal, la phase stationnaire est polaire

(souvent constituée de silice) et la phase mobile est moins polaire. Dans le mode inverse, la phase stationnaire est apolaire et la phase mobile est plus polaire. Généralement, la phase stationnaire apolaire est composée de silice poreuse sur laquelle des fonctions chimiques ont été greffées. Il s'agit souvent de chaînes alkyles (C18, C16, etc.) qui sont assimilables à une phase liquide, c'est pourquoi ce type de chromatographie est appelée chromatographie de partage. Pour séparer les composés étudiés, c'est le mode inverse, plus précisément à l'aide d'une colonne de type C18, qui a été privilégié pour les mêmes raisons mentionnées précédemment justifiant le choix de la cartouche SPE. Encore une fois, la caféine (polaire) est le composé qui montre le moins de rétention sur la colonne (apolaire), mais sa rétention est toutefois suffisante pour permettre au composé de sortir après le front de solvant et ainsi permettre son analyse.

Au niveau du principe de fonctionnement, les composés à séparer sont d'abord mis en solution puis sont injectés dans la colonne du système chromatographique. Les pompes débitmétriques poussent le solvant d'élution, c'est-à-dire la phase mobile, dans la colonne, entraînant du même coup les composés injectés. Les composés y sont plus ou moins retenus, dépendamment de leur affinité pour l'une ou l'autre des phases, ce qui leur confère un temps de rétention qui leur est spécifique et qui leur permet de se séparer les uns des autres. Ainsi, les composés polaires éluent rapidement car leur affinité pour la phase stationnaire hydrophobe est moindre. La phase mobile est souvent constituée d'un solvant organique (plus utilisés : méthanol ou acétonitrile) et d'un solvant aqueux (plus utilisés : eau acidifiée, tampon). Il est possible de procéder à l'élution en mode isocratique ou en utilisant un gradient de solvant afin de permettre une meilleure séparation. Dans notre cas où la phase stationnaire est apolaire, le gradient de solvant implique une diminution graduelle de la polarité de la phase mobile en augmentant la teneur en solvant organique. Cela permet d'augmenter l'affinité pour la phase mobile des composés dissous dans la phase stationnaire et permet l'élution des composés de moins en moins polaires. Les gradients de solvants utilisés sont présentés dans le tableau S1 du chapitre 3. À la sortie de la colonne, la présence d'un détecteur permet l'identification ainsi que la quantification des composés séparés.

## 2.6 La spectrométrie de masse (MS)

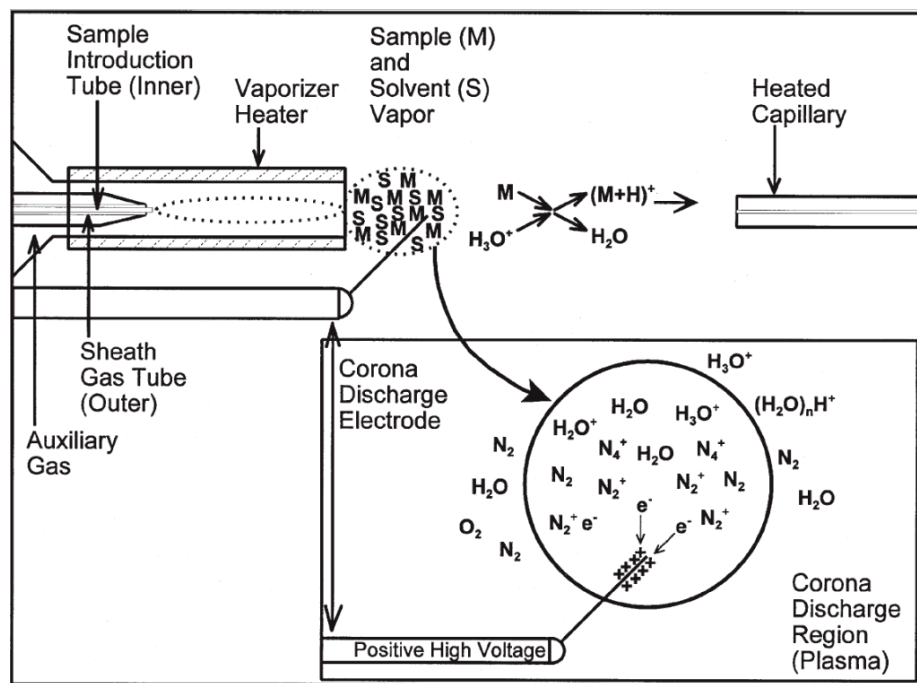
La spectrométrie de masse est un mode de détection et de quantification très populaire dans les analyses de composés à l'état de traces dû à sa grande sensibilité et sélectivité. Le principe de cette technique repose sur la séparation des ions formés selon leur différent ratio masse sur charge ( $m/z$ ) qui permet une détection qualitative et quantitative selon l'abondance des ions. Pour être détectés, les composés sont d'abord ionisés lors de leur introduction dans la source d'ionisation. Les ions formés parcourent un ou plusieurs analyseurs qui permettent leur séparation selon leur rapport  $m/z$ . Finalement, la présence d'un détecteur permet de compter et d'amplifier le signal obtenu qui est par la suite enregistré à l'aide d'un système d'acquisition.

### 2.6.1 Les sources d'ionisation

Les deux sources d'ionisation les plus utilisées en LC/MS(MS) sont l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et l'ionisation par électrobulbation (ESI) puisqu'elles offrent l'avantage d'être relativement douces (formation d'ions moléculaires intacts). Le choix de la technique utilisée est influencé notamment par les propriétés des molécules étudiées telles que leur polarité et leur masse moléculaire. L'ESI est préférée pour les composés de polarité élevée ou moyenne et de haut poids moléculaire alors que l'APCI est plus efficace pour les composés de polarité moyenne à faible et de poids moléculaire moindre. Les deux techniques peuvent être utilisées en mode positif ou en mode négatif menant à la formation respective d'ions positivement ou négativement chargés. L'ionisation en ESI se produit en solution et permet ainsi l'analyse de composés ioniques et thermolabiles. Il est également possible d'étudier des molécules de haute masse moléculaire grâce à la formation d'ions intacts multiples chargés. L'ionisation en APCI se fait quant à elle en phase gazeuse et produit plus de fragmentations qui permettent d'obtenir de l'information sur la structure des molécules [89]. Les études préliminaires effectuées dans le cadre du présent projet ont montré que les composés étudiés montraient un meilleur signal lorsque la source utilisée était l'APCI en mode positif étant donné l'affinité protonique des composés, leur faible polarité et leur faible

poids moléculaire. Pour cette raison, cette technique d'ionisation sera expliquée plus en détail.

Lors de l'ionisation par APCI, les analytes sortant de la colonne chromatographique sont introduits dans un nébuliseur et une cellule de quartz chauffée dans le but de favoriser la désolvatation des analytes (voir **Figure 2-2**). Un flux de gaz continu, souvent l'azote, est aussi utilisé pour aider à l'évaporation du solvant. Une tension de l'ordre de 3 à 5 kV est appliquée à une aiguille (l'aiguille corona) qui, dépendamment de la polarité du potentiel appliqué (positif ou négatif), pourra émettre ou capturer des électrons. Ces électrons enclenchent une série de réactions chimiques avec les molécules de gaz présentes. Par exemple, les électrons libres contenus dans le plasma entrent en collision avec les espèces majoritaires de l'air ambiant soit  $N_2$  et  $O_2$ , formant des ions réactifs primaires radicalaires tels que  $N_2^{+}$  et  $O_2^{+}$ . Ces radicaux peuvent réagir avec l'eau contenue dans l'air et/ou avec les molécules de solvant et génèrent des ions réactifs. L'ionisation de l'analyte est ensuite produite lors de la réaction de l'analyte avec les ions réactifs. Le **Tableau 2-1** résume les différents mécanismes d'ionisation en fonction de la polarité utilisée.



**Figure 2-2** Schéma du processus d'ionisation par APCI en mode positif [90]

**Tableau 2-2-1** Mécanisme d'ionisation en APCI

APCI (+)		APCI (-)	
Réaction	Mécanisme	Réaction	Mécanisme
Transfert de proton	$M + [B+H]^+ \rightarrow [M+H]^+ + B$	Transfert de proton	$[M] + B \rightarrow [M-H]^- + [BH]^+$
Addition électrophilique	$M + X^+ \rightarrow [M+X]^+$	Capture électronique associative	$M + e^- \rightarrow M^*$
Échange de charge	$M + B^{+*} \rightarrow M^{+*} + X$	Capture électronique dissociative	$M + e^- \rightarrow [M-A]^- + A^*$

M : analyte B : ion réactif X : électrophile e<sup>-</sup> : électron A : halogène

Aussi, contrairement à l'ESI, l'APCI a l'avantage d'être moins sensible aux effets de matrice qui proviennent de la coélution de composés présents [91]. Ceux-ci affectent l'efficacité d'ionisation des analytes d'intérêts par suppression ou enrichissement des signaux obtenus et peuvent mener à de faux résultats. L'utilisation de standards internes est une méthode qui s'est montrée efficace pour compenser ce problème. Pour ce faire, l'analyte et le standard interne doivent posséder des caractéristiques similaires et des temps de rétention identiques (ou presque) de façon à ce que les deux composés soient affectés de la même façon par la coélution de la matrice. En ce sens, les composés marqués isotopiquement sont souvent utilisés [92]. Étant donné la disponibilité limitée et le prix dispendieux des composés marqués, les analogues structuraux peuvent être utilisés comme alternative pour l'étalon interne.

### 2.6.2 Les analyseurs

Différents analyseurs sont utilisés en spectrométrie de masse. Leur rôle demeure toutefois identique c'est-à-dire de permettre la séparation des ions en fonction de leur différent rapport m/z. Les différents analyseurs ainsi qu'une brève description de leur principe de séparation sont énumérés dans le **Tableau 2-2**. Les analyseurs les plus couramment utilisés pour les analyses environnementales sont le quadripôle, le temps d'envol et la trappe ionique [93]. Les analyseurs peuvent être utilisés en tandem (un à la suite de l'autre). Cela permet entre autres d'augmenter la sensibilité, la sélectivité et la résolution et mener à la formation de spectres d'ions fragments (MS/MS) qui sont utiles

pour l'élucidation de structure et la confirmation de molécules. Le triple quadripôle (QqQ) est souvent utilisé lors des couplages MS/MS puisqu'il donne accès à une grande variété de modes de balayage et c'est cet analyseur qui a été sélectionné dans le cadre des présents travaux. Brièvement, le premier et dernier quadripôle agissent en tant que filtre de masses alors que le second quadripôle agit en tant que cellule de collisions dans laquelle les ions de différentes masses seront exposés à des molécules d'argon qui permettront leurs fragmentations. Un des principaux avantages de l'utilisation du triple quadripôle est qu'il permet d'être beaucoup plus sélectif qu'un simple quadripôle, permettant ainsi de diminuer la possibilité d'obtenir des faux positifs. Il permet également une bonne transmission des ions et possède une gamme dynamique élevée.

**Tableau 2-2-2** Les analyseurs et leur principe de séparation [94]

<b>Analyseur</b>	<b>Principe de séparation</b>
Secteur électrostatique (E)	Séparation selon l'énergie cinétique des ions
Secteur magnétique (B)	Séparation selon la quantité de mouvement dans un champ magnétique
Temps de vol (TOF)	Séparation selon le temps de vol
Quadripôle linéaire (Q)	Séparation selon la stabilité des trajectoires
Trappe ionique quadripolaire linéaire (LIT)	Séparation et accumulation dans un champ linéaire de radiofréquence quadripolaire
Trappe ionique quadripolaire (QIT)	Séparation selon la trajectoire stable dans un champ quadripolaire tridimensionnel de radiofréquence
Orbitrap	Séparation selon la trajectoire stable dans un champ
Résonance ionique cyclotronique (ICR)	Séparation selon la fréquence cyclotronique dans un champ magnétique



### **Chapitre 3. Étude de la sorption et de la désorption de neuf contaminants émergents de polarité variée dans les boues usées**

**Avant-propos :** L'article suivant décrit les différents comportements de sorption et de désorption qui ont été observés pour chaque composé étudié dans trois boues différentes. La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse a été utilisée pour la quantification des analytes dans les deux phases, la phase solide et la phase liquide.

La majeure partie de la recherche de la littérature pertinente, les manipulations en laboratoire, l'analyse et l'interprétation des résultats ont été effectuées par l'auteur de ce mémoire. Les coauteurs ont agi à titre de conseillers technique et/ou scientifique, notamment pour la rédaction et la correction de cet article.

Certains propos présentés dans les chapitres précédents sont répétés dans l'article à des fins de reproductions intégrales. Les références spécifiquement reliées à cet article ont été intégrées avec les références du mémoire à la toute fin.

## **Sorption and desorption of nine emerging contaminants of varying polarity in wastewater sludge**

Marie-France Morissette<sup>1</sup>, Sung Vo Duy<sup>1</sup>, Hans Peter H. Arp<sup>2</sup>, Sébastien Sauvé<sup>1</sup> \*

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montreal, QC, Canada H3C 3J7

<sup>2</sup> Norwegian Geotechnical Institute (NGI), P.O. Box 3930 Ullevål Stadion, N-0806 Oslo, Norway

### 3.1 Abstract

Sewage sludge sorption and desorption measurements were conducted for nine emerging contaminants of varying compound classes and polarities. The compounds were caffeine, sulfamethoxazole, carbamazepine, atrazine, estradiol, ethinylestradiol, diclofenac, and, for the first time in such a study, desethylatrazine and norethindrone. Two types of sorption behavior were observed. Compounds with a log octanol-water partition coefficient,  $\log K_{ow}$ , below 3 showed little or no sorption over 48 hours of shaking, while compounds with  $\log K_{ow}$  over 3 showed 30 to 90% sorption within the first few minutes, followed by a more gradual increase in sorption during the next hours. After 6 hours of shaking, biotransformation was evident for some compounds. At the pH range considered (5.7 – 6.7), diclofenac ( $pK_a = 4.0$ ,  $\log K_{ow} = 4.5$ ) was the only compound in which pH dependant sorption could be quantified. Sewage sludge log solid-water distribution coefficients,  $\log K_D$ , ranged from 0.2 to 2.9, and, as expected, increased with increasing  $\log K_{ow}$  and increasing organic carbon (OC) content of the sewage sludge. A sewage sludge precipitated with alum had a lower OC content, and corresponding lower  $K_D$  values, compared to two alum-free sludges. Desorption was studied by replacing the supernatant water with clean tap water, and observing changes in the aqueous concentration over time, to simulate what happens when the sludge is introduced into clean water. With each water replacement,  $\log K_d$  values tended to either remain similar or increase independent of  $\log K_{ow}$ , indicating a linear sorption isotherm, or in some cases a Freundlich-type isotherm, as the contaminants became depleted. After the first rinsing, many contaminants appeared to restore partitioning equilibrium within 24 hours. But after the second rinsing, desorption from the sludges was on-going after 24 hours. A literature review of reported  $K_D$  values compared well with the alum-free sludge data. Sewage sludge  $K_D$  values across the literature, including our study, were found to be more consistent with increasing  $K_{ow}$ .

### Keywords

Biosolids, Suspended particulates, Solid-liquid partitioning, Kinetics, Flocculation

## 3.2 Introduction

Emerging contaminants (ECs) are substances whose presence in the environment is poorly understood but are of increasing interest because of potential ecological or human health risks [1-4, 95]. ECs can come from any chemical compound class, including pharmaceuticals, personal care products, pesticides, surfactants and flame retardants [96, 97]. Thus, confronting ECs provides analytical, conceptual and management challenges. Urban areas are primary emitters of ECs, and municipal wastewater treatment plants (WWTPs) are not designed for removing such a broad array of contaminants [5]. WWTPs can therefore release several ECs into recipient aquatic environments, or alternatively into soil environments when sewage sludges from WWTPs are used in land applications [98].

As management strategies for ECs in WWTPs must consider sewage sludges with diverse sorption properties and ECs with diverse physical-chemical properties, we obtained three different sludges to study the sorption and desorption behavior of nine diverse ECs: caffeine (stimulant), sulfamethoxazole (antibiotic), atrazine (pesticide), desethylatrazine (degradation product of atrazine), carbamazepine (antiepileptic), estradiol, ethinylestradiol, norethindrone (hormones) and diclofenac (anti-inflammatory). Many of these ECs have been reported in WWTP sludges. For instance, the estrogenic hormones estradiol and ethinylestradiol were determined at concentrations varying from 1-5 ng/g [9], carbamazepine and diclofenac at up to 35 ng/g [8], caffeine near 60 ng/g [10] and sulfamethoxazole at 68 ng/g [99]. Despite their presence in WWTPs, the sorption and desorption behavior of many of these compounds is poorly understood, particularly for desethylatrazine and norethindrone which are included in such a study here for the first time. The aim of this work is to better understand the behaviour of diverse ECs within wastewater treatment systems, in order to inform future management strategies and construct potential mitigation options.

### 3.3 Material and methods

#### 3.3.1 Chemicals

All selected compound standards (**Table 3-1**) (purity  $\geq 97\%$ ) were obtained from Sigma-Aldrich Canada (Oakville, ON, Canada). Mass-labeled internal standards [ $^{13}\text{C}_3$ ]-atrazine, [ $^{13}\text{C}_2$ ]-ethinylestradiol, carbamazepine- $\text{d}_{10}$ , [ $^{13}\text{C}_3$ ]-caffeine and [ $^{13}\text{C}_6$ ]-sulfamethoxazole were supplied from Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Andover, MA). Diclofenac- $\text{d}_4$  was obtained from C/D/N Isotopes (Pointe-Claire, Qc, Canada). All solvents (trace analysis grade) were purchased from Fisher Scientific (Whitby, ON, Canada). Individual standard stock solutions ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) and the internal standard working solution (at a concentration of  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ) were prepared in methanol. A mixture of all individual standards at  $2 \text{ mg L}^{-1}$  was prepared in methanol. All solutions were stored at  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  in amber glass bottles and kept for a maximum of 6 months.

**Table 3-3-1.** Target compounds and characteristics

Compound	Abbreviation	MW ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Log $K_{ow}$ <sup>a</sup>	pK <sub>a</sub>
Atrazine	ATZ	215.69	2.61	3.2 <sup>b</sup>
Desethylatrazine	DEA	187.63	1.51	1.4 <sup>c</sup>
Estradiol	E2	272.39	4.01	10.33 <sup>b</sup>
Ethinylestradiol	EE2	296.41	3.67	10.33 <sup>b</sup>
Norethindrone	NOR	298.43	2.97	10.4 <sup>c</sup>
Carbamazepine	CBZ	236.28	2.45	15.96 <sup>b</sup>
Caffeine	CAF	194.19	-0.07	-0.92 <sup>b</sup>
Sulfamethoxazole	SMX	253.28	0.89	6.16 <sup>b</sup>
Diclofenac	DCF	296.16	4.51	4.00 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>US EPA, EPI Suite v4.11 [100]

<sup>b</sup>Chemaxon data cited in [65]

<sup>c</sup>Boisvert et al. [101]

#### 3.3.2 Sludge source

Wastewater sludge was obtained from two Canadian municipal wastewater treatment plants, here labelled WWTP-A and WWTP-B. The WWTP-A samples were collected from the primary clarifier sludge tank. Two WWTP-B samples were collected in a primary sedimentation tank, fed with raw wastewater, after grit removal. One of the

WWTP-B samples contained alum, which was added as a coagulating agent, the other was alum-free (as was WWTP-A). The sludge characteristics are presented in **Table 3-2**. The pH of the sludges was determined for the filtered aqueous phase for each sorption experiment described below and averaged. The organic content was determined gravimetrically in duplicate by combustion (550 °C, 1h).

**Table 3-3-2.** Characteristics of sludge collected as a slurry (Mean  $\pm$  SD)

Source	pH	Total suspended solids (TSS) ( $\text{g}_{\text{sludge}}/\text{L}$ )	Organic content of particles (foc) (%)	Organic content relative to TSS ( $\text{g}_{\text{sludge}}/\text{L}$ )
WWTP-A	5.7 $\pm$ 0.3	36.0 $\pm$ 2.6	66 $\pm$ 1	23.8
WWTP-B	5.6 $\pm$ 0.1	19.3 $\pm$ 2.7	73 $\pm$ 2	14.1
WWTP-B-Alum	6.7 $\pm$ 0.2	8.9 $\pm$ 0.8	81 $\pm$ 3	7.2

### 3.3.3 Sorption/desorption kinetics experiment

*Sorption Experiment.* Following the recommendations by the Organisation for Economic Co-operation and Development to quantify sorption (as elaborated in the Supporting Information (SI)) [68], duplicate batches with 10 mL of well mixed sludge solution in 15-mL conical polypropylene centrifuge tubes were spiked (100  $\mu\text{L}$ ) with mixed standard solution to reach a concentration of 20  $\mu\text{g}/\text{L}$  and shaken on an orbital agitator for 48h. A comparison of different material for artefacts due to sorption or desorption of the analyte ECs has reported minimal impacts from using polypropylene tubes [67]. This was validated here by use of control vials. For this, a sludge sample was centrifuged (at 220 g) and the supernatant was removed, filtered, placed in a control vial and spiked at the same concentration as the samples (described below). The control vials were placed on the orbital shaker for 48 h and then filtered and analysed as other samples. The spiking level was selected based on preliminary experiments, considering the

quantification limits of the method (SI-Table S3) and the need to be substantially larger than the initial sludge concentration of some compounds (initial concentrations determined before the experiment were 50 to 200 ng g<sup>-1</sup> for most compounds but 500 to 2000 ng g<sup>-1</sup> for caffeine). Experiments were conducted at ambient temperature ( $\approx 22$  °C). At specified time intervals after placement on the orbital shaker, the aqueous concentrations in the batch system was quantified by removing an entire sample (in duplicate) which was then filtered, and analysed (as described below). The time intervals chosen were 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 6 h, 24 h and 48 h. After 48 hours, the solid phase was then isolated for quantification by centrifuging at 220 g for 20 min, freezing at -20 °C and then freeze-drying.

Aqueous samples were filtered using a 0.3  $\mu\text{m}$  pore size glass fiber filter (Sterlitech Corporation, Kent, WA) to remove any residual particulate material. This filter was selected as appropriate, showing minimum loss of the selected analytes due to sorption on filters [67]. Filtered water samples were then diluted with MilliQ water (50 %) in order not to saturate the column and/or the detector. The samples were then acidified with formic acid (25  $\mu\text{l}$  for 5 mL of aqueous phase, purity > 95%) and stored at 4 °C to avoid microbial growth until liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization coupled to tandem mass spectrometry (HPLC-APCI-MS/MS) analysis (as described below).

For analysis of dry sludge samples, sludges were extracted following an ultrasonication procedure [67]. Briefly, the sludges were extracted by sonication-assisted solvent extraction with a mixture of methanol and acetone 3:1 and evaporated to dryness. The extracts were reconstituted to 4 mL with acidified water (0.1 % formic acid) containing 5 % of MeOH. The internal standards were added to a final concentration of 5  $\mu\text{g/L}$ . Extracts were sonicated to promote dissolution for 10 min at 30 °C, centrifuged for 10 min at 220 g and , filtered as the aqueous samples, and analyzed by HPLC-APCI-MS/MS (see below).

Preliminary results showed that the sorption of spiked compounds was almost instantaneous for those with a high  $\log K_{ow}$ . It was therefore of interest to measure the sludge concentration 5 minutes after spiking. For this, after spiking and shaking for 5

min, samples were placed in the centrifuge at 220 g for 1 min to partially separate the aqueous and sludge phases. The supernatant was then quickly filtered. The aqueous phases were then analysed.

Mass balance was performed at the end of the experiment (48 hours) by measuring the concentration of the target ECs in both the aqueous phase and the sludge and comparing it to the spiked and initial amount (i.e.  $\text{Mass Balance (\%)} = 100 \times (\text{Mass in water} + \text{Mass in sediment}) / (\text{Spiked Mass} + \text{Initial Mass in water} + \text{Initial Mass in sediment})$ ). Note the 1 min centrifugation samples, however, were not considered appropriate for mass-balance calculations, due to the loss of particles from the samples during filtration.

*Desorption studies.* Desorption studies of spiked sludges were carried out for all the 9 target contaminants. First, the sludges were spiked as in the sorption study, allowed to shake for 48 hours, centrifuged (20 min, 220 g), then 7 to 8 mL of supernatant was removed (depending on the maximum to prevent particles from being removed) and were replaced by a similar volume of clean tap water. The liquid/solid (L/S) ratio ranged from 0.02 to 0.04 L/g<sub>dry sludge</sub>, depending on the sludge source. The sludge samples were dispersed by agitation and the suspensions were shaken on an orbital agitator for 24h. The rinsing step was repeated three times for each sample to promote desorption. The supernatant was used to determine the concentration of the contaminants in the solution after each rinsing step. In the first step, entire samples (prepared as extra replicates) were centrifuged in duplicate after 1 and 6 h to monitor the evolution of their concentration in the solution. Mass balance was performed at the end of the experiment by measuring their concentration in both the aqueous phase and the solids as above.

### 3.3.4 Instrumental conditions

The quantification system consists of an HTC thermopal autosampler (CTC analytics AG, Zwingen, Switzerland) with a 1-mL loop, a dual switching-column array and a liquid chromatography tandem mass spectrometry system. A quaternary pump Accela 600 (Thermo Finnigan, San Jose, CA) was used for sample loading onto an on-



line Hypersil Gold C<sub>18</sub> column (20 mm x 2.1 mm, 12 µm particle size). The column switching system was made of a six-port and a ten-port valves (VICI® Valco Instruments Co. Inc., Houston, TX) described elsewhere [102]. Elution was achieved using a quaternary pump Accela 1200 (Thermo Finnigan, San Jose, CA) and the chromatographic separation was performed with a Hypersil Gold column (100 mm X 2.1 mm, 1.9 µm particle size) kept at 55 °C in a thermostated column compartment. Gradient elution conditions are shown in **Table S1** in the SI. The analytical column was preceded by a guard column (2 X 2mm, 5mm) of the same packing material. A TSQ Quantum Ultra AM triple quadrupole mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA) with an atmospheric pressure chemical ionisation (APCI) source was used for detection and quantification.

The mass spectrometer (MS) was operated in selected reaction monitoring mode and the ionization was achieved in positive mode. The initial compound-dependent parameters for MS and MS/MS optimization conditions are presented in **Table S2**. The source-dependent parameters were as follows: discharge current (5 µA), vaporizer temperature (490 °C), sheath gas pressure (50 arbitrary units), auxiliary gas pressure (15 arbitrary units), ion sweep gas pressure (0 arbitrary units) and capillary temperature (350 °C). Scan time was adjusted to 0.007 s. The first and third quadrupole were operated at 0.7 Da FWHM and the collision gas pressure was set at 1.5 mTorr. The identification of target analytes was done by using two selected reaction monitoring transitions (SRM) with their relative intensities. Quantification used the most abundant product ion and confirmation used the second most abundant ion.

### 3.3.5 Method validation

Method performance was evaluated using filtered tap water as a reference media. The limits of detection (LOD), limits of quantification (LOQ), linearity and precision were determined using a six to ten point calibration curve, analyzed in duplicate, in tap water and in wastewater. The correlation coefficients ( $r^2$ ) were deemed satisfactory, ranging from 0.9983 to 1.0000 in tap water and from 0.9979 to 0.9998 in wastewater. The LOD and LOQ were determined with the measurement of signal to noise (S/N) ratio. The

S/N ratios used were respectively 3 and 10. LODs ranged from 0.5 to 20 ng/L in tap water and from 15 to 115 ng/L in wastewater, as summarized in **Table S3**. The repeatability (intra-day, n=5) and reproducibility (inter-day, n=3) of the method varied from 2 to 15% (see **Table S4**). Since wastewater is a complex matrix, matrix effects (i.e. ion suppression/enhancement) is generally observed, explaining the variation in the different validation parameters [103].

The extraction recoveries of the solid particles were performed at two concentration levels (50 and 200 ng/g) on a composite of the three sludge samples used in this study. As caffeine was naturally present in the sludge at high levels (> 400 ng/g), it was decided to adjust the spiked amount of caffeine to 500 ng/g for the first level and to 2000 ng/g for the second level to make sure that the addition was significant compared to the initial concentration. The recoveries were in the range 60-103 % (**Table S5**), which is consistent with those obtained earlier [67].

## 3.4 Results and discussion

### 3.4.1 Mass balance

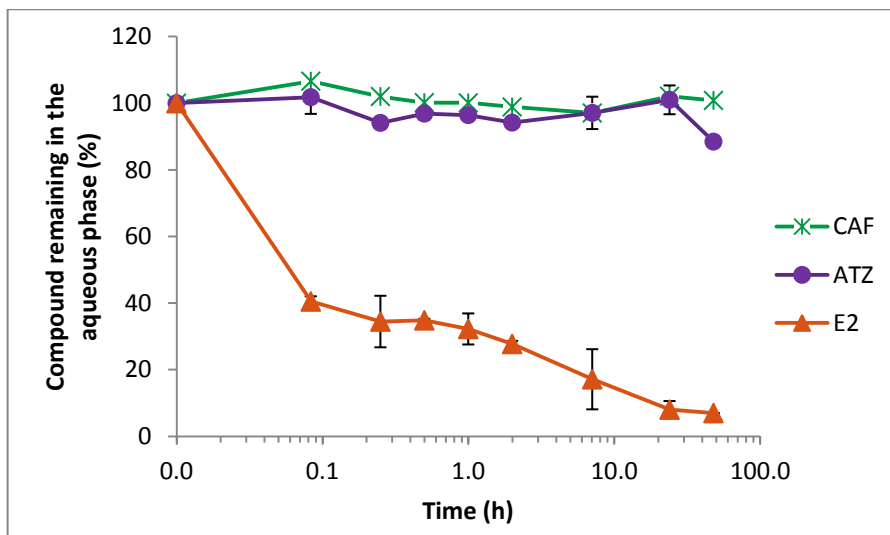
Mass balance was determined at the end of each sorption and desorption experiment (**Table S6**). Results vary from 7 to 25 % for estradiol (E2), norethindrone (NOR) and sulfamethoxazole (SMX) and from 44 to 103 % for ethinylestradiol (EE2), atrazine (ATZ), desethylatrazine (DEA), carbamazepine (CBZ), caffeine (CAF) and diclofenac (DCF) with an overall average of 60 % for the sorption process and an overall average of 68 % for the desorption process. This lack of complete recovery is likely due to microbial transformation. Previous studies have reported that biotransformation in a WWTP can account for more aqueous phase losses than sorption to sewage sludge for certain antibiotics, pharmaceuticals and musks [104-106]. The compounds in this study with the lowest mass balance are the hormones and sulfamethoxazole. This is not unexpected given their known instability towards microbial transformation. As an example, Aboulfadl et al. (2010) found estrogen and progesterone losses can vary from 63 to 72 % in surface water after 10 days of storage in amber vial kept at 4 °C [107].

### 3.4.2 Sorption behavior and compound $K_{ow}$

The decrease in the aqueous concentration ( $C_w$ ) with time after spiking is presented in **Figures 3-1, 3-2** and in **Figures S1-S6** in the SI, with raw data in **Table S7**. The decrease of  $C_w$  over time (when observed) is due to both sorption and biotransformation, with biotransformation being particularly influential for E2, NOR and SMX, which exhibited low mass balance after 48 hours. **Figure 3-1** presents trends for CAF, ATZ and E2 using the WWTP-B sludge, as representative of compounds with different  $\log K_{ow}$  (low: CAF -0.07, intermediate: ATZ 2.61, high: E2 4.01). Compounds with higher  $\log K_{ow}$  are generally assumed to sorb onto organic matter with greater affinity than those with low  $K_{ow}$  [108-110]. Here, the compounds with high  $\log K_{ow}$  ( $\geq 3$ ), DCF together with the three hormones (E2, EE2 and NOR) exhibited rapid decreases in  $C_w$  followed by slow decreases in  $C_w$  (**Figures 3-1, 3-2c, S4-6**), with 30 to 90% of the initial added  $C_w$  removed from water during the first five minutes, and then at a slower

rate afterwards. According to Gao et al. (1998), the initial decrease would be a surface sorption phenomenon followed by a slow migration of the compounds in the organic matrix [6]. However, here, this slow decrease is additionally influenced by biotransformation.

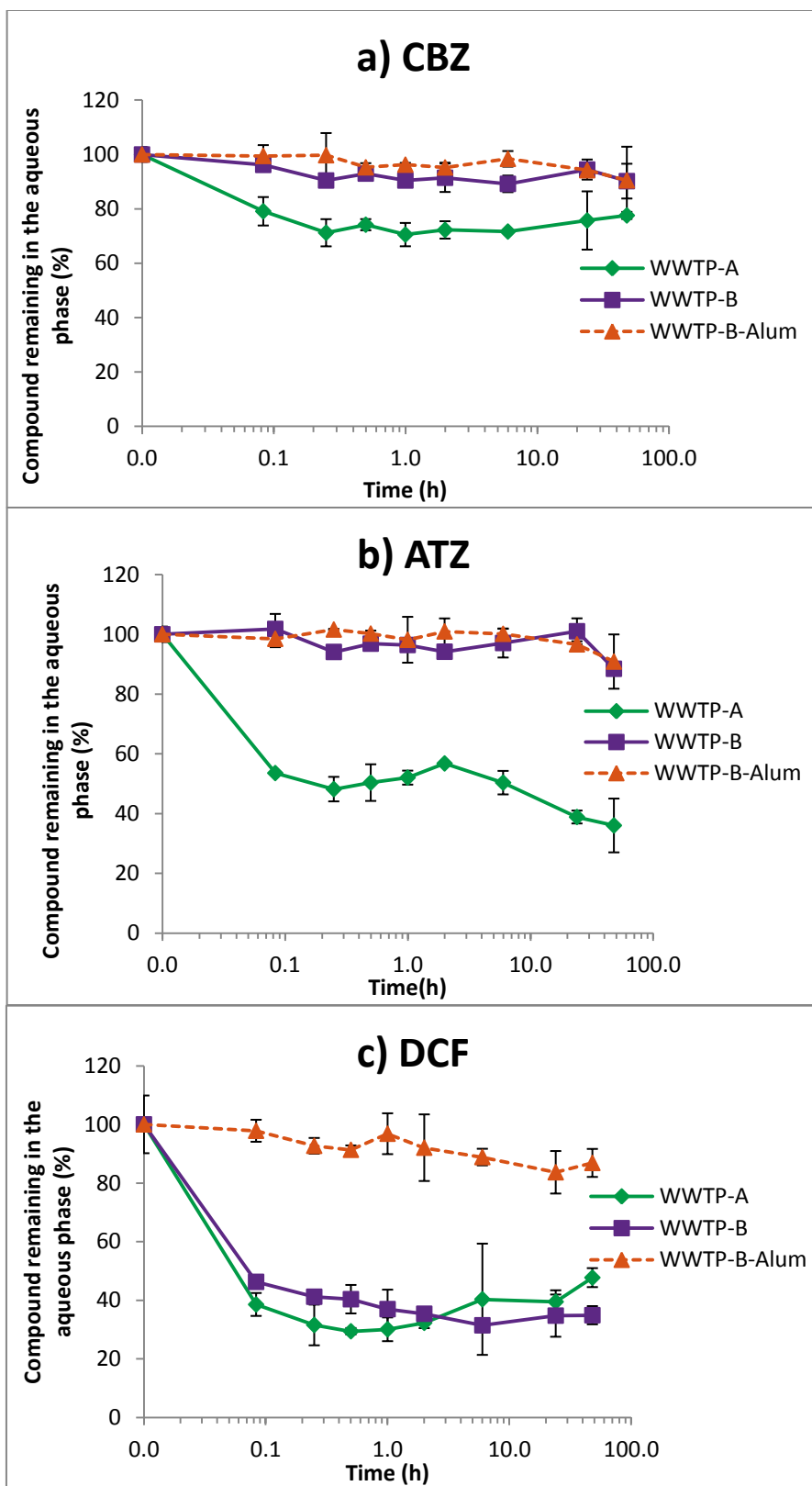
Regarding the compounds with lower  $\log K_{ow}$  (<3, i.e. CAF, SMX, DEA, ATZ and CBZ) negligible to minor decreases in  $C_w$  occur in the first 6 hours; however, after 6 hours substantial decreases are observed for SMX in all three sludges and DEA in one sludge. The decrease after 6 hours of shaking observed for these systems is most likely due to biotransformation and not sorption, based on there being low mass balances in these systems, low sorption being expected (low  $K_{OW}$ ), no instantaneous sorption being observed, and the time lag before the  $C_w$  decreases fits with the sequence of incubation time occurring before biotransformation becomes noticeable. Studies conducted by Xu et al. (2011) have shown that SMX would have a half-life of 16.9 days in water and 14.2 days in sediments in a water-sediment system kept at 25 °C coming from a natural river [111].



**Figure 3-1.** Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for caffeine, atrazine and estradiol in the WTP-B sludge

### 3.4.3 Sorption behavior and OC content

Sorption to soils and sediments generally increases with increasing OC [110]. As presented in **Table 3-2**, samples coming from WWTP-A are the richest in OC per volume of wet sludge (24 g<sub>OC</sub>/L<sub>sludge</sub>), followed by WWTP-B (14 g<sub>OC</sub>/L<sub>sludge</sub>) and WWTP-B-Alum (7 g<sub>OC</sub>/L<sub>sludge</sub>). Based on this, it is expected that the strongest sorption occurs for the WWTP-A sludge. Looking at example data for CBZ, ATZ and DCF in **Figure 3-2**, this does appear to be the case. For CBZ and ATZ, which have an intermediate log K<sub>ow</sub> (CBZ: 2.45, ATZ: 2.61), no significant sorption occurred in the two WWTP-B samples, but did for the WWTP-A samples of CBZ (around 20 % at 30 minutes) and ATZ (around 50 % at 30 minutes). DCF (**Figure 3-2c**, log K<sub>OW</sub> = 4.5) did not sorb substantially to WWTP-B-Alum (though this is also influenced by pH, see the next section). Similarly, in **Figures S4-S6**, the WWTP-B-Alum sludge shows the lowest sorption for the three hormones, and WWTP-A the highest.



**Figure 3-2.** Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for a) carbamazepine b) atrazine and c) diclofenac in the three different sludge samples.

### 3.4.4 Changes induced by pH differences

Water pH can influence the surface charge of the sludges and the ionization of many ECs. From **Table 3-2**, the aqueous phase pH of WWTP-B-Alum is one unit higher (pH 6.7) than the two other sludge samples (pH 5.7, pH 5.6). Coagulation with alum is optimal when the pH is between 5.8 - 6.5 [112], thus WWTP-B-Alum pH was likely adjusted to 6.7 in the WWTP. Of the selected ECs, only SMX and DCF exhibit acid-dissociating constants, pKa, in the range of the sludges (**Table 3-1**, SMX pKa = 6.16, DCF pKa = 4.00). The effect of the pH on the sorption of acidic analytes can be estimated using the pH-dependent octanol-water distribution coefficient ( $\log D_{ow}$ ) [65] :

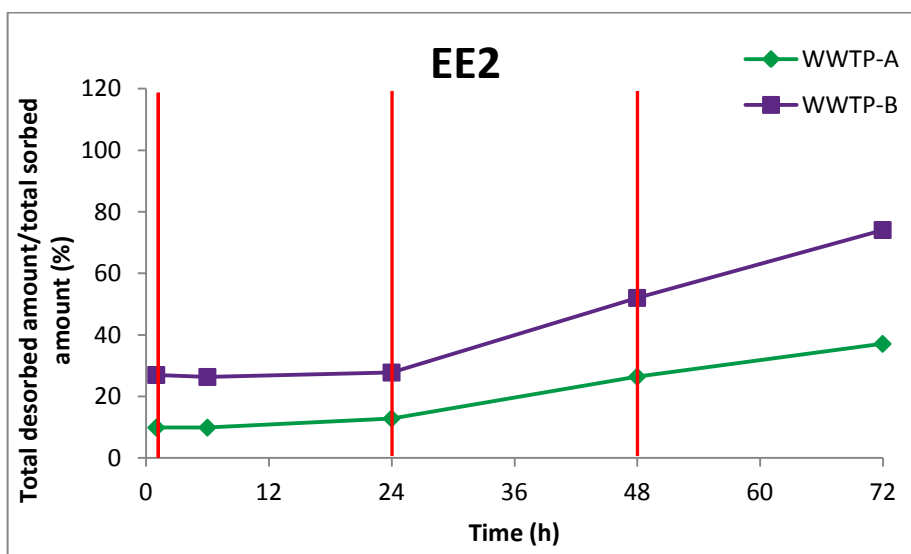
$$\log D_{ow} = \log K_{ow} + \log \frac{1}{1+10^{pH-pK_a}} \quad (5)$$

For SMX,  $\log D_{ow}$  would change from 0.8 to 0.2 when increasing the pH from 5.7 to 6.7, implying that the negligible sorption occurring for the WWTP-A and WWTP-B sludges would be even less for the WWTP-B-Alum sludge, which agrees with the measured data (**Figure S2**). For DCF the  $\log D_{ow}$  is 2.8 at pH 5.7 and 1.8 at pH 6.7. Thus, in the WWTP-B-Alum sludge treatment, DCF is expected to sorb less than the WWTP-A and WWTP-B sludges, which agrees with observations (**Figure 3-2c**).

### 3.4.5 Desorption experiments

The results from the desorption studies are presented for EE2 in **Figure 3-3**, with similar graphs for other compounds in the SI (**Figures S7-S14**). In these Figures, the x-axis represents time, and the vertical lines crossing the x-axis indicate times when the supernatant water was removed and replaced with clean tap water. The y-axis presents the percentage of contaminant that appears in the aqueous phase cumulatively compared to the initial sorbed amount; thus, 100% represents complete desorption in the absence of mass loss due to biotransformation. Correspondingly, compounds with low mass balance due to biotransformation (e.g. SMX, E2, NOR) will not reach 100% on the y-axis. As evident in these figures, compounds that did not substantially sorb, CAF, DEA, CBZ and

ATZ, desorbed easily, reaching 80 – 100 % desorption as a result of the treatment. SMX also appeared to desorb readily, though only 20-40 % mass was recovered due to biotransformation. For compounds that exhibited relatively higher sorption and also more rapid biotransformation rates, 50-70 % could be recovered after desorption and biotransformation for E2, EE2 and DCF, whereas for NOR only 0 – 30% could be recovered. The amount of contaminant removed per rinsing step is presented in the SI (**Table S8**). The released concentration tends to decrease in each dilution step, as less compound became available for desorption. For some compounds (DEA, CBZ, ATZ, E2, NOR), a minor re-sorption is often seen over the first 24 h period, as evident on **Figures S7-14** with a downward slope at this interval, indicating equilibrium is being restored. In the subsequent water replacements, these low sorbing compounds continue to desorb after 24 hours, indicating it takes longer reach partitioning equilibrium per dilution step.



**Figure 3-3.** Desorption of ethinylestradiol in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines).

### 3.4.6 Instant sorption rate

As presented above, observable sorption for the high  $K_{OW}$  compounds occurred within the first 5 minutes, with subsequent changes mainly attributable to both sorption and biotransformation. Thus, in **Table 3-3** the instantaneous sorption rates and rate



constants,  $k_{5\text{-min}}$ , observed in the first time step of 5 minutes are presented, by use of the following equations:

$$5\text{-minute rate (ng g}^{-1}\text{min}^{-1}) = \frac{C_{S,5\text{min}} - C_{S,0\text{min}}}{5\text{ min}} \quad (6)$$

$$k_{5\text{-min}} = \frac{-\log\left(\frac{C_{A,5\text{min}}}{C_{A,0\text{min}}}\right)}{5\text{ min}} \quad (7)$$

Where  $C_{S,5\text{min}}$ ,  $C_{A,5\text{min}}$ ,  $C_{S,0\text{min}}$  and  $C_{A,0\text{min}}$  are respectively the sludge and aqueous concentrations at 5 minutes and initially. Rate constants could be derived for the hormones (E2, EE2 and NOR) and DCF in all sludge samples, as well as for ATZ and CBZ in the WWTP-A sludge. From **Table 3-3**, the hormones and DCF exhibited nearly identical instant sorption rates in WWTP-B (98 – 162 ng g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), though for the WWTP-B-Alum, DCF exhibited much slower rates than the hormones (9 vs. 79 – 235 ng g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). The results for WWTP-A are between these extremes (46 vs. 81 – 107 ng g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). The varying results for DCF are related to differences in pH (DCF is more present in the low sorbing ionic form in WWTP-B-Alum), as well as differences in sludge properties (OC, porosity, etc.).

Regarding the removal of spiked contaminant through dilution; desorption/removal rate constants could not be determined. Desorption  $k$  for DCF and CBZ of 0.07 min<sup>-1</sup> have been previously reported [113] and are quite close to the sorption  $k_{5\text{-min}}$  we found for DCF in WWTP-A (0.083 min<sup>-1</sup>) and WWTP-B (0.067 min<sup>-1</sup>), but not WWTP-B alum (0.002 min<sup>-1</sup>) and reasonably close to for CBZ with WWTP-A (0.02 min<sup>-1</sup>).

**Table 3-3-3.** Instant rate and rate constants for the first five minutes after spiking.

Compound	WTP-A		WTP-B		WTP-B-Alum	
	Instant sorption rate (ng g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	Instant sorption rate (ng g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	Instant sorption rate (ng g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )
E2	94	0.141	108	0.079	235	0.031
EE2	107	0.200	162	0.128	267	0.074
NOR	81	0.094	98	0.043	79	0.016
DCF	46	0.083	102	0.067	9	0.002
ATZ	59	0.054	n.s.		n.s.	
CBZ	27	0.020	n.s.		n.s.	

n.s. = no sorption

### 3.4.7 Solid-water distribution coefficient

Solid water distribution coefficients ( $K_d$ , L kg<sup>-1</sup>) can be used to describe the partitioning of contaminants within a wastewater treatment plant [114]. They are defined as the ratio of contaminant concentration in the solid phase ( $C_s$ , µg kg<sub>dw sludge</sub><sup>-1</sup>) to the contaminant concentration in the aqueous phase ( $C_w$ , µg L<sup>-1</sup>) in a system that has reached equilibrium [115].

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (8)$$

This coefficient is generally normalised to the organic content of the solids, using the equation [116] :

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}(\%)} \times 100 \quad (9)$$

As observed sorption is almost instantaneous,  $K_d$  was calculated based on data after 5 minutes, which is considered a reasonable estimation of steady-state conditions in this system. The values obtained are shown in **Table 3-4**. As expected based on the discussion of **Figures 3-1, 3-2** and **S1-S6**,  $K_D$  values for the WWTP-A sludge are the largest, and values for the WWTP-B-Alum are the lowest (**Table 3-4**). A previous study recommended to add alum or other coagulating agents to precipitate hormones into sludge [117]. The results of the present study indicate that though alum may increase the

amount of sludge and thus the amount of hormones co-precipitated, on a per mass basis, alum-flocculated sludge sorbs less intensely than non-flocculated sludge.

**Table 3-4.** Five-minute solid water distribution coefficients of selected compounds in the three sludge samples and an overview of literature values

Compound	WTP-A	WTP-B	WTP-B-Alum	literature log $K_D$ <sup>a)</sup>		
	log $K_d$	log $K_d$	log $K_d$	min - max	avg. $\pm$ s.d. <sup>b)</sup>	n sludges (references) <sup>c)</sup>
CAF	0.8	0.9	0.6	0.9 - 3.1	$1.9 \pm 0.4$	11 (4)
SMX	0.8	-0.1	-0.3	0.4 - 2.6	$1.8 \pm 0.7$	25 (10)
CBZ	1.0	1.0	0.0	0.1 - 2.5	$1.5 \pm 0.9$	20 (9)
ATZ	1.4	0.5	-0.1	0.7 - 2.1	$1.6 \pm 0.7$	6 (3)
DEA	-0.3	0.1	-0.2			n.a.
E2	2.1	1.9	1.4	1.2 - 2.9	$2.5 \pm 0.3$	23 (11)
EE2	2.4	2.3	1.9	2.3 - 3.7	$2.9 \pm 0.3$	36 (14)
NOR	1.8	1.6	1.0			n.a.
DCF	1.7	1.8	0.1	1.2 - 3.1	$2.0 \pm 0.4$	17 (7)
Compound	log $K_{oc}$	log $K_{oc}$	log $K_{oc}$	literature log $K_{oc}$ <sup>a)</sup>		
				min - max	avg. $\pm$ s.d. <sup>b)</sup>	n sludges (references) <sup>c)</sup>
CAF	1.0	1.1	0.7			
SMX	1.0	0.1	-0.3	1.6 - 2.8	$2.2 \pm 0.6$	6 (3)
CBZ	1.2	1.1	0.1	0.5 - 2.6	$1.8 \pm 0.7$	10 (5)
ATZ	1.6	0.6	0.0	1.7 - 2.4	$1.9 \pm 0.3$	6 (3)
DEA	-0.2	0.2	-0.1			
E2	2.3	2.0	1.5	2.8 - 3.3	$3.2 \pm 0.1$	8 (5)
EE2	2.6	2.4	2.0	2.8 - 3.5	$3.2 \pm 0.2$	11 (5)
NOR	2.0	1.7	1.1			
DCF	1.9	1.9	0.2	1.7 - 3.1	$2.4 \pm 0.1$	6 (3)

a)  $K_D$  and  $K_{oc}$  of a wide range of primary, treated, activated, thickened and digested sludges from diverse locations and water treatment plants, a more detailed list can be found in the SI

b) Avg. and s.d. refer to the arithmetic average and standard deviation of log K values for unique sludge types, such that if multiple data existed for a specific sludge type within one publication, the average of this was used for averaging for all sludge types across publications.

c) n sludges = number of unique sludge types (based on location and treatment), (refs) = number of unique peer-reviewed publications (as listed in the SI)

Additionally in **Table 3-4**, the  $K_D$  values obtained here are compared with the range of all known literature values (individually compiled in the SI-Section S7). Note that the amount of literature sorption data varies for the different ECs, from EE2 (17 studies) to DEA and NOR (measured here for the first time). It should be emphasized that

these literature values are for a wide variety of locations and sludge types (both primary and treated sludges). For the most part, the obtained  $K_D$  values were within the range of previously measured literature values, with the exception of caffeine and values for alum-flocculated sludge, which generally tended to be on the low side of the previously reported ranges. This may be attributable to the comparatively few studies available for caffeine and alum-flocculated sludges.

It is worth also noting that from the compilation of literature values in **Table 3-4**, higher  $K_{ow}$  compounds have more consistent  $\log K_D$  and  $K_{OC}$  values across the literature compared to the compounds with lower  $K_{ow}$  values. For instance, the standard deviation of  $\log K_{OC}$  for E2, EE2 and DCF range from 0.1 – 0.2, whereas for the other compounds, the standard deviation ranges from 0.3 – 0.7. This indicates that the sorption to sludges becomes more heterogeneous as compound polarity increases (i.e. as hydrophobicity decreases).

In **Table S9**, desorption  $K_D$  values were derived for various time steps and compared to the 5-minute sorption  $K_D$  values. Trends in  $K_D$  with desorption and rinsing events were not consistent for all sludges and compounds. For the WWTP-B sludge, the  $K_D$  increased with depletion (except for E2 and EE2). For the WWTP-A sludge,  $K_D$  values either remained similar or slightly increased. Previous studies found sewage sludge desorption  $K_D$  are in general slightly higher (i.e. within a factor 1.5) than sorption  $K_D$ , with desorption and sorption  $\log K_D$  for SMX being 1.67 and 1.46, respectively, [118], or 1.64 and 1.51, respectively, [69], and for EE2 2.74 vs 2.67 or 2.79 vs 2.51, respectively [69, 119]. Collectively, this indicates that  $K_D$  values generally either stay the same or mildly increase with contaminant depletion. Following a Freundlich-type sorption paradigm, this could be related to weaker sorption sites being depleted preferably to strong sorption sites on the sludge.

### 3.5 Conclusion

Accounting for the sorption and desorption behavior of diverse ECs to sewage sludge in WWTPs and the environment is challenging given the large heterogeneity of ECs and sewage sludge. However, for the use of designing effective WWTP remediation strategies it is possible to generalize certain generic behaviors based on simple parameters like the pH,  $K_{ow}$ , OC content and the use of alum. For the selected ECs in this study, which range in  $\log K_{OW}$  from 0 – 4.5 some generalizations can be made:

- Sorption reaches an apparent steady-state within minutes of shaking.
- Compounds most likely to go through WWTP without effective removal or polar, persistent compounds, such as caffeine, atrazine and desethylatrazine.
- $K_d$  values generally increases with  $K_{ow}$  and sludge OC.
- The difference between sorptive and desorptive  $K_D$  values, even in the literature, appears minor, though slightly increases with desorption.
- Alum appears to produce sludges that have a decreased sorption potential on a per mass basis, which may be worth following up on in future studies, as this could limit strategies of EC removal through flocculation.
- The heterogeneity of literature  $K_D$  values seems to decrease with increasing  $K_{OW}$ .

### 3.6 Acknowledgements

John Meunier Inc., Veolia Water, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Canadian Foundation for Innovation (equipment) are acknowledged for their financial support. We are also grateful for the logistical support from Peter Vanrolleghem's research group at the Université Laval. HPH Arp acknowledges financial support from the Norwegian Research Council's Leiv Eiriksson mobility programme (project 225077/F11) and the NGI sabbatical fund.

### **3.7 Supplementary Information**

#### **Sorption and desorption of nine emerging contaminants of varying polarity in wastewater sludge**

Marie-France Morissette<sup>1</sup>, Sung Vo Duy<sup>1</sup>, Hans Peter H. Arp<sup>2</sup>, Sébastien Sauvé<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montreal, QC, Canada H3C 3J7

<sup>2</sup> Norwegian Geotechnical Institute (NGI), P.O. Box 3930 Ullevål Stadion, N-0806 Oslo, Norway

### **3.7.1 Batch equilibrium sorption kinetic model background information**

According to the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) guideline, kinetic sorption/desorption studies can be performed using a parallel or serial batch equilibrium method [68]. In the parallel method, several samples with the same liquid/solid ratios are prepared and one (or many) of the total number of samples are removed and analyzed at each selected time step. One drawback of this method is that samples are independent which may increase variability when dealing with a highly heterogeneous matrix such as wastewaters or sewage. In the serial method, a sample is prepared in duplicate. At each time step, a subsample is pipetted and centrifuged, an aliquot of the aqueous phase is taken and analyzed while the rest of the sample is resuspended and the experiment continues. Even if manipulations are more laborious with the parallel method, it is often preferred given its simpler mathematical treatment of results [68].

### 3.7.2 Instrumental conditions

**Table S1.** Gradient elution conditions used for solid phase extraction and chromatographic separation

Loading pump				Analytical pump			
Time (min)	A (%)	B (%)	Flow rate ( $\mu\text{L min}^{-1}$ )	Time (min)	A (%)	B (%)	Flow rate ( $\mu\text{L min}^{-1}$ )
On-line SPE loading				Column equilibration			
0.00	100	0	1500	0.00	60	40	525
0.92	100	0	1500	0.92	60	40	525
Loop wash then SPE column wash				Elution and chromatographic separation			
0.93	0	100	1500	2.45	45	55	525
4.50	0	100	1500	4.00	25	75	525
SPE column conditioning				5.10	20	80	525
4.51	100	0	1500	Column equilibration			
				5.11	60	40	525
				7.00	60	40	525

A : H<sub>2</sub>O + 0.1 % HCOOH

B : MeOH + 0.1 % HCOOH



**Table S2.** MS/MS optimized parameters for all selected compounds

Compound	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Intensity ratio (%)	TL (V)	CE (eV)
CAF	195	138	100	80	19
	[M+H] <sup>+</sup>	110	14 ± 1	80	23
SMX	254	92	100	71	28
	[M+H] <sup>+</sup>	108	77 ± 3	71	25
DEA	188	146	100	74	18
	[M+H] <sup>+</sup>	104	16 ± 1	74	22
CBZ	237	194	100	77	18
	[M+H] <sup>+</sup>	192	26 ± 1	77	23
ATZ	216	174	100	71	18
	[M+H] <sup>+</sup>	104	16 ± 1	71	31
E2	255	159	100	100	17
	[M-H <sub>2</sub> O+H] <sup>+</sup>	133	37 ± 1	100	16
EE2	279	133	100	87	15
	[M-H <sub>2</sub> O+H] <sup>+</sup>	159	86 ± 4	87	18
NOR	299	109	100	114	37
	[M-H <sub>2</sub> O+H] <sup>+</sup>	91	59 ± 4	114	22
DCF	296	250	100	73	18
	[M+H] <sup>+</sup>	215	85 ± 7	73	14
CAF*	198	140	-	81	18
SMX*	260	98	-	77	27
CBZ*	247	204	-	82	20
ATZ*	219	177	-	84	17
E2*	261	159	-	83	29
DCF*	300	219	-	70	19

### 5.6.3 Analytical Validation and Quality Assurance / Quality Control

**Table S3.** Validation parameters including correlation coefficient, LOD, LOQ and linearity of the method in filtered tap water and wastewater

Compound	Tap water				Wastewater			
	R <sup>2</sup>	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Linearity (ng/L)	R <sup>2</sup>	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Linearity (ng/L)
CAF	1.0000	0.5	1.5	1.5-50000	0.9979	115	345	345-50000
SMX	0.9998	1.0	3.0	3.0-50000	0.9993	30	90	90-50000
DEA	0.9996	1.0	3.0	3.0-50000	0.9993	35	105	105-50000
CBZ	0.9983	1.0	3.0	3.0-50000	0.9985	65	195	195-50000
ATZ	0.9995	0.5	1.5	1.5-50000	0.9983	25	75	75-50000
E2	0.9994	5.0	15.0	15.0-50000	0.9989	115	345	345-50000
EE2	0.9991	5.0	15.0	15.0-50000	0.9976	110	330	330-50000
NOR	0.9995	20.0	60.0	60.0-50000	0.9998	100	300	300-50000
DCF	0.9992	5.0	15.0	15.0-50000	0.9989	15	45	45-50000

**Table S4.** Validation parameters including repeatability (intra-day, n= 5) and reproductibility (inter-day, n =3) of the method in filtered tap water and wastewater

Compound	Tap water				Wastewater			
	Repeat.	Reprod.	Repeat.	Reprod.	Repeat.	Reprod.	Repeat.	Reprod.
	300 ng/L (%)	300 ng/L (%)	10000 ng/L (%)	10000 ng/L (%)	300 ng/L (%)	300 ng/L (%)	10000 ng/L (%)	10000 ng/L (%)
CAF	3	4	2	3	2	3	2	3
SMX	4	7	2	3	8	6	5	3
DEA	3	8	2	6	5	7	2	3
CBZ	5	6	6	8	2	5	5	5
ATZ	3	8	2	3	2	4	2	5
E2	6	10	3	7	5	10	5	5
EE2	6	10	6	8	5	13	6	10
NOR	5	9	2	6	9	12	4	15
DCF	7	9	4	7	5	9	4	7

### 5.6.4 Recovery and Mass Balance

**Table S5.** Extraction recoveries (mean  $\pm$  SD) of each compound in sludge particles (n=3)

Compound	Recoveries (%)	
	50 ng g <sup>-1</sup>	200 ng g <sup>-1</sup>
CAF*	72 $\pm$ 2	60 $\pm$ 3
SMX	60 $\pm$ 9	59 $\pm$ 5
DEA	97 $\pm$ 1	95 $\pm$ 5
CBZ	99 $\pm$ 10	97 $\pm$ 9
ATZ	94 $\pm$ 4	95 $\pm$ 5
E2	60 $\pm$ 12	61 $\pm$ 3
EE2	103 $\pm$ 12	94 $\pm$ 3
NOR	96 $\pm$ 2	96 $\pm$ 12
DCF	60 $\pm$ 10	86 $\pm$ 9

\* spiked at 500 and 2000 ng g<sup>-1</sup>

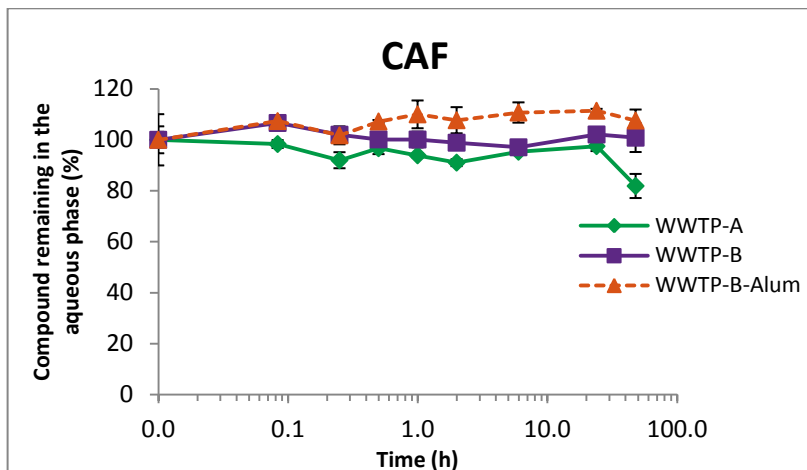
**Table S6.** Mass balance average from each sorption/desorption experiment

Compound	Sorption	Desorption
	Mean $\pm$ SD (%)	Mean $\pm$ SD (%)
ATZ	77 $\pm$ 31	77 $\pm$ 19
DEA	77 $\pm$ 28	103 $\pm$ 11
E2	21 $\pm$ 8	7 $\pm$ 7
EE2	51 $\pm$ 19	44 $\pm$ 2
NOR	18 $\pm$ 32	63 $\pm$ 15
CBZ	100 $\pm$ 9	90 $\pm$ 11
CAF	96 $\pm$ 13	91 $\pm$ 2
SMX	25 $\pm$ 45	82 $\pm$ 13
DCF	69 $\pm$ 18	57 $\pm$ 15

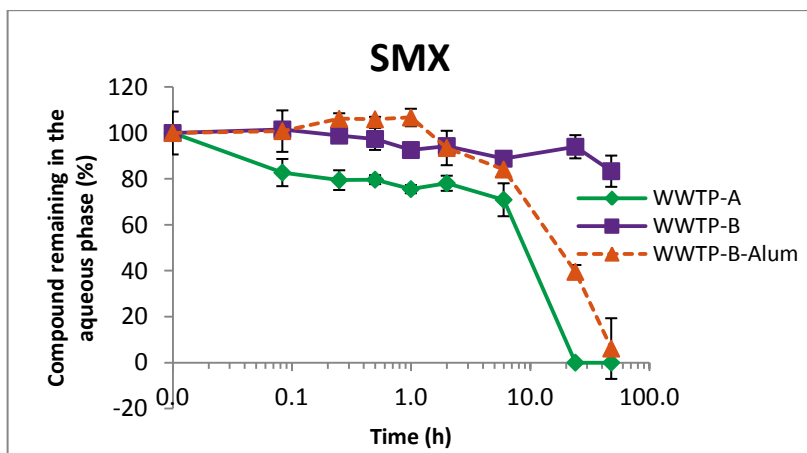
**Table S7.** Compound remaining in aqueous phase after 5 min and 48 h in the three different sludge samples

Compound	WWTP-A (%)		WWTP-B (%)		WWTP-B-Alum (%)	
	5 min	48 h	5 min	48 h	5 min	48 h
ATZ	54	36	102	88	98	91
DEA	99	29	103	87	105	97
E2	20	10	40	7	70	26
EE2	10	14	23	19	43	36
NOR	34	0	61	42	83	0
CBZ	79	78	96	90	99	90
CAF	98	82	107	101	107	108
SMX	83	0	102	83	101	6
DCF	39	48	46	35	98	87

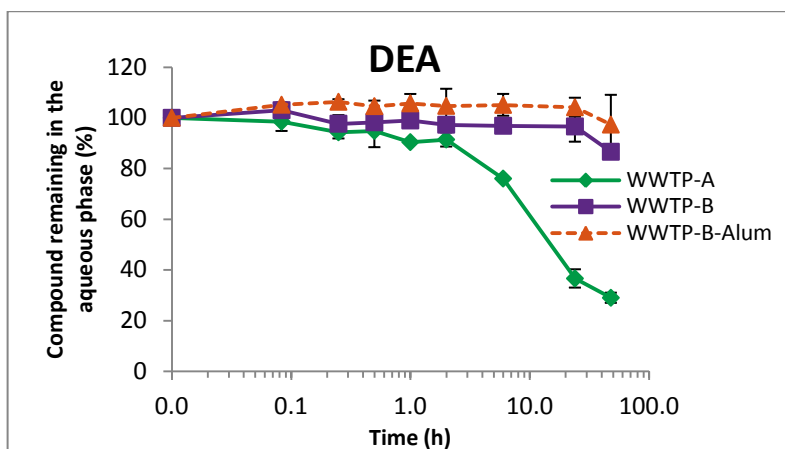
### 3.7.5 Aqueous Concentration Changes After Spiking



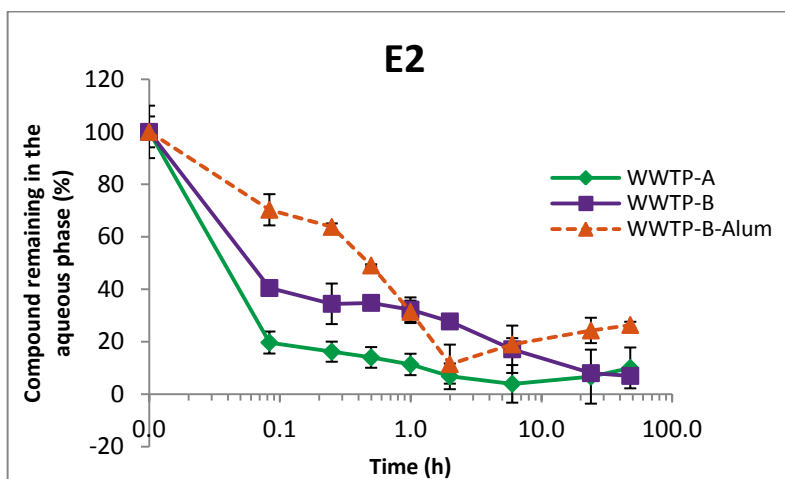
**Figure S1.** Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for caffeine in the three different sludge samples



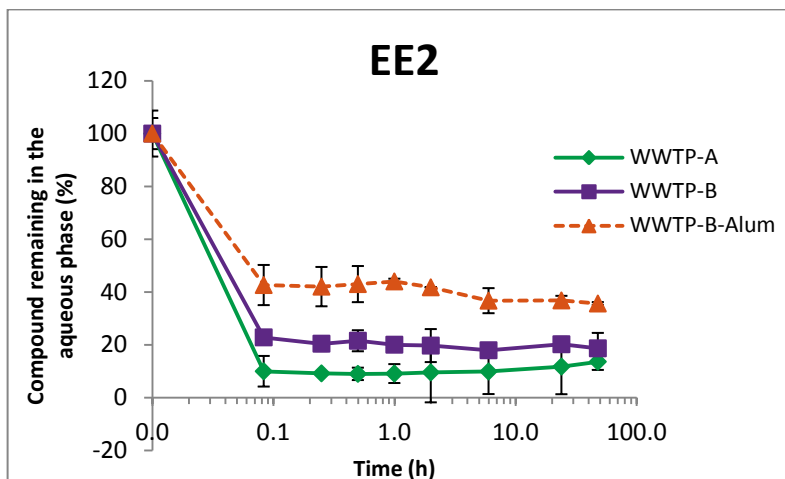
**Figure S2.** Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for sulfamethoxazole in the three different sludge samples



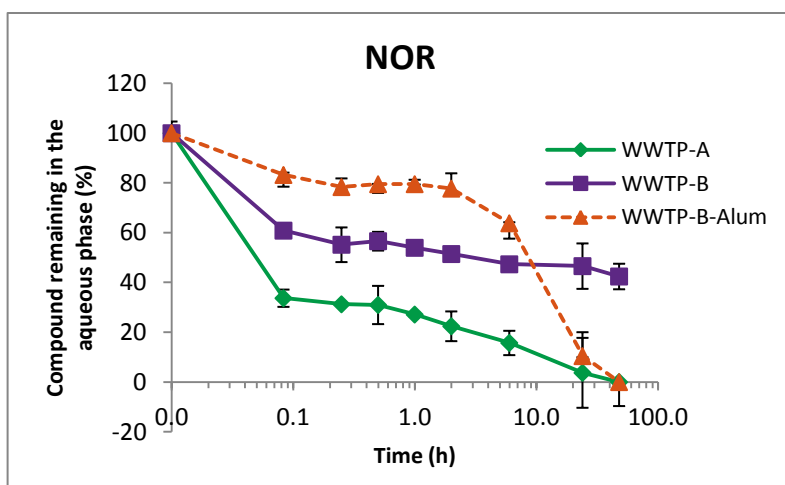
**Figure S3.** Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for desethylatrazine in the three different sludge samples



**Figure S4.** Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for 17 $\beta$ -estradiol in the three different sludge samples

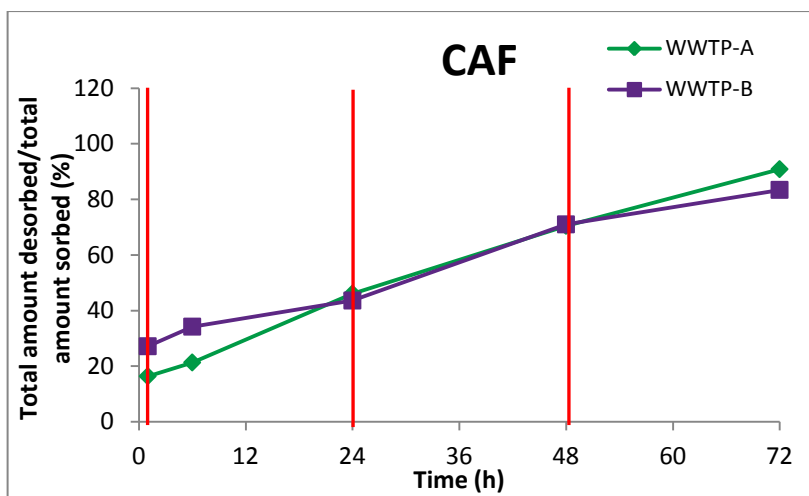


**Figure S5.** Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for ethinylestradiol in the three different sludge samples

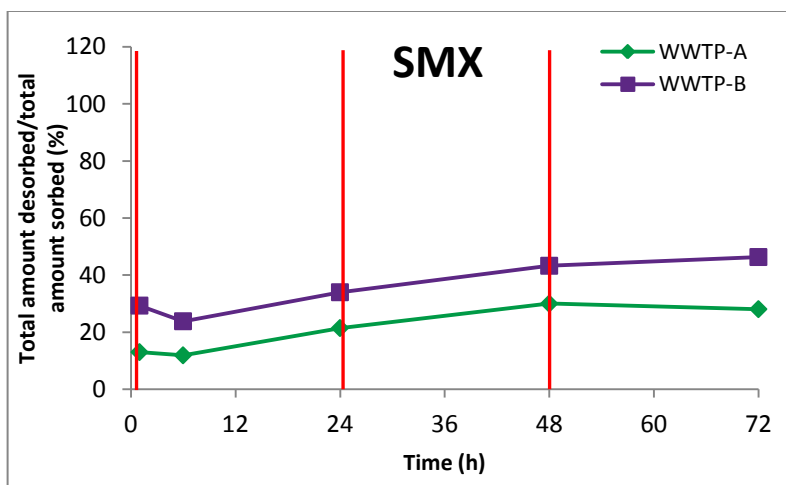


**Figure S6.** Aqueous phase concentration remaining vs time shaken after spiking for norethindrone in the three different sludge samples

### 3.7.6 Desorption and Rinsing Figures

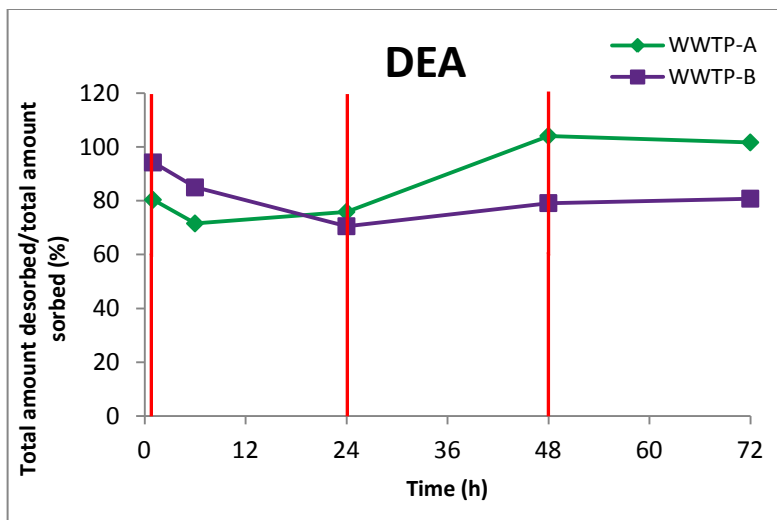


**Figure S7.** Desorption of caffeine in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines)

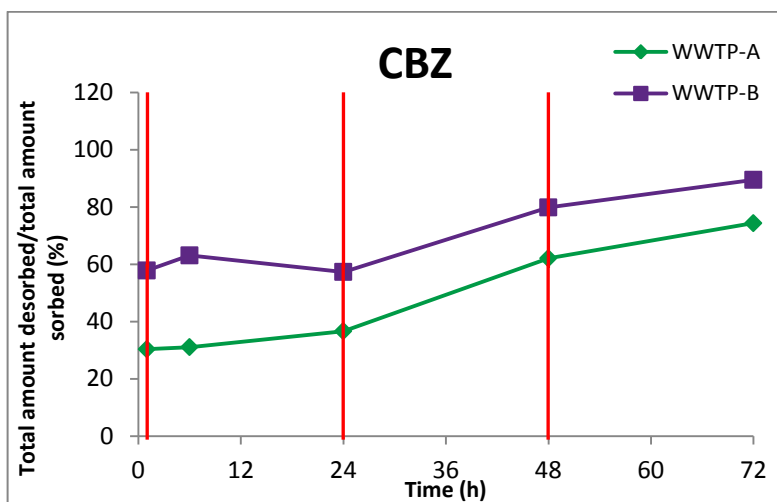


**Figure S8.** Desorption of sulfamethoxazole in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines)

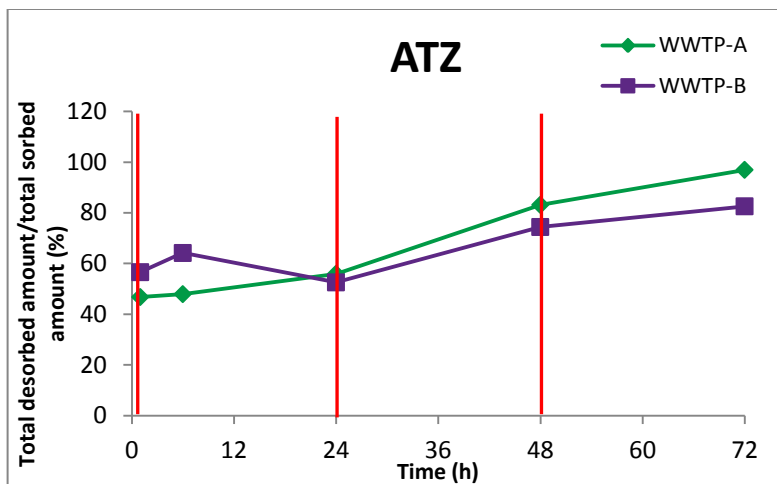




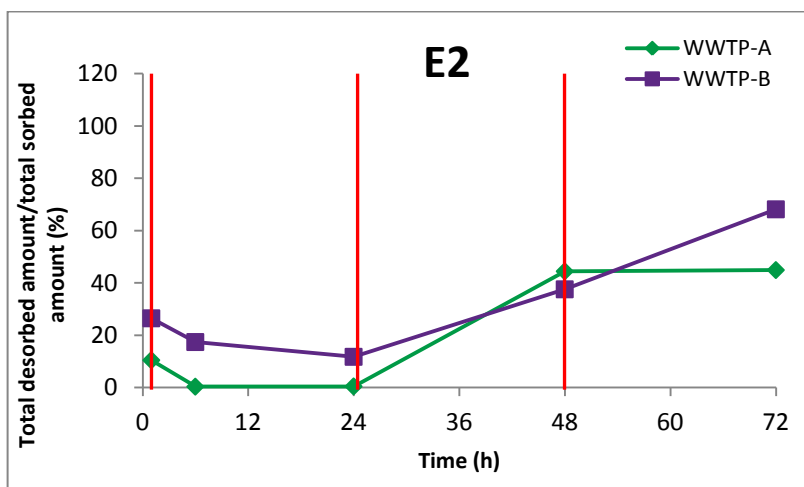
**Figure S9.** Desorption of desethylatrazine in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines)



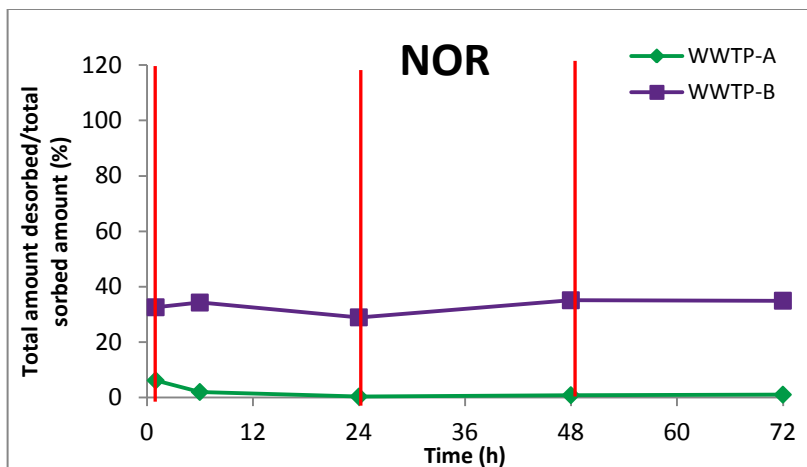
**Figure S10.** Desorption of carbamezepine in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines)



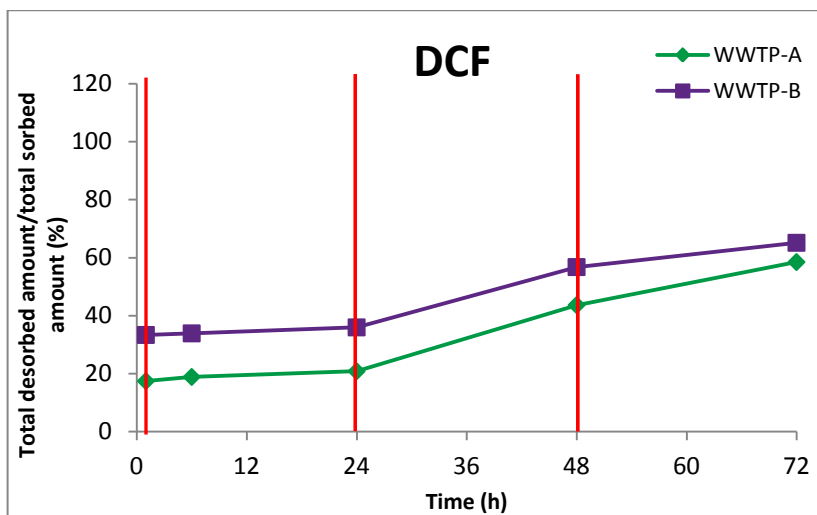
**Figure S11.** Desorption of atrazine in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines)



**Figure S12.** Desorption of 17 $\beta$ -estradiol in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines)



**Figure S13.** Desorption of norethindrone in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines)



**Figure S14.** Desorption of diclofenac in the two different sludge samples as a function of time and rinsing step (indicated by vertical lines)

### Rinsing factors and desorption $K_d$

Based on how the desorption work was done (multiple rinsing at fixed time steps), the determination of a desorption constant could not be derived using standard kinetic models. It was then decided to estimate rinsing factors, i.e., the number of rinsing steps needed to desorb 50 and 99 % of each compound, taking into account the desorbed quantities during the first three rinsings to a L/S value of 0.02 – 0.04 L/g<sub>dry sludge</sub>, using the equation:

$$\% \text{ desorbed} = m \ln(V_{\text{water}}) + b \quad (1)$$

Where  $V_{\text{water}}$  is the water needed to achieve a certain level of desorption, and  $m$  and  $b$  are regression coefficients. The number of rinsing steps required is then derived based on the extrapolated  $V_{\text{water}}$  needed, taking into account the volume used in each rinsing step (7 mL for WWTP-A and 8 mL for WWTP-B). Results are presented in **Table S8**. As expected, compounds with modest sorption would require fewer dilution steps (1 to 6) than compounds whose sorption is greater (2 to 53). Also, the data show that sludge samples coming from WWTP-A in which sorption was more pronounced (due to a higher OC content) would need more dilutions in order to fully desorb the compounds than the sludge samples from WWTP-B.

**Table S8.** Number of rinsing to L/S 0.02-0.04 needed for desorption in the two sludge samples

Compound	WWTP-A		WWTP-B	
	Number of rinsing (7 mL) needed for a desorption of		Number of rinsing (8 mL) needed for a desorption of	
	99%	50%	99%	50%
CAF	4	1	5	1
SMX	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
DEA	2	1	n.a.	n.a.
CBZ	6	2	2	1
ATZ	4	1	5	1
E2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
EE2	53	6	6	2
NOR	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
DCF	10	3	10	2

n.a. = not applicable due to low mass balance and rapid transformation kinetics causing misleading results when used in equation 3.

**Table S9.** Solid water distribution coefficients of selected compounds in WWTP-A and WWTP-B samples with depletion in the samples as a function of rinsing step and time

Compound	WWTP-A (log $K_d$ )					WWTP-B (log $K_d$ )				
	Sor.	Des. 24 h	Des. 48h	Des. 72 h	Trend	Sor.	Des. 24 h	Des. 48h	Des. 72 h	Trend
CAF	0.8	1	1.1	0.9	≈	0.9	1.3	1.4	1.6	↑
SMX	0.8	1.1	1.5	2.1	↑	-0.1	1.2	1.8	2.4	↑
DEA	1.0	0.7	-0.5	0.7	≈	1.0	0.9	1.4	2	↑
CBZ	1.4	1.3	1.3	1.4	≈	0.5	1.2	1.3	1.4	↑
ATZ	-0.3	1.1	0.9	0.4	≈	0.1	1.4	1.5	1.7	↑
E2	2.1	2.3	1.5	2	≈	1.9	2.3	2	1.6	↓
EE2	2.4	2.1	2	2	≈	2.3	1.9	1.9	1.6	↓
NOR	1.8	2.9	3.3	3.6	↑	1.6	1.8	2.3	3.1	↑
DCF	1.7	2.8	3	3.2	↑	1.8	1.8	1.8	2.1	↑

### 3.7.7 Litterature Review of Sludge $K_d$ and $K_{oc}$ values

**Table S10** Litterature review of  $K_d$  and  $K_{oc}$  previously reported

Compound	$K_D$ (L/kg)		$K_{OC}$ (L/kg)		Replicates	$f_{OC}$ (%)	Sludge name / comments	Reference
	value	(s.d.)	value	(s.d.)				
ATZ			46	14				[120]
ATZ	100							[121]
ATZ	60	2	132					[65]
ATZ	122	24	245					[65]
ATZ	6		61			9.2	Ah	[122]
ATZ	7		68			9.9	Cg	[122]
ATZ	7		62			12	Cr	[122]
CAF	25						min thickened sludge, influenced by degradation?	[123]
CAF	100						max thickened sludge, influenced by degradation?	[123]
CAF	126						min digested sludge, influenced by degradation?	[123]
CAF	1259						max digested sludge, influenced by degradation?	[123]
CAF	32						cited in Narumiya etal	[124]
CAF	79						cited in Narumiya etal	[124]
CAF	<30						Denver Metro Activated Sludge	[65]
CAF	<30						Denver Metro Primary Sludge	[65]
CAF	<30						Mines Park Activated sludge	[65]
CAF	8						Primary sludge	[125]
CAF	398						Excess sludge (from figure 7)	[125]

Compound	K <sub>D</sub> (L/kg)		K <sub>oc</sub> (L/kg)		Replicates	f <sub>oc</sub> (%)	Sludge name / comments	Reference
	value	(s.d.)	value	(s.d.)				
CBZ	35		154			18 - 28	no pre-treatment	[126]
CBZ	63		363			11 - 23.8	alkaline	[126]
CBZ	40		174			19.6-26.2	thermal	[126]
CBZ	56	11	193			29.2	ozone	[126]
CBZ	89	7	186		4	44.1		[127]
CBZ	237	79						[128]
CBZ	50						min thickened sludge	[123]
CBZ	100						max thickened sludge	[123]
CBZ	40						min digested sludge	[123]
CBZ	100						max digested sludge	[123]
CBZ	314	205			7		Primary sludge	[129]
CBZ	135	39			7		Second act.	[129]
CBZ	194	94			7		FS MBR	[129]
CBZ	164	49			7		HF MBR	[129]
CBZ	50	1	112					[65]
CBZ	65	5	129					[65]
CBZ	36	2	79					[65]
CBZ	1							[130]
CBZ	1	1	4	2	4-6		Secondary sludge	[114]
CBZ	17	1	68	4		25		[70]
DCF	66	23	285			18 - 28	no pre-treatment	[126]
DCF	42	21	240			11 - 23.8	alkaline	[126]
DCF	37	12	161			19.6-26.2	thermal	[126]
DCF	151	16	347		6			[127]
DCF	200						min thickened sludge	[123]
DCF	1259						max thickened sludge	[123]
DCF	79						min digested sludge	[123]
DCF	158						max digested sludge	[123]
DCF	100						cited in Narumiya etal	[124]
DCF	316						cited in Narumiya etal	[124]
DCF	194	134			7		Primary sludge	[129]
DCF	118	95			7		Second act.	[129]
DCF	197	255			7		FS MBR	[129]
DCF	321	402			7		HF MBR	[129]
DCF	16							[130]
DCF	459	32	1310	180	4-6		Primary sludge	[114]
DCF	16	3	47	32	4-6		Secondary sludge	[114]

Compound	K <sub>D</sub> (L/kg)		K <sub>OC</sub> (L/kg)		Replicates	f <sub>OC</sub> (%)	Sludge name / comments	Reference
	value	(s.d.)	value	(s.d.)				
E2	476	192	1738		9		K <sub>f</sub> units l <sup>n</sup> ng <sup>(1-n)</sup> kg <sup>-1</sup>	[76]
E2	461	212	2004			18 - 28	no pre-treatment	[126]
E2	200		685			29.2	ozone	[126]
E2	229				4		Primary (mean)	[131]
E2	151				4		WAS (mean)	[131]
E2	17				1		Drum thickener (BNR)	[131]
E2	692		1995				K <sub>f</sub> units mg <sup>(1-1/n)</sup> L <sup>(1/n)</sup> g <sup>-1</sup>	[71]
E2	183	12						[132]
E2	604						15 °C	[133]
E2	487						25 °C	[133]
E2	312						35 °C	[133]
E2	245						45 °C	[133]
E2	458	20	1549	32	6	29.7		[134]
E2	154	309						[135]
E2	771	108	1698					[65]
E2	560	67	1122					[65]
E2	522	34	1175					[65]
E2	631							[130]
E2	403	69			3		Activated sludge 20 °C	[136]
E2	485	50					Activated sludge 10 °C	[136]
E2	350	76					Activated Sludge 30 °C	[136]
E2	698	17					10 days Anaerobic unit	[137]
E2	529	13					10 days Anoxic unit	[137]
EE2	584	136	2089		9		K <sub>f</sub> units l <sup>n</sup> ng <sup>(1-n)</sup> kg <sup>-1</sup>	[76]
EE2	432	168	1878			18 - 28	no pre-treatment	[126]
EE2	387	84	2224			11 - 23.8	alkaline	[126]
EE2	200		685			29.2	ozone	[126]
EE2	4571				4		Primary (mean)	[131]
EE2	575				4		WAS (mean)	[131]
EE2	776				1		Drum thickener (BNR)	[131]
EE2	692		2042				K <sub>f</sub> units mg <sup>(1-1/n)</sup> L <sup>(1/n)</sup> g <sup>-1</sup>	[71]
EE2	281	22						[132]
EE2	631						15 °C	[133]
EE2	508						25 °C	[133]
EE2	337						35 °C	[133]
EE2	267						45 °C	[133]
EE2	582	1	1827	1	6	29.7		[134]
EE2	575	1085						[135]



Compound	K <sub>D</sub> (L/kg)		K <sub>OC</sub> (L/kg)		Replicates	f <sub>OC</sub> (%)	Sludge name / comments	Reference
	value	(s.d.)	value	(s.d.)				
EE2	1550	223	3467					[65]
EE2	1017	105	2042					[65]
EE2	1103	76	2455					[65]
EE2	316							[130]
EE2	278	3	794	95	4-6		Primary sludge	[114]
EE2	349	37	860	140	4-6		Secondary sludge	[11]
EE2	3236						MBR 22 °C in time series	[138]
EE2	2818						MBR 24 °C in time series	[138]
EE2	1622						SBR 22 °C in time series	[138]
EE2	1479						SBR 24 °C in time series	[138]
EE2	2951						Adsorption MBR	[69]
EE2	3631						Desorption MBR	[69]
EE2	2089						Adsorption CBR	[69]
EE2	4074						Desorption CBR	[69]
EE2	741	9					10 days Anaerobic unit	[137]
EE2	623	6					10 days Anoxic Unit	[137]
EE2	613	4					10 days Oxidic Unit	[137]
EE2	2595						Primary sludge adsorption	[119]
EE2	2824						Primary sludge desorption	[119]
EE2	1979						Anaerobic sludge absorption	[119]
EE2	2499						Anaerobic sludge desorption	[119]
SMX	23		100			18 - 28	no pre-treatment	[126]
SMX	62		353			11 - 23.8	Alkaline	[126]
SMX	10		42			19.6-26.2	Thermal	[126]
SMX	256	169			9-15			[99]
SMX	114				1			[99]
SMX	400				1			[99]
SMX	269	43	617		6	44.1		[127]
SMX	400	2					primary sludge	[139]
SMX	260	2					standard WTP sludge	[139]
SMX	260	2					membrane bioreactor sludge	[139]
SMX	63						min thickened sludge	[123]
SMX	398						max thickened sludge	[123]
SMX	3	5			7		Primary sludge	[129]
SMX	77	70			7		Second act.	[129]
SMX	60	49			7		FS MBR	[129]
SMX	63	42			7		HF MBR	[129]
SMX	29	2	38	3			adsorption	[118]

Compound	K <sub>D</sub> (L/kg)		K <sub>OC</sub> (L/kg)		Replicates	f <sub>OC</sub> (%)	Sludge name / comments	Reference
	value	(s.d.)	value	(s.d.)				
SMX	47						desorption (NaN <sub>2</sub> dosed)	[118]
SMX	32	1	62	1			sorption	[140]
SMX	44						desorption	[140]
SMX	<30						Denver Metro AS	[65]
SMX	<30						Denver Metro Primary	[65]
SMX	<30						Mines Park AS	[65]

## Chapitre 4. Conclusion

Depuis plusieurs années, les contaminants émergents ont su attirer l'attention des scientifiques, notamment en raison de leurs effets néfastes, connus ou suspectés, sur les humains, la faune et la flore. Les contaminants émergents incluent une large gamme de classes de composés et plusieurs d'entre eux sont retrouvés dans l'environnement à des concentrations allant du  $\text{ng L}^{-1}$  au  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Les stations d'épuration représentent une des principales sources d'entrée de ces contaminants dans l'environnement puisqu'elles n'ont souvent pas été conçues pour permettre leur élimination. Pour bien évaluer les enjeux liés à la présence de ces composés dans l'environnement, il est nécessaire de connaître et comprendre leur distribution entre les différents compartiments d'un système. En effet, selon leurs propriétés physicochimiques, certains contaminants auront tendance à s'accumuler sur les particules solides présentes alors que d'autres auront plus d'affinité pour la phase aqueuse. Ces différences de comportement influenceront ensuite la mobilité et la biodisponibilité des contaminants dans l'environnement.

Dans ce contexte, neuf contaminants émergents provenant de différentes classes (pharmaceutique, hormones et pesticides) ont été sélectionnés pour des études de cinétique de sorption et de désorption. Ces analyses ont été réalisées dans le but de comprendre le comportement des contaminants dans une station d'épuration des eaux usées et dans l'environnement aquatique subséquent contaminé. Le suivi de la concentration dans les deux phases (aqueuse et solide) a été réalisé par HPLC-APCI-MS/MS. Deux classes de comportements ont été observées : les composés avec un  $\log K_{ow}$  élevé (DCF, E2, EE2 et NOR) ont montré une sorption significative alors que les composés avec un faible  $K_{ow}$  (ATZ, DEA, CAF, SMX, CBZ) ont montré peu ou pas de sorption.

Différents paramètres pouvant affecter la sorption des composés ont été évalués, notamment le contenu en carbone organique des boues et l'influence du  $\log K_{ow}$  des composés sur la sorption observée. Les effets d'une augmentation du contenu

organique se traduisent par une augmentation de l'intensité de la sorption des composés à hauts  $\log K_{ow}$  ( $> 3$ ), mais également par une sorption additionnelle des composés ayant un  $\log K_{ow}$  intermédiaire (ATZ et CBZ) qui ne s'étaient pas sorbés dans les autres conditions. Bien qu'une étude exhaustive sur l'effet du pH n'ait pas été effectuée, son influence sur la sorption a tout de même été observé de manière indirecte puisque les boues sur lesquelles les analyses ont été réalisées montraient initialement des pH différents. Cette différence de pH était suffisante pour permettre d'évaluer la sorption à différents états de charge de certaines molécules à l'étude (i.e. SMX et DCF) et possiblement à différents états de charge à la surface des particules de boue. Dans la gamme de pH étudiée, seule la sorption de DCF s'est montrée influencée et diminuée par l'augmentation du pH d'une unité, passant de 5.7 à 6.7. Dans le but de quantifier et de modéliser les phénomènes de sorption observés, des taux de sorption instantanés ont été calculés pour chaque composé dans chacune des conditions étudiées. Les coefficients de partage solide-eau ont également été calculés et démontrent que le coefficient octanol-eau est un bon outil pour prédire la sorption, mais qu'il ne peut être utilisé à lui seul pour expliquer les différents phénomènes observés. Il est aussi notable que la force prédictive du coefficient octanol-eau diminue pour les valeurs plus basses (*circa*  $\log K_{ow} < 3$ ).

Des études de désorption ont également été effectuées dans le but d'évaluer le potentiel de relargage de ces contaminants. La désorption s'est avérée être plus lente que le processus de sorption et souvent incomplète malgré les trois étapes de rinçage appliquées, particulièrement en ce qui concerne les composés avec une plus grande affinité pour la phase particulaire. Les facteurs de rinçage, c'est-à-dire le nombre de rinçages nécessaires pour désorber 50 et 99 % de la concentration sorbée, ont été déterminés et varient entre 1 et 53. Tel qu'attendu, les composés qui ont montré une sorption plus modeste, par exemple CAF, CBZ, ATX et DEA, aurait besoin de moins de rinçage (1 à 6) que les composés dont la sorption a été plus prononcée (E2, EE2, NOR et DCF, 2 à 53). Tel que mentionné précédemment, ces données nous renseignent sur le potentiel de relargage de ces contaminants et peuvent être particulièrement intéressante lorsqu'on s'intéresse aux conséquences reliées à l'épandage des boues sur les terres agricoles. En effet, les boues utilisées seront

nécessairement de nouveau en contact avec de l'eau plus propre et les données indiquent quels composés sont plus susceptibles de se retrouver dans l'environnement. La présence de médicaments (CBZ) et de pesticides (ATZ et son produit de dégradation, DEA) dans l'environnement s'est montrée par le passé bien dommageable (voir chapitre 1).

D'un point de vue environnemental, les résultats obtenus dans le cadre de cette maîtrise mettent en évidence le besoin de mieux contrôler l'usage des boues usées lors de leur revalorisation. Malgré que leur désorption semble incomplète, les composés retenus sur la phase particulaire peuvent être relargués dans l'environnement s'ils entrent en contact avec une solution aqueuse plus propre, comme il peut être le cas avec l'eau de pluie et les boues usées utilisées comme fertilisant sur les terres agricoles. La portion du composé qui demeure dans la phase aqueuse peut être soumise à un nouveau fractionnement en atteignant l'environnement aquatique et risque de se sorber une fois de plus dans les sédiments ou encore de demeurer dans la phase aqueuse si le composé n'a pas une grande affinité pour les particules. Dans certains cas, les concentrations retrouvées dans les eaux de surface pourraient être suffisamment faibles pour ne pas être considérées préoccupantes.

Au fil du temps, les composés risquent d'atteindre des concentrations suffisantes pour causer des dommages importants à la faune, la flore et l'humain. Il est donc primordial, dans un futur rapproché, de modifier les systèmes d'épuration des eaux usées afin de leur permettre une élimination adéquate.

## Références :

1. Bolong, N., et al., *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*. Desalination, 2009. **239**(1–3): p. 229-246.
2. Lapworth, D.J., et al., *Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence*. Environmental Pollution, 2012. **163**: p. 287-303.
3. Petrović, M., S. Gonzalez, and D. Barceló, *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2003. **22**(10): p. 685-696.
4. Stuart, M., et al., *Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater*. Science of The Total Environment, 2012. **416**: p. 1-21.
5. Stackelberg, P.E., et al., *Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant*. Science of The Total Environment, 2004. **329**(1–3): p. 99-113.
6. Gao, J.P., et al., *Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH*. Water Research, 1998. **32**(5): p. 1662-1672.
7. Stein, K., et al., *Analysis and sorption of psychoactive drugs onto sediment*. Environmental science & technology, 2008. **42**(17): p. 6415-6423.
8. Chenxi, W., A.L. Spongberg, and J.D. Witter, *Determination of the persistence of pharmaceuticals in biosolids using liquid-chromatography tandem mass spectrometry*. Chemosphere, 2008. **73**(4): p. 511-518.
9. Muller, M., et al., *Chemical and biological analysis of endocrine-disrupting hormones and estrogenic activity in an advanced sewage treatment plant*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008. **27**(8): p. 1649-1658.
10. Nieto, A., et al., *Pressurized liquid extraction of pharmaceuticals from sewage-sludge*. Journal of Separation Science, 2007. **30**(7): p. 979-984.
11. Nikolaou, A., S. Meric, and D. Fatta, *Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007. **387**(4): p. 1225-1234.
12. Halling-Sørensen, B., et al., *Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review*. Chemosphere, 1998. **36**(2): p. 357-393.
13. Metcalfe, C.D., et al., *Antidepressants and their metabolites in municipal wastewater, and downstream exposure in an urban watershed*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010. **29**(1): p. 79-89.
14. Zhou, S.N., et al., *Application of Solid-Phase Microextraction for In Vivo Laboratory and Field Sampling of Pharmaceuticals in Fish*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(16): p. 6073-6079.
15. Guardabassi, L., et al., *Antibiotic Resistance in Acinetobacterspp. Isolated from Sewers Receiving Waste Effluent from a Hospital and a Pharmaceutical Plant*. Applied and Environmental Microbiology, 1998. **64**(9): p. 3499-3502.
16. Thiele-Bruhn, S., *Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review*. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2003. **166**(2): p. 145-167.
17. Lishman, L., et al., *Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada*. Science of the Total Environment, 2006. **367**(2): p. 544-558.
18. Boreen, A.L., W.A. Arnold, and K. McNeill, *Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review*. Aquatic Sciences, 2003. **65**(4): p. 320-341.

19. Joss, A., et al., *Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme*. Water Research, 2006. **40**(8): p. 1686-1696.
20. Liu, Z.-h., Y. Kanjo, and S. Mizutani, *Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review*. Science of The Total Environment, 2009. **407**(2): p. 731-748.
21. Andreozzi, R., M. Raffaele, and P. Nicklas, *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*. Chemosphere, 2003. **50**(10): p. 1319-1330.
22. Doll, T.E. and F.H. Frimmel, *Fate of pharmaceuticals—photodegradation by simulated solar UV-light*. Chemosphere, 2003. **52**(10): p. 1757-1769.
23. Kümmerer, K., *The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use — present knowledge and future challenges*. Journal of Environmental Management, 2009. **90**(8): p. 2354-2366.
24. Kümmerer, K., *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks; with 77 Tables*. 2004: Springer.
25. Développement durable, E., Faune et Parcs Québec. *La réglementation sur les permis et les certificats en bref*. août 2011 [cited 2013 7 novembre].
26. Murray, K.E., S.M. Thomas, and A.A. Bodour, *Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment*. Environmental Pollution, 2010. **158**(12): p. 3462-3471.
27. McKinlay, R., et al., *Endocrine disrupting pesticides: implications for risk assessment*. Environment International, 2008. **34**(2): p. 168-183.
28. KAPHALIA, B.S., et al., *Organochlorine pesticide residues in different Indian cereals, pulses, spices, vegetables, fruits, milk, butter, deshi ghee, and edible oils*. Journal-Association of official analytical chemists, 1990. **73**(4): p. 509-512.
29. Štěpán, R., et al., *Baby food production chain: Pesticide residues in fresh apples and products*. Food Additives & Contaminants, 2005. **22**(12): p. 1231-1242.
30. van der Werf, H.M.G., *Assessing the impact of pesticides on the environment*. Agriculture, Ecosystems & Environment, 1996. **60**(2–3): p. 81-96.
31. Persistent, P.B., *Environmental Medicine, Part 4: Pesticides—Biologically Persistent and Ubiquitous Toxins*. Alternative Medicine Review, 2000. **5**(5): p. 432-447.
32. Wania, F. and D. Mackay, *Global Fractionation and Cold Condensation of Low Volatility Organochlorine Compounds in Polar Regions*. Ambio, 1993. **22**(1): p. 10-18.
33. Ying, G.-G., R.S. Kookana, and Y.-J. Ru, *Occurrence and fate of hormone steroids in the environment*. Environment International, 2002. **28**(6): p. 545-551.
34. Refsdal, A.O., *To treat or not to treat: a proper use of hormones and antibiotics*. Animal Reproduction Science, 2000. **60–61**(0): p. 109-119.
35. Stumm-Zollinger, E. and M.F. Gordon, *Biodegradation of Steroid Hormones*. Journal (Water Pollution Control Federation), 1965. **37**(11): p. 1506-1510.
36. Bevans, H.E., *Synthetic organic compounds and carp endocrinology and histology in Las Vegas Wash and Las Vegas and Callville Bays of Lake Mead, Nevada, 1992 and 1995*. Water-resources investigations report, 1996.
37. Renner, R., *Human estrogens linked to endocrine disruption*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(1): p. 8A-8A.
38. Jobling, S., et al., *Widespread sexual disruption in wild fish*. Environmental science & technology, 1998. **32**(17): p. 2498-2506.

39. Belfroid, A.C., et al., *Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands*. Science of The Total Environment, 1999. **225**(1–2): p. 101-108.
40. Huang, C.H. and D.L. Sedlak, *Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001. **20**(1): p. 133-139.
41. López de Alda, M.J. and D. Barceló, *Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disrupters in water by liquid chromatography–diode array detection–mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2000. **892**(1–2): p. 391-406.
42. Holthaus, K.I., et al., *The potential for estradiol and ethinylestradiol to sorb to suspended and bed sediments in some English rivers*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002. **21**(12): p. 2526-2535.
43. Yu, Z., et al., *Sorption of steroid estrogens to soils and sediments*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004. **23**(3): p. 531-539.
44. Delle Site, A., *Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2001. **30**: p. 187.
45. Oliver, B.G. and M.N. Charlton, *Chlorinated organic contaminants on settling particulates in the Niagara River vicinity of Lake Ontario [Canada]*. Environmental science & technology, 1984. **18**(12): p. 903-908.
46. Pignatello, J.J. and B. Xing, *Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles*. Environmental Science & Technology, 1995. **30**(1): p. 1-11.
47. Durand, C., et al., *Characterization of the organic matter of sludge: determination of lipids, hydrocarbons and PAHs from road retention/infiltration ponds in France*. Environmental Pollution, 2004. **132**(3): p. 375-384.
48. Di Toro, D.M. and L.M. Horzempa, *Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: Isotherms*. Environmental science & technology, 1982. **16**(9): p. 594-602.
49. Pavlostathis, S.G. and G.N. Mathavan, *Desorption kinetics of selected volatile organic compounds from field contaminated soils*. Environmental science & technology, 1992. **26**(3): p. 532-538.
50. Huang, W., H. Yu, and W.J. Weber Jr, *Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 1. A comparative analysis of experimental protocols*. Journal of contaminant hydrology, 1998. **31**(1): p. 129-148.
51. Bhandari, A., J.T. Novak, and D.F. Berry, *Binding of 4-monochlorophenol to soil*. Environmental science & technology, 1996. **30**(7): p. 2305-2311.
52. Farrell, J. and M. Reinhard, *Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 2. Kinetics*. Environmental science & technology, 1994. **28**(1): p. 63-72.
53. Carroll, K.M., et al., *Application of a permeant/polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from Hudson River sediments*. Environmental science & technology, 1994. **28**(2): p. 253-258.
54. Kim, S., et al., *Removal of antibiotics in wastewater: effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process*. Environmental science & technology, 2005. **39**(15): p. 5816-5823.



55. Conrad, A., et al., *Adsorption/desorption of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) and azoproteins by/from activated sludge flocs*. Chemosphere, 2006. **62**(1): p. 53-60.
56. Kodukula, P., J. Patterson, and R. Surampalli, *Sorption of cadmium and nickel in activated sludge*. Water Quality Research Journal of Canada, 1995. **30**(2): p. 227-297.
57. Carringer, R.D., J.B. Weber, and T.J. Monaco, *Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite*. Journal of agricultural and food chemistry, 1975. **23**(3): p. 568-572.
58. Barret, M., et al., *Kinetics and reversibility of micropollutant sorption in sludge*. J Environ Monit, 2011. **13**(10): p. 2770-4.
59. Jones, O.A., N. Voulvoulis, and J.N. Lester, *Partitioning behavior of five pharmaceutical compounds to activated sludge and river sediment*. Arch Environ Contam Toxicol, 2006. **50**(3): p. 297-305.
60. Briggs, G.G., *Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1981. **29**(5): p. 1050-1059.
61. Oliver, B.G., *Desorption of chlorinated hydrocarbons from spiked and anthropogenically contaminated sediments*. Chemosphere, 1985. **14**(8): p. 1087-1106.
62. Ball, W.P. and P.V. Roberts, *Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion*. Environmental Science & Technology, 1991. **25**(7): p. 1237-1249.
63. Gaston, L. and M. Locke, *Fluometuron sorption and transport in Dundee soil*. Journal of environmental quality, 1995. **24**(1): p. 29-36.
64. Paya-Perez, A.B., M. Riaz, and B.R. Larsen, *Soil sorption of 20 PCB congeners and six chlorobenzenes*. Ecotoxicology and environmental safety, 1991. **21**(1): p. 1-17.
65. Stevens-Garmon, J., et al., *Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids*. Water Research, 2011. **45**(11): p. 3417-26.
66. Ciarlone, A.E., B.W. Fry, and D.M. Ziemer, *Some observations on the adsorption of tetracyclines to glass and plastic labware*. Microchemical Journal, 1990. **42**(2): p. 250-255.
67. Darwano, H., S.V. Duy, and S. Sauve, *A new protocol for the analysis of pharmaceuticals, pesticides, and hormones in sediments and suspended particulate matter from rivers and municipal wastewaters*. Arch Environ Contam Toxicol, 2014. **66**(4): p. 582-93.
68. OECD, *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Test Guideline 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method*, Éditions OECD, Paris, p. 1-44. 2000.
69. Yi, T. and W.F. Harper Jr, *The effect of biomass characteristics on the partitioning and sorption hysteresis of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol*. Water research, 2007. **41**(7): p. 1543-1553.
70. Wick, A., et al., *Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment*. Water research, 2009. **43**(4): p. 1060-1074.
71. Clara, M., et al., *Adsorption of bisphenol-A, 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol to sewage sludge*. Chemosphere, 2004. **56**(9): p. 843-851.
72. Maurer, M., et al., *Elimination of  $\beta$ -blockers in sewage treatment plants*. Water research, 2007. **41**(7): p. 1614-1622.
73. Chefetz, B., et al., *Interactions of sodium azide with triazine herbicides: Effect on sorption to soils*. Chemosphere, 2006. **65**(2): p. 352-357.
74. Ro, K.S., K.H. Chung, and J.W. Robinson, *Chemical transformation of atrazine with sodium azide*. Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology, 1995. **30**(2): p. 321-332.

75. Pierre, H., V. Maud, and M. Benoît, *Determination of sorption properties of micropollutants: what is the most suitable activated sludge inhibition technique to preserve the biomass structure?* Chemical Engineering Journal, 2013.
76. Andersen, H.R., et al., *Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment.* Chemosphere, 2005. **61**(1): p. 139-146.
77. Hörsing, M., et al., *Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge.* Water Research, 2011. **45**(15): p. 4470-4482.
78. Ternes, T.A., et al., *A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K<sub>d</sub>) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge.* Water Res, 2004. **38**(19): p. 4075-84.
79. Bowman, B., *Method of repeated additions for generating pesticide adsorption-desorption isotherm data.* Canadian Journal of Soil Science, 1979. **59**(4): p. 435-437.
80. Belaid, K.D. and S. Kacha, *Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois.* Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2011. **24**(2): p. 131-144.
81. Ho, Y., J. Ng, and G. McKay, *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review.* Separation & Purification Reviews, 2000. **29**(2): p. 189-232.
82. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes.* Process Biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
83. Kessoum, M., et al., *Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif.*
84. Bueno, M.J.M., et al., *Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring.* Environmental Pollution, 2012. **164**(0): p. 267-273.
85. Lucci, P., et al., *Current Trends in Sample Treatment Techniques for Environmental and Food Analysis.* CHROMATOGRAPHY—THE MOST VERSATILE METHOD OF CHEMICAL ANALYSIS, 2012: p. 127.
86. Stan, H. and T. Heberer, *Pharmaceuticals in the aquatic environment: Water analysis.* Analisis, 1997. **25**(7): p. M20-M23.
87. Richardson, S.D. and T.A. Ternes, *Water analysis: emerging contaminants and current issues.* Analytical Chemistry, 2005. **77**(12): p. 3807-3838.
88. Kuhn, E.R., *Water Injections in GC-How Wet Can You Get?* LC GC NORTH AMERICA, 2002. **20**(5): p. 474-478.
89. Byrdwell, W.C., *Atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for analysis of lipids.* Lipids, 2001. **36**(4): p. 327-346.
90. Byrdwell, W., *Atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for analysis of lipids.* Lipids, 2001. **36**(4): p. 327-346.
91. Souverain, S., S. Rudaz, and J.-L. Veuthey, *Matrix effect in LC-ESI-MS and LC-APCI-MS with off-line and on-line extraction procedures.* Journal of Chromatography A, 2004. **1058**(1-2): p. 61-66.
92. Benijts, T., et al., *Countering matrix effects in environmental liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry water analysis for endocrine disrupting chemicals.* Journal of Chromatography A, 2004. **1029**(1-2): p. 153-159.
93. Richardson, S.D., *Water analysis: emerging contaminants and current issues.* Analytical chemistry, 2007. **79**(12): p. 4295-4324.
94. Thibault, P. and P. Chaurand, *Notes de cours, CHM 6140 Spectrométrie de masse.* 2013.
95. Arp, H.P.H., *Emerging Decontaminants.* Environmental Science and Technology, 2012. **46**(8): p. 4259-4260.

96. Farré, M.I., et al., *Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008. **27**(11): p. 991-1007.
97. Richardson, S.D., *Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues*. Analytical Chemistry, 2010. **82**(12): p. 4742-4774.
98. Khan, S. and J. Ongerth, *Estimation of pharmaceutical residues in primary and secondary sewage sludge based on quantities of use and fugacity modelling*. Water Science and Technology, 2002. **46**(3): p. 105-113.
99. Göbel, A., et al., *Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**(11): p. 3981-3989.
100. EPA, U. *Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11 2012*; United States Environmental Protection Agency:[Available from: <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>]
101. Boisvert, M., P.B. Fayad, and S. Sauvé, *Development of a new multi-residue laser diode thermal desorption atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry method for the detection and quantification of pesticides and pharmaceuticals in wastewater samples*. Analytica Chimica Acta, 2012. **754**: p. 75-82.
102. Viglino, L., et al., *Analysis of natural and synthetic estrogenic endocrine disruptors in environmental waters using online preconcentration coupled with LC-APPI-MS/MS*. Talanta, 2008. **76**(5): p. 1088-96.
103. Fayad, P.B., M. Prevost, and S. Sauve, *On-line solid-phase extraction coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry optimized for the analysis of steroid hormones in urban wastewaters*. Talanta, 2013. **115**: p. 349-60.
104. Li, B. and T. Zhang, *Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process*. Environmental Science and Technology, 2010. **44**(9): p. 3468-3473.
105. Gao, P., et al., *Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: mass balance and removal processes*. Chemosphere, 2012. **88**(1): p. 17-24.
106. Carballa, M., et al., *Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*. Water Research, 2004. **38**(12): p. 2918-2926.
107. Aboulfadl, K., et al., *Time-dependent integrity during storage of natural surface water samples for the trace analysis of pharmaceutical products, feminizing hormones and pesticides*. Chemistry Central Journal, 2010. **4**: p. 10.
108. Dobbs, R.A., L. Wang, and R. Govind, *Sorption of toxic organic compounds on wastewater solids: correlation with fundamental properties*. Environmental Science and Technology, 1989. **23**(9): p. 1092-1097.
109. Hyland, K.C., et al., *Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations*. Water Research, 2012. **46**(6): p. 1958-1968.
110. Karickhoff, S.W., D.S. Brown, and T.A. Scott, *Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments*. Water Research, 1979. **13**(3): p. 241-248.
111. Xu, B., et al., *Sulfamethoxazole biodegradation and biotransformation in the water-sediment system of a natural river*. Bioresource Technology, 2011. **102**(14): p. 7069-7076.
112. Gebbie, P. *An operator's guide to water treatment coagulants. 31st Annual QLD Water Industry Workshop—Operations Skills. University Central Queensland - Rockhampton. 2006.*

113. Plósz, B.G., K.H. Langford, and K.V. Thomas, *An activated sludge modeling framework for xenobiotic trace chemicals (ASM-X): Assessment of diclofenac and carbamazepine*. Biotechnology and Bioengineering, 2012. **109**(11): p. 2757-2769.
114. Ternes, T.A., et al., *A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K<sub>d</sub>) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge*. Water Research, 2004. **38**(19): p. 4075-84.
115. Martín, J., et al., *Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **239–240**: p. 40-47.
116. Gawlik, B.M., et al., *Alternatives for the determination of the soil adsorption coefficient, K<sub>OC</sub>, of non-ionic organic compounds — a review*. Chemosphere, 1997. **34**(12): p. 2525-2551.
117. Park, C., et al., *Effects of floc aluminum on activated sludge characteristics and removal of 17- $\alpha$ -ethinylestradiol in wastewater systems*. Water research, 2010. **44**(5): p. 1335-1340.
118. Yang, S.-F., et al., *Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: Experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions*. Water research, 2011. **45**(11): p. 3389-3397.
119. Zhang, Z., et al., *Comparing the adsorption and desorption characteristics of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol on sludge derived from different treatment units*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2012. **9**(2): p. 247-256.
120. Kördel, W., D. Hennecke, and C. Franke, *Determination of the adsorption-coefficients of organic substances on sewage sludges*. Chemosphere, 1997. **35**(1): p. 107-119.
121. Monteith, H., et al., *Modeling the fate of pesticides in municipal wastewater treatment*. Water environment research, 1995. **67**(6): p. 964-970.
122. Wu, Q., et al., *Sorption of atrazine, 2, 4-D, nitrobenzene and pentachlorophenol by urban and industrial wastes*. European journal of soil science, 2000. **51**(2): p. 335-344.
123. Narumiya, M., et al., *Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion*. Journal of Hazardous Materials, 2013.
124. Xue, W., et al., *Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation*. Water Research, 2010. **44**(20): p. 5999-6010.
125. Okuda, T., et al., *Development of extraction method of pharmaceuticals and their occurrences found in Japanese wastewater treatment plants*. Environment International, 2009. **35**(5): p. 815-820.
126. Carballa, M., et al., *Determination of the solid–water distribution coefficient K<sub>d</sub> for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge*. Water Research, 2008. **42**(1): p. 287-295.
127. Hyland, K.C., et al., *Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations*. Water Res, 2012. **46**(6): p. 1958-68.
128. Lajeunesse, A., et al., *Distribution of antidepressant residues in wastewater and biosolids following different treatment processes by municipal wastewater treatment plants in Canada*. Water research, 2012.
129. Radjenović, J., M. Petrović, and D. Barceló, *Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment*. Water Research, 2009. **43**(3): p. 831-841.

130. Suarez, S., J.M. Lema, and F. Omil, *Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions*. *Water Research*, 2010. **44**(10): p. 3214-3224.
131. Chiu, T., et al., *The significance of sample mass in the analysis of steroid estrogens in sewage sludges and the derivation of partition coefficients in wastewaters*. *Journal of Chromatography A*, 2009. **1216**(24): p. 4923-4926.
132. Gomes, R.L., et al., *The fate of steroid estrogens: partitioning during wastewater treatment and onto river sediments*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011. **175**(1-4): p. 431-441.
133. Iñechebuegu, A., S. Theophilus, and M. Bateman, *Mechanistic evaluation of the sorption properties of endocrine disrupting chemicals in sewage sludge biomass*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2010. **7**(4): p. 617-622.
134. Iñechebuegu, A., *The fate and behavior of selected endocrine disrupting chemicals in full scale wastewater and sludge treatment unit processes*. *Int J Environ Sci Tech*, 2011. **8**(2): p. 245-254.
135. Koh, Y.K., et al., *Influence of operating parameters on the biodegradation of steroid estrogens and nonylphenolic compounds during biological wastewater treatment processes*. *Environmental Science & Technology*, 2009. **43**(17): p. 6646-6654.
136. Zeng, Q., et al., *Sorption and biodegradation of 17 $\beta$ -estradiol by acclimated aerobic activated sludge and isolation of the bacterial strain*. *Environmental Engineering Science*, 2009. **26**(4): p. 783-790.
137. Zeng, Q., Y. Li, and S. Yang, *Sludge Retention Time as a Suitable Operational Parameter to Remove Both Estrogen and Nutrients in an Anaerobic–Anoxic–Aerobic Activated Sludge System*. *Environmental Engineering Science*, 2013. **30**(4): p. 161-169.
138. Xu, K., W.F. Harper Jr, and D. Zhao, *17 $\alpha$ -Ethinylestradiol sorption to activated sludge biomass: Thermodynamic properties and reaction mechanisms*. *Water Research*, 2008. **42**(12): p. 3146-3152.
139. Joss, A., et al., *Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment*. *Water Research*, 2005. **39**(14): p. 3139-3152.
140. Yu, T.-H., et al., *Biodegradation and bio-sorption of antibiotics and non-steroidal anti-inflammatory drugs using immobilized cell process*. *Chemosphere*, 2011. **84**(9): p. 1216-1222.