



Überlegungen zur Umsetzung einer Klärschlammprobenahme im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes

Fraunhofer IME
im Auftrag des
Umweltbundesamtes

Dezember 2009

Abschlussbericht

Überlegungen zur Umsetzung einer Klärschlammprobenahme im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie
und Angewandte Oekologie
57392 Schmallenberg

Institutsleitung

Prof. Dr. Rainer Fischer

Bereichsleitung

Angewandte Oekologie

Dr. Christoph Schäfers

Projektleiter und Autoren

Dr. Heinz Rüdel

Karlheinz Weinfurter

Auftraggeber

Umweltbundesamt

Fachgebiet II 1.2

Corrensplatz 1

14195 Berlin

Dezember 2009

Kurzfassung

Ein Großteil der heutigen Umweltbelastungen erfolgt über den Abwasserpfad und somit über Kläranlagen. Ein Klärschlamm-Monitoring ermöglicht insbesondere, die Vielfalt der Stoffe zu erfassen, die potentiell in die Umwelt gelangen können. Quellen der Stoffbelastungen sind vielfach diffuse Einträge aus Haushalts- sowie Industrieprodukten. Aber auch Punktbelastungen können eine Rolle spielen. Jedes Monitoring untersucht immer nur einen Ausschnitt der Stoffbelastung, es ist meist eine begrenzte Anzahl aktueller Stoffe. Idealerweise folgt auf ein Monitoring die Archivierung der Proben. Das ermöglicht ein retrospektives Monitoring von solchen Stoffen, deren Relevanz bei der Planung des Monitoring nicht bekannt war oder für die keine validen Analyseverfahren vorlagen.

Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) hat den Auftrag, regelmäßig und nach standardisierten Verfahren Proben der Umwelt und des Menschen zu sammeln und für spätere Untersuchungen zu archivieren. Beispiele für retrospektive Monitoring-Untersuchungen und die Umsetzung der Ergebnisse in Stoffbewertung und regulatorisches Handeln liegen für Biota- sowie menschliche Proben vor. Fachleute und auch Umweltverwaltungen wenden der stofflichen Belastung der Klärschlämme immer mehr Aufmerksamkeit zu. Das macht die Matrix auch für die Umweltprobenbank interessant.

Dieses Dokument präsentiert Erfahrungen aus Monitoring-Programmen, bilanziert den Stand von Wissenschaft und Technik und stellt den behördlichen Bedarf für standardisierte Klärschlammuntersuchungen dar. Grundlage ist ein im Juni 2009 durchgeführter Workshop am Fraunhofer IME in Schmallenberg, auf dem über 30 Fachleute aus den Bereichen Kläranlagentechnik, Klärschlamm- und Umweltmonitoring sowie Chemikalienbewertung unterschiedliche Aspekte des Themas diskutiert haben. Die Ergebnisse und Umsetzungsvorschläge, die in 11 Präsentationen und drei Arbeitsgruppen behandelt wurden, sind in dieser Studie berücksichtigt.

In dieser Zusammenstellung werden hauptsächlich die Befunde von Stoffgehalten in Klärschlamm diskutiert, da dieses die ursprüngliche Projektplanung war. Erst im Verlauf des Workshops ergab sich, dass auch die Wasserphase (Kläranlagenablauf) berücksichtigt werden sollte. Da aber bereits eine Reihe von Publikationen zum Thema Stoffgehalte in Kläranlagenabläufen vorliegen, wird dieser Aspekt hier nicht ausführlich betrachtet, sondern auf diese Literaturstellen verwiesen (z.B. Rosal et al. 2009, Kolpin et al. 2002). Außerdem sind in den im Anhang zusammengestellten Veröffentlichungen zum Klärschlamm-Monitoring in einigen Fällen neben dem Schlamm auch das Kläranlagenauslaufwasser analysiert worden.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Workshop-Programm und Kurzfassungen der Präsentationen	6
1.1	Programm - Block 1: Rahmenbedingungen.....	6
1.2	Programm - Block 2: Erfahrungen Monitoring	9
1.3	Programm - Block 3: Einführung Arbeitsgruppenthemen	13
2	Zusammenfassung der Arbeitsgruppenergebnisse und der Abschlussdiskussion des Workshops..	16
2.1	Vorstellung der Ergebnisse der Arbeitsgruppe A: Probenahme von Klärschlämmen	16
2.2	Vorstellung der Ergebnisse der Arbeitsgruppe B: Probenaufbereitung, -lagerung; Vorbereitung für die Analytik	17
2.3	Vorstellung der Ergebnisse der Arbeitsgruppe C Anforderungen an ein Klärschlamm-Monitoring	19
2.4	Abschlussdiskussion.....	20
3	Überlegungen zur Probenart Klärschlamm im Konzept der Umweltprobenbank	22
3.1	Relevanz des Abwasserpfads für aktuelle Umweltbelastungen.....	22
3.2	Klärschlamm als Indikator für potentielle Stoffbelastungen des Kläranlagenablaufs/ der aquatischen Umwelt.....	26
3.3	Nutzbarkeit eines Klärschlamm-Monitoring für REACH (Umweltexposition)	26
3.4	Ergebnisse von Klärschlammuntersuchungen.....	27
3.5	Mögliche Nutzung von Daten aus einem Klärschlamm-Monitoring im Rahmen der Umweltprobenbank.....	29
4	Aspekte der Umsetzbarkeit einer standardisierten Klärschlammprobenahme	31
5	Literaturzitate	32
	Anhang: Literatur zum Klärschlamm-Monitoring.....	34

ABKÜRZUNGEN

AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
B(a)P	Benzo(a)pyren
DEHP	Diethylhexylphthalat
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate
Log Kow	Logarithmus des Verteilungskoeffizienten Octanol/Wasser
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PFC	perfluorierte Chemikalien
PNF	Probenahmefläche
PPCP	Arzneimittel und Körperpflegeprodukte (pharmaceuticals and personal care products)
REACH	Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (Regulation EC 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the R egistration, E valuation, A uthorisation and R estriction of C hemicals)
SPE	Festphasenextraktion (solid phase extraction)
SVHC	Stoffe mit besonders besorgniserregenden Eigenschaften (substances of very high concern)
TS	Trockensubstanz
UPB	Umweltprobenbank des Bundes

DANKSAGUNG

Die Autoren danken allen Workshop-Beteiligten für Unterstützung bei der Organisation und der Durchführung. Ein besonderer Dank gilt den Referenten und Referentinnen für ihre Kurzfassungen und Präsentationen sowie für die Bereitschaft, ihre Ergebnisse zur Diskussion zu stellen.

1 WORKSHOP-PROGRAMM UND KURZFASSUNGEN DER PRÄSENTATIONEN

Die Kurzfassungen der Beiträge der 11 Referenten/Referentinnen sind in den folgenden Abschnitten zusammengestellt. Die Präsentationen sind auf der Internetseite zum Workshop als pdf-Dateien abrufbar: <http://www.ime.fraunhofer.de/download/klaerschlammonitoring/>

1.1 Programm - Block 1: Rahmenbedingungen

Trends für die Chemikaliensicherheit - die Umweltprobenbank des Bundes

Jan Koschorreck

*Umweltbundesamt FG II 1.2 - Toxikologie, gesundheitsbezogene Umweltbeobachtung
Corrensplatz 1, 14195 Berlin, Tel. +49 (0) 30-8903 1502, e-mail: jan.koschorreck@uba.de*

In den 1980er Jahren begannen Umweltfachleute in der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) systematisch Proben des Menschen und der Umwelt zu sammeln und archivieren. Biologische und nicht-biologische Proben bilden in der UPB Ökosysteme ab; insgesamt 13 dieser Ökosysteme legen sich wie ein Netz über Deutschland. Menschliche Proben ergänzen die Umweltdaten mit Informationen zur Belastung der Bevölkerung. Zusammen erlauben die Proben die zeitliche sowie die räumliche Betrachtung der Belastung des Menschen in seiner Umwelt durch Chemikalien.

Alle Proben lagern in Kryobanken unter Bedingungen, die biologische und/oder chemische Veränderung ausschließen sollen. Das ermöglicht die retrospektive Untersuchung der chemischen Belastung der Nahrungsnetze und des Menschen. Derzeit lagern in der UPB etwa 190 000 menschliche Einzelproben sowie 220 000 Teilproben aus der Umwelt. In den vergangenen 20 Jahren entwickelten die Fachleute der UPB optimierte Standardarbeitsanweisungen für das Sammeln, Aufbereiten und Lagern der Proben. Chemische Messungen, die alle Probennahmen begleiten (*Real-Time* Monitoring) verlängern Jahr für Jahr die Zeitreihen für eine Auswahl bekannter Elemente und organischer Chemikalien. Die archivierten Proben nutzte das Umweltbundesamt bislang vornehmlich, um die Notwendigkeit der behördlichen Regulierung ausgewählter Chemikalien zu prüfen und ggfs. die Wirkung dieser Maßnahmen zu prüfen.

Studierende der vier deutschen Universitätsstädte Münster, Halle, Greifswald und Ulm spenden der UPB jedes Jahr Blut-, Urin- und Haarproben. Kürzlich begannen die UPB Fachleute in einer Pilotstudie Nabelschnurblut, Plazenta- und Urinproben von Neugeborenen zu sammeln und auf Chemikalien zu untersuchen. Die Umweltproben verschiedener taxonomischer Gruppen stammen von festgelegten Standorten, die verschiedene Ökosysteme abbilden. Ein Netz von 13 Probenahmeflächen deckt die Nord- und Ostsee ab, die großen Flüsse Rhein, Elbe und Donau mit ihren Zuflüssen sowie verschiedene ländliche Gebiete mit Agrar-, Wald- und stadtnahem Charakter.

Probenbanken können als Instrument des Chemikalienmanagement dienen. Die EU reguliert Chemikalien auf zwei Wegen: Über die Sicherheitsdaten in der Anmeldung/Zulassung der Stoffe und Produkte vor der Vermarktung sowie über Qualitätsziele und Grenzwerte, die nach der Markteinführung für Stoffe in den Umweltmedien gelten. In Zukunft werden Umweltproben-

banken zunehmend wichtig, da sie die beiden Säulen der Chemikaliensicherheit stützen können. Auslöser sind zwei jüngere und von einander unabhängige Entwicklungen im Chemikalienmanagement: Der Blick der Wasserrahmenrichtlinie auf die Anreicherung der Chemikalien in Umweltorganismen sowie die neuen REACH Verpflichtungen für Stoffe mit besonders besorgniserregenden Eigenschaften (substances of very high concern, SVHC). Bei der Unterstützung des REACH Prozesses können Probenbanken an drei Hebeln ansetzen:

Bislang bietet das neue Regelungsinstrument für Chemikalien REACH im Vergleich zu dem Umwelt- und Arbeitsschutzteil nur wenig Unterstützung für die Bewertung der Belastung des Konsumenten durch Chemikalien. Daten der Umweltprobenbanken können helfen und die Modellierung der Wege der Chemikalien aus der Luft, dem Wasser oder den Nahrungsnetzen zu den KonsumentInnen hin ermöglichen. Solche Modelle können auch die Ansätze der integrierten Risikobewertung verbessern.

Persistente Stoffe, die zusätzlich bioakkumulierende Eigenschaften aufweisen, sind häufig unberechenbar. Die etablierten Bewertungsansätze können die Verteilung und das Verhalten dieser Stoffe dann nicht abbilden. Die Untersuchung standardisierter Umwelt- und menschlicher Proben verbessert unser Verständnis für die Verteilungswege dieser Stoffe. Das gilt auch für die Anreicherung der Chemikalien in Nahrungsnetzen. Die Bewertungskonzepte für Bioakkumulation fußen auf (lipophiliebasierten) Ansätzen, die nicht alle Substanzen mit bioakkumulierenden Eigenschaften sicher identifizieren. Fachleute können mit Daten der Umweltprobenbanken die Biomagnifikation der Chemikalien quantifizieren, indem sie gemessene Konzentrationen in verschiedenen Ebenen eines Nahrungsnetzes in ein Verhältnis zueinander setzen.

Wenn die REACH-Mechanismen eine Chemikalie mit besonderem Gefährdungspotenzial identifizieren, dann ist es eine Option des Risikomanagement, bestimmte Anwendungen einzustellen oder zu untersagen. Um die Datenlage positiver zu gestalten können die Hersteller mit eigenen Monitoring-Kampagnen nachweisen, dass die Belastungssituation sich verbessert, weil die Konzentrationen einer Chemikalie in Mensch und Umwelt abnehmen. Aufgabe der Umweltprobenbank ist es, die Daten der Unternehmen eingehend zu prüfen und gegebenenfalls mit eigenen Zeitreihen zu ergänzen. Dazu gehört auch, die Qualitätsanforderungen an Monitoring-Ergebnisse transparent zu machen und Unternehmen im Vorfeld ihrer Studien zu beraten.

Eliminierung von organischen Spurenstoffen in Kläranlagen

Prof. Dr. Johannes Pinnekamp

Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen

Die Präsentation zeigt einen Überblick über die gegenwärtig eingesetzte Kläranlagentechnik. Als Eliminationsmechanismen spielen in Kläranlagen im Wesentlichen Adsorption an Schlamm, biologischer Abbau sowie Strippung eine Rolle. Zusätzliche Reinigungsstufen mit Techniken wie Filtration, Adsorption an Aktivkohle oder Oxidation werden erprobt, können aber zumindest in nächster Zeit aufgrund hoher Kosten und technischer Herausforderungen nicht flächendeckend eingesetzt werden.

Einsatzmöglichkeiten eines (retrospektiven) Klärschlamm-Monitoring für die Bewertung von Chemikalien im Kontext von Biozid-Richtlinie und REACH

Dr. Stefan Hahn

Fraunhofer-Institut für Toxikologie und experimentelle Medizin (ITEM), Nikolai-Fuchs-Str. 1, D-30625 Hannover, Tel. +49 (0)511 5350 326; e-mail: stefan.hahn@item.fraunhofer.de

Haushaltsprodukte (z.B. „personal care products“, Wasch- und Reinigungsmittel, Desinfektionsmittel, Konservierungsmittel, usw.) enthalten eine Vielzahl von chemischen Stoffen. Die Verwendung dieser Stoffe ist somit weit verbreitet und der übliche Eintrag in die Umwelt ist meist „down-the-drain“ über kommunale Kläranlagen und damit potentiell in Oberflächengewässer. Des Weiteren ist ein Eintrag von Verbindungen, die am Klärschlamm adsorbieren, über die Ausbringung des Klärschlammes auf den Ackerboden und damit eventuell in Nahrungsmittel, möglich. Trotz der Bedeutung dieser Pfade werden zurzeit nur wenige Substanzen einem Kläranlagen-Monitoring unterzogen.

Eine Bewertung des Risikos für die Umwelt erfolgt weitestgehend auf Basis von modellierten Werten (Konzentration im Influent, Effluent und Schlamm), die abhängig sind von der Unsicherheit der zugrunde gelegten substanz-inhärenten Eigenschaften (Dampfdruck (Henry), Adsorption (Koc), biologischer Abbau, usw.). Gemessene Konzentrationen können aber - im Einzelfall - um Größenordnungen abweichen, wenn die Modelle (z.B. SimpleTreat) an ihre Grenzen stoßen. Allerdings ist ein Monitoring sehr arbeits- und kostenintensiv, so dass dieses nicht immer eine Alternative darstellt. Des Weiteren sind für eine Vielzahl von Verbindungen - oft aus technischen Gründen - keine oder nur bedingt analytische Methoden zur Bestimmung von Rückständen in Oberflächenwasser, Sediment, Boden oder auch Klärschlamm verfügbar.

In den letzten Jahren wurden einige Richtlinien (z.B. BPD, REACH, usw.) verabschiedet, die die Verwendung und Verbreitung chemischer Stoffe und Produkte langfristig beeinflussen werden. Damit einhergehen werden unter anderem das Erkennen von „neuen“ persistenten oder bioakkumulierenden Stoffen, das Einführen von Risiko-Minimierungs-Maßnahmen, oder neuere Analysetechniken.

Mit der Archivierung von Klärschlamm-Proben verbunden wäre die Möglichkeit eines retrospektiven Monitoring, insbesondere von solchen Stoffen, deren Relevanz zum Zeitpunkt des aktuellen Monitoring nicht bekannt war oder für die keine geeigneten Analyseverfahren vorlagen. Möglich wäre damit auch ein nachträglicher Vergleich der adsorbierten Stoff-Fraktion (und mittels Modellierung auch der Effluent-Konzentration) mit der Konzentration im Boden und der möglichen Anreicherung in Wasserorganismen. Außerdem wäre es dann möglich, den Erfolg von Risiko-Minimierungs-Maßnahmen zu überprüfen.

Monitoring-Konzept zur Bestimmung des Hintergrundgehaltes von prioritären und „aufkommenden“ Stoffen am Beispiel Klärschlamm

Dr. Bernd Manfred Gawlik

European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability (JRC IES), I-21027 Ispra, Italy, Tel. +39 0332 78 9487, e-mail: bernd.gawlik@jrc.ec.europa.eu

Die Untersuchung der Abbau- und Transferpfade von Stoffen, die als Folge anthropogener Tätigkeiten bewusst oder unbewusst in die Umwelt eingeleitet werden, ist integraler Bestandteil der Europäischen Umweltgesetzgebung. Das Wissen aus der Umweltüberwachung ist somit von entscheidender Bedeutung für den Umwelt- und Naturschutz. In den letzten 30 Jahren hat die Europäische Union eine Vielzahl umweltbezogener Richtlinien entwickelt und implementiert. Dies ging einher mit dem Festsetzen einer beträchtlichen Anzahl harmonisierter Grenz- oder Richtwerte für klassische Schadstoffen in den unterschiedlichsten Medien. Parallel zu dieser Entwicklung bezüglich der Regulierung „konventioneller“ Schadstoffe, wie zum Beispiel im Kontext der Wasserrahmenrichtlinie, wurde in den Mitgliedsstaaten eine komplexe Überwachungs- und Report-Infrastruktur aufgebaut.

Im Vergleich dazu lässt das Wissen und der Informationsstand bezüglich neuer oder nicht-regulierter Stoffe (Stichwort „emerging pollutants“) de facto in den allermeisten Fällen keinen europaweiten Überblick zu. Genau dieses Kenntnis wäre aber notwendig, um über eventuelle Risiken, Folgen und Schutzmechanismen auf europäischer Ebene zu entscheiden.

In gleichem Maße fehlt der Gemeinschaft ein geeigneter Mechanismus zur Bewertung der Effizienz ergriffener Maßnahmen zum Beispiel bei der Zulassung einer Chemikalie (d.h. REACH). Zudem gesellt sich eine allgemeine Verunsicherung des Bürgers durch eine oftmals unsachliche und aus dem Kontext gerissene Darstellung bezüglich dem vermeintlichen Auffinden von Schadstoffen „in der Umwelt“ bzw. deren Wirkung auf Mensch und Natur.

Das JRC hat deshalb ein neues, nicht-probabilistisches Konzept zum Erstellen von ersten europaweiten bzw. pan-regionalen „Momentaufnahmen“ bezüglich des Auftretens neuer und weniger-untersuchter Verbindungen in verschiedenen Medien und Matrices entwickelt. Erste Erfahrungen der Anwendung im aquatischen Bereich werden vorgestellt und auf ein entsprechendes Monitoring-Konzept für neue und weniger-untersuchte Stoffe in Klärschlämmen und Effluenten übertragen.

1.2 Programm - Block 2: Erfahrungen Monitoring

Erfahrungen mit dem Klärschlamm-Monitoring in Nordrhein-Westfalen

Dr. Michael Oberdörfer

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, 46610 Recklinghausen, Tel. +49 (0) 2361/305-2546, e-mail: michael.oberdoerfer@lanuv.nrw.de

In NRW wird von den insgesamt ca. 400.000 t Klärschlamm, die jährlich bei den kommunalen Kläranlagen erzeugt werden, ungefähr ein Viertel direkt in die Landwirtschaft gegeben. Über die Entsorgungswege Landschaftsbau und Kompostierung gelangen weitere Mengen auf Böden. Aufgrund seiner Funktion als Schadstoffsенке der Abwasserreinigung werden im Klärschlamm

nicht abgebaute Schadstoffe angereichert. Diese Schadstoffe stammen aus Haushaltungen, Gewerbe- und Industriebetrieben und auch aus diffusen Einträgen über die Entwässerung von Straßen oder sonstigen befestigten Flächen.

Im Jahre 2001 hat das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW das damalige Landesumweltamt mit einer umfassenden Untersuchung organischer Schadstoffe in kommunalen Klärschlämmen beauftragt. In den Jahren 2001 und 2002 wurden bei 158 Kläranlagen Proben genommen. Der Schlamm aus 141 Anlagen wurde einmal untersucht, der Schlamm aus 15 Anlagen wurde mehrmals (5) untersucht, mit einem zeitlichen Abstand von jeweils ca. 2 Monaten. Es wurden 72 organische und 7 anorganische Schadstoffe untersucht, wobei damals bei nur 18 organischen Schadstoffen ein Nachweis nicht möglich war.

Die Auswertung der Daten zeigte:

- Ubiquitär vorhandene Schadstoffe weisen im Unterschied zu Schadstoffen aus Punktquellen eine geringe zeitliche Variation der Konzentration im Klärschlamm auf.
- Das Beispiel der Fluortenside zeigt, dass das Vorhandensein von Klärschlammproben in einer Umweltprobenbank durchaus wünschenswert ist.
- Die Parameter
 - Charakteristik des Einzugsgebiets der Kläranlage,
 - eingesetztes Klärverfahren,
 - Art der Schlammbehandlunghaben überwiegend einen geringen Einfluss auf die Schadstoffgehalte.
- Die Konzentration der meisten Schadstoffe wird primär durch Charakteristika des Einzugsgebietes bestimmt.
- Bei einigen Substanzen tritt das Verfahren der Schlammstabilisierung (aerob/anaerob) als wichtige Einflussgröße hervor.
- Die Klärtechnik spielt als Einflussfaktor keine wesentliche Rolle (Ausnahme: chem. Fällung bei Nonylphenol).

Erfahrungen aus dem Klärschlamm-Monitoring in der Schweiz

Thomas Kupper

Berner Fachhochschule - Schweizerische Hochschule für Landwirtschaft, (SHL), Länggasse 85, CH-3052 Zollikofen, Tel. +41 (0) 31 910 21 17, e-mail: thomas.kupper@bfh.ch

Abwasser enthält zahlreiche Schadstoffe anthropogener Herkunft. Nach ihrer Verwendung gelangen sie mit dem verbrauchten Wasser aus privaten Haushalten sowie aus Industrie und Gewerbe oder via Oberflächenabfluss in die Kanalisation. In den Kläranlagen werden lipophile Verbindungen weitgehend an die Feststoffe adsorbiert. Deshalb enthält Klärschlamm eine Vielzahl von Schadstoffen und ist eine geeignete Matrix zur Beobachtung anthropogener Emissionen. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK, 16 Leitverbindungen der EPA), polychlorierte Biphenyle (PCB; Kongeneren Nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180), Organochlorpestizide (HCB, β -HCH, Lindan, Heptachlor, Heptachlor-Epoxid, Aldrin, Endosulfan, DDE, Dieldrin, Endrin, DDD, DDT), Phthalate (16 Einzelverbindungen mit bis(2-Ethylhexyl)phthalat, DEHP als wichtigstem Vertreter), UV Filter (Methylbenzylidencampher, 4-MBC; Octylmethoxycinnamat,

OMC; Octocrylen, OC; Octyltriazon, OT), Biozide (Carbendazim, Diuron, Irgarol 1051®, Othilion, Permethrin, Tributylzinn, TBT; Triphenylzinn, TPT), synthetische Duftstoffe (polyzyklische Moschus-Verbindungen: HHCB, AHTN, ADBI, AHDI, ATII, HHCB-Lacton), polybromierte Flammschutzmittel (polybromierte Diphenylether, Hexabromcyclododecan), Nonylphenolpolyethoxylate (NPnEO) und lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) wurden im stabilisierten Klärschlamm (Probenahme im Stapelbehälter) von insgesamt über 20 typisierten und eingehend beschriebenen Beobachtungsstandorten (Kläranlage und dazu gehöriges Einzugsgebiet) eines Beobachtungsnetzes in der Schweiz untersucht. Die mittleren Gehalte im Klärschlamm lagen im Bereich von 2 g/kg TS (Trockensubstanz) für die LAS, von 40 bis 50 mg/kg TS für NPnEO und DEHP, von 2 bis 20 mg/kg TS für die Summe der 16 PAK, die UV-Filter 4-MBC, OC, OT, die Duftstoffe HHCB, AHTN sowie HHCB-Lakton und von 10 bis 500 µg/kg TS für die Summe der 7 PCB, die Organochlorpestizide, die Mehrzahl der Phthalate, den UV-Filter OMC, die Duftstoffe ADBI, AHDI, ATII, die Biozide und die polybromierten Flammschutzmittel. Einzelne Organochlorpestizide und Biozide wiesen Konzentrationen von weniger als 10 µg/kg TS auf. Die spezifischen Frachten (Fracht pro angeschlossenen Einwohner) im Klärschlamm in verschiedenen Typen von Beobachtungsstandorten zeigten, dass für alle Stoffe eine Hintergrundbelastung vorliegt, welche auf Einträge von privaten Haushalten ausgehen dürfte. Oberflächenabfluss ist für PAK, PCB, Biozide und polybromierte Flammschutzmittel die Hauptquelle. Einträge erfolgen zusätzlich via Industrie. Polyzyklische Moschus-Verbindungen werden fast ausschließlich von den privaten Haushalten freigesetzt.

Neue Schadstoffe in Klärschlämmen - Erfahrungen aus Untersuchungen in Baden-Württemberg

Dr. Bertram Kuch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart, 70569 Stuttgart-Büsnau, Tel. +49 (0) 711 685 65443, e-mail: bertram.kuch@iswa.uni-stuttgart.de

Die Vielfalt an organischen Mikroverunreinigungen, die in der Umwelt nachgewiesen werden können, nimmt einhergehend mit einer ständig anwachsenden Produktvielfalt und nicht zuletzt wegen der empfindlicher werdenden instrumentellen Spurenanalytik Analytik immer stärker zu. Das Spektrum der Substanzen reicht von Arzneimittelwirkstoffen über Kunststoffadditive bis hin zu Inhalts- und Hilfsstoffen aus kosmetischen Produkten. Die Schaffung neuer Anwendungsbereiche oder Märkte, Neuentwicklungen oder Verbote von Substanzen führen zu teilweise raschen Änderungen des Gesamtcocktails.

Prinzipiell stellt eine Klärschlammprobe ein archivierendes Medium für die Belastungssituation zum Zeitpunkt der Probennahme dar, wobei der Schnappschuss insbesondere den Teilbereich der Substanzen mit großer Partikelbindungstendenz widerspiegelt. Für Retrospektiven ist neben der Stabilität von Rückstellproben vor allem die Repräsentativität von großer Bedeutung. Besonderheiten bei der Schlammstabilisierung oder regiospezifische Punktbelastungen können zu Fehlinterpretationen führen. Hilfreich für zukünftige Interpretationen und Bewertungen ist die umfassende Kenntnis und Dokumentation der „Anamnese“ archivierter Klärschlämme einschließlich örtlicher Gegebenheiten.

Als Beispiel für regiospezifische Belastungen sind einige Vertreter aus der Gruppe der polybromierten Verbindungen zu nennen. Bei Untersuchungen von baden-württembergischen Klärschlämmen mit einer gleichmäßigen Belastung an polybromierten Diphenylethern (PBDE) und dem Reaktivflammschutzmittel Tetrabrombisphenol A konnten ausgeprägte Konzentrationspitzen bei Brombenzolen und -Phenolen bis zu mehreren mg/kg TS festgestellt werden. Ein stetes Auftreten zeigten Xenoestrogene wie Bisphenol A, 4-t-Octylphenol, 2-Hydroxybiphenyl, 4-Hydroxybiphenyl, die 4-Nonylphenole und verschiedene Antioxidantien. Die über ein in-vitro-Testsystem ermittelte estrogene Gesamtkativität der Klärschlämme lag - ausgedrückt in Einheiten der Bezugssubstanz 17 β -Estradiol - zwischen < 0,1 μ g/kg TS und maximal 18 μ g/kg TS.

Monitoring organischer Spurenstoffe im Klärschlamm in Bayern

Dr. Marion Letzel

Bayerisches Landesamt für Umwelt, Referat 76, Lazarettstr. 67, 80636 München, Tel. +49 (0) 89 9214 1094, e-mail: marion.letzel@lfu.bayern.de

Nicht erst seit dem PFT-Skandal in Nordrhein-Westfalen und den nachfolgenden bundesweiten Funden von PFT in zahlreichen Klärschlämmen ist die Belastung des Klärschlammes mit organischen Spurenstoffen Gegenstand intensiver Diskussion. Um zum einen über aktuelle und repräsentative Daten zu verfügen und zum anderen mögliche Minderungspotentiale erkennen zu können wird derzeit in Bayern an einer Reihe von ausgewählten Kläranlagen die Belastung mit organischen Spurenstoffen analysiert.

Insgesamt sollen im gesamten Untersuchungszeitraum bis Ende 2010 die Klärschlämme von ca. 250 Kläranlagen verschiedener Ausbaugröße mit unterschiedlicher verfahrenstechnischer Konzeption beprobt werden. Neben dem derzeit diskutierten Parameterspektrum der neuen Klärschlammverordnung werden gezielt bislang noch nicht berücksichtigte Stoffgruppen untersucht, wobei insbesondere die Relevanz der jeweiligen Substanzen im Hinblick auf mögliche Umweltkontaminationen und die Analysierbarkeit die Auswahl bestimmt hat. Das Parameterspektrum umfasst:

- Polychlorierte Biphenyle (einschließlich dioxinähnlicher PCB)
- Perfluorierte Tenside (PFT) und mögliche Ersatzstoffe
- Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
- Biozide wie Triclosan (+ Metabolit Methyl-Triclosan), Organozinnverbindungen
- Flammenschutzmittel wie polybromierte Diphenylether und Hexabromcyclododekan
- Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) und Ersatzstoffe wie Diisononylphthalat
- Nonylphenol, Octylphenol.

Im Vortrag werden die Ergebnisse der Beprobung von 2008 detailliert vorgestellt. Dabei wurde gezeigt, dass der Klärschlamm mit einer Reihe relevanter organischer Spurenstoffe belastet ist. Dieses Resultat stützt die bisherige bayerische Linie, aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung auszusteigen. Klärschlamm enthält eine bei weitem noch nicht vollständig erfasste Vielzahl von organischen Spurenstoffen, deren Wirkungen auf die Umwelt häufig noch nicht im Detail bekannt sind. Zudem können toxikologisch relevante synergistische Wirkungen einzelner in sehr geringen Konzentrationen vorkommender Stoffe noch nicht mit ausreichender Sicherheit

abgeschätzt werden. Klärschlamm sollte daher in seiner Eigenschaft als Schadstoffsenske genutzt und durch eine gesicherte thermische Behandlung aus dem Umweltkreislauf entfernt werden.

1.3 Programm - Block 3: Einführung Arbeitsgruppenthemen

Probenahme von Klärschlämmen

Dipl. Ing. Ulrich Eckhoff

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Leibnizstr. 10, 45659 Recklinghausen, Tel. +49 (0) 21115902306, E-Mail: ulrich.eckhoff@lanuv.nrw.de

Die Probenahme von Klärschlämmen ist integraler Bestandteil der Klärschlammuntersuchung. Fehler die bei der Beprobung gemacht werden, lassen sich auch mit den aufwändigsten Analysenverfahren nicht mehr korrigieren. Grundlage für die Klärschlammverwertung auf landwirtschaftlichen oder gärtnerisch genutzten Böden ist die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992. Im Anhang 1 dieser Verordnung ist festgelegt, dass die Probenahme des Klärschlammes nach der Norm DIN 38414-S1 vom November 1986 zu erfolgen hat. Diese Norm wurde vom Deutschen Institut für Normung e.V. zurückgezogen und durch die Norm EN ISO 5667-13 vom Februar 1997 ersetzt. Die inzwischen fast zwölf Jahre alte Norm beschreibt in einem wesentlich größeren Umfang die Möglichkeiten der Probenahme und wird auch im Rahmen von Zulassungsverfahren nach Klärschlammverordnung anerkannt.

Über den direkten Normenverweis hinaus schreibt die Klärschlammverordnung weitere Randbedingungen der Probenahme vor. Der Klärschlamm ist in dem Zustand zu beproben, wie dieser auf die landwirtschaftlichen Flächen aufgebracht wird. Es sind Sammelproben zu erstellen, die aus fünf Einzelproben von verschiedenen Klärschlammabgaben bestehen. Das Volumen der Einzelproben soll fünf Liter betragen. Als Probengefäß ist ein geeigneter Behälter z.B. aus Aluminium zu verwenden.

Diese Vorgaben sind für die Probenahme von Klärschlämmen zur Gewinnung von Proben für eine Umweltprobenbank nicht unbedingt notwendig. Dies zeigten Ergebnisse im Rahmen des Monitoringprogrammes in NRW. Hier wiesen die entnommenen Klärschlammproben (keine Sammelproben) eine relativ gute Homogenität auf. Maßgeblichen Einfluss auf die Homogenität dürften hierbei die Faulbehälter haben, die als Puffer dienen. Zu beachten ist allerdings der Verlust an leichtflüchtigen Stoffen, die sich im Faulgas anreichern. Die größten Probleme treten im Rahmen eines retrospektiven Monitorings dadurch auf, dass die Untersuchungsparameter zum Zeitpunkt der Probenahme unbekannt sind. Vor der Analytik „neuer“ Parameter ist in jedem Fall zu prüfen, ob die Bedingungen der Probenahme auch für diese Stoffe geeignet waren.

Grundvoraussetzung für eine qualitativ hochwertige Probenahme sind eine problemorientierte Planung und ein Probenahmeauftrag, der die Bedingungen der Entnahme eindeutig festlegt.

Probenaufarbeitung und -lagerung für die Umweltprobenbank (UPB) am Beispiel von Schwebstoffen

Karlheinz Weinfurtner

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (Fraunhofer IME), 57392 Schmallenberg, Tel. +49 (0) 2972 302 310, e-mail: karlheinz.weinfurtner@ime.fraunhofer.de

Proben mit hohen Wassergehalten stellen besondere Anforderungen an die Probenaufarbeitung hinsichtlich der Homogenität von Teilproben und der Vermeidung von Verlusten bei flüchtigen organischen Substanzen. Für die Aufbereitung und Einlagerung von Schwebstoffproben mit Wassergehalten von ca. 50-80 % im Ausgangsmaterial wurde deshalb für die Umweltprobenbank ein Verfahren entwickelt, das die Verluste von organischen Substanzen minimiert und gleichzeitig die Bildung homogener Teilproben bei verringertem Probenvolumen ermöglicht.

Dazu wird das in Schwebstofffallen gesammelte Material am Ort der Probenahme auf 2 mm gesiebt und in eine Edelstahlwanne gegeben. Anschließend wird ein Edstahlgitter eingesetzt und das Material über Flüssigstickstoff eingefroren. Die dabei entstehenden Plättchen werden unter Cryobedingungen zur Weiterverarbeitung in das Labor gebracht. Dort werden die Blättchen in einer Gefriertrocknung mit aktiver Kühlung getrocknet. Dadurch ist es möglich, auch am Ende der Gefriertrocknung im Gefriergut noch Temperaturen deutlich unter dem Gefrierpunkt einzuhalten. Das so gewonnene pulverförmige Material wird dann unter tiefkalten Bedingungen homogenisiert. Anschließend erfolgt die Bildung von Teilproben und die Einlagerung in die Umweltprobenbank unter Cryobedingungen. Begleituntersuchungen bestätigten eine gute Homogenität zwischen den gebildeten Teilproben. Für Schwermetalle lagen die Variationskoeffizienten bei der Untersuchung von jeweils sechs Teilproben bei ca. 5 % und damit vergleichbar mit der Streuung eines BCR-Referenzmaterials.

Die Wiederfindung für eine Reihe organischer Kontaminanten (u. a. Phenol, Naphthalin) lag in der Regel über 80 % und übertraf meist die Wiederfindung in Proben, die konventionell gefriergetrocknet wurden. Im Vergleich zum Standardverfahren (sofortige Aufbereitung und Analytik ohne weitere „Zwischenbearbeitung“) konnte kein Unterschied in der Wiederfindung festgestellt werden.

Als weiterer Vorteil ergab sich eine Reduzierung des einzulagernden Probenvolumens, was direkt zu Kostenvorteilen im Vergleich zur Einlagerung wasserhaltiger Proben führt.

Das vorgestellte Verfahren wird seit 2006 routinemäßig zur Probenaufbereitung von Schwebstoffen für die Umweltprobenbank verwendet.

Anforderungen an ein Klärschlamm-Monitoring im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes

Dr. Heinz Rüdel

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (Fraunhofer IME), 57392 Schmallenberg, Tel. +49 (0) 2972 302 301, e-mail: heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de

In jedem Monitoring kann nur eine begrenzte Anzahl von aktuell interessierenden Stoffen ermittelt werden. Wesentlich ist daher, dass ein Monitoring mit der Archivierung von Proben

verbunden ist. Damit wird ein retrospektives Monitoring, insbesondere von solchen Stoffen, deren Relevanz zum Zeitpunkt des aktuellen Monitoring nicht bekannt war oder für die keine validen Analyseverfahren vorlagen, möglich. Beispiele solcher retrospektiven Monitoring-Untersuchungen und deren Bedeutung für die Stoffbewertung bzw. regulatorisches Handeln liegen von Seiten der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) vor.

Bei den Überlegungen zur möglichen Integration der Probenart Klärschlamm in die UPB steht weniger die Repräsentativität des beprobten Klärschlammes im Vordergrund. So werden nur einige größere kommunale Kläranlagen in den Flusseinzugsgebieten, in denen auch andere Probenarten beprobt werden, im UPB-Programm berücksichtigt werden können. Auch wird die Probenahme nur zu einem Zeitraum pro Jahr erfolgen können (keine Jahresmischproben). Wesentlich ist aber eine standardisierte Probennahme unter jeweils ähnlichen Betriebsbedingungen (z.B. immer im Herbst; nicht nach Starkregenereignissen) sowie eine reproduzierbare Aufbereitung, die möglichst ohne Beeinträchtigung der „Stoffinformation“ in den Proben erfolgt. Langfristiges Ziel ist dabei, zukünftig in Zeitreihen vergleichbarer Proben Trends identifizieren zu können.

Besonderes geeignet scheinen Klärschlammproben für die Untersuchung der Vielzahl von Stoffen, die aus Haushalten über den Abwasserweg entsorgt werden (Inhaltsstoffe von ‚personal care products‘, Wasch- und Reinigungsmitteln, Arzneimittelwirkstoffe und Biozide, UV-Filter und Flammschutzmittel aus Textilien usw.). Hier gibt es für einige Stoffe schon aussagekräftige Monitoring-Daten. Je nach Struktur des Einzugsbereichs der gewählten Kläranlagen können aber auch Industrie, Kleingewerbe oder atmosphärische Einträge (z.B. bei Mischkanalisation) eine Rolle spielen. Über Stoffe, die aus diesen Quellen stammen, ist bislang wenig bekannt.

2 ZUSAMMENFASSUNG DER ARBEITSGRUPPENERGEBNISSE UND DER ABSCHLUSSDISKUSSION DES WORKSHOPS

2.1 Vorstellung der Ergebnisse der Arbeitsgruppe A: Probennahme von Klärschlämmen

(Moderator W. Kördel / Rapporteurin K. Hund-Rinke)

Erster Diskussionspunkt der Arbeitsgruppe war die Auswahl von Kläranlagen für eine im Rahmen der Umweltprobenbank angemessene repräsentative Kläranlagen-Beprobung. In Anbetracht der UPB-Probenahmestellen in großen Flüssen (Elbe, Donau, Rhein), wurde es als sinnvoll angesehen, möglichst dort Kläranlagen zu beproben. Für den Rhein könnte beispielsweise eine große Kläranlage mit Industrieanteil ausgewählt werden. Für die Donau bieten sich eher kleinere Anlagen (5000 Einwohner) an. Es sollten maximal ca. 10 Anlagen ausgewählt werden. Dies würde zwar keinen vollständigen repräsentativen Überblick über die Situation in Deutschland insgesamt geben, aber einen guten Einblick. Gemäß den Erfahrungen in der Schweiz werden folgende Kläranlagen-Kategorien empfohlen:

- ca. 3 kleine Kläranlagen mit Einleitung aus Mischkanalisation,
- ca. 3 kleine Kläranlagen mit Einleitung aus Trennkanalisation,
- ca. 3 große Kläranlagen (in Ballungsräumen).

Um möglichst vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, sollten die gewählten Kläranlagen immer mit der gegenwärtigen Standardtechnik arbeiten (keine „weitestgehende“ / 4. Reinigungsstufe). Um die Kosten gering zu halten, sollten logistisch günstig gelegene Anlagen ausgewählt werden.

Der zweite Diskussionspunkt betraf die Beprobung. Hier wurde betont, dass eine routinemäßige Beprobung ausschließlich durch qualifizierte Probenehmer erfolgen sollte. Auf den Einsatz häufig wechselnder Hilfskräfte sollte verzichtet werden, da die Probenahme einen entscheidenden Einfluss auf das Analyseergebnis hat. Kontinuität beim Personal hat auch den Vorteil, dass Veränderungen in den Kläranlagen leichter erkannt werden.

Bezüglich der zu beprobenden Fraktionen zeichnete sich in der Diskussion die Tendenz ab, dass es nicht ausreichend sei, nur eine Klärschlamm-Fraktion (z.B. Rücklaufschlamm) alleine zu beproben. Stattdessen wurde vorgeschlagen, dass die „Endprodukte“ beprobt werden, um eine Bilanz aller Einträge einer Kläranlage in die Umwelt aufstellen zu können. Neben dem fertigen Schlamm (anaerob aus dem Faulturm bzw. nach aerober Behandlung; Fertigprodukt) sollte möglichst auch das Ablaufwasser beprobt werden. Auf diese Weise wird auch der Primärschlamm mit erfasst, der bei der ausschließlichen Beprobung von Rücklaufschlamm nicht berücksichtigt würde.

Die Faulturmbeprobung könnte dabei durchaus unabhängig von der Verweildauer des aktuellen Schlammes durchgeführt werden. Um mögliche Eintragungsschwankungen über das Jahr (saisonale Einflüsse, z.B. bestimmte Erkältungsmedikamente im Winter, UV-Filterstoffe im Sommer) auszu-

gleichen, sollte jeweils eine Sommer/Herbst- und eine Winter/Frühjahr-Beprobung durchgeführt und zu einer Jahresprobe zusammengeführt werden. Wichtig ist in jedem Fall die ausführliche Dokumentation aller für die Probenahme relevanten Parameter (z.B. beim Schlamm: Zeitpunkt und Vorgehen bei der Probenahme, genaue Beprobungsstelle, Befüllungsgrad von Faulturm, Vor-Ort-Behandlungen wie z.B. mobile Zentrifugation usw.). Der Kläranlagen-Abfluss sollte immer als durchflussproportionale Probe entnommen werden. Die beste Umsetzung stellt eine 24 h-Mischprobe dar. Wenn die Durchflussproportionalität gewährleistet ist, können statt der 24 h-Mischprobe evtl. zur Erprobung alternativ z.B. auch 4 Proben pro Tag entnommen und zu einer Mischprobe zusammengeführt werden. Bei den Probenahmen ist insbesondere auch darauf zu achten, dass die partikuläre Phase des Ablaufwassers immer vollständig mit erfasst wird.

Als nächstes wurde das Thema Konservierung diskutiert, d.h. ob z.B. eine Konservierung der Probe vor Ort durch Tieffrieren erforderlich ist. Für die Wasserphase wäre als direkte Aufarbeitungsmethode die Festphasen-Extraktion (solid phase extraction, SPE) mit verschiedenen Sorbentien denkbar. Angesichts des für die UPB-Archivierung erforderlichen Probenvolumens von ca. 100 L scheint dies aber nicht machbar. Prinzipiell sei bei der 24 h-Mischprobe ein Einfrieren direkt ankoppelbar (so genannte Gefrierprobenehmer mit durchflussproportionaler Probenahme und direktem Einfrieren der Probe). Alternativ erscheint aber auch eine Kühlung auf z.B. 4°C akzeptabel (für den Transport und die direkte Aufarbeitung der Proben im Labor).

Als letzten Punkt diskutierte die Arbeitsgruppe den Umfang der notwendigen Dokumentation (insbesondere auch der Kläranlagen-Betriebsparameter sowie möglicher Veränderungen der Kläranlagentechnik zwischen Probenahmen). Für diese Informationen ist die Kooperation mit dem Anlagenbetreiber unerlässlich. Als wichtigste Parameter werden zusammengestellt:

- Betriebsparameter, Fällungsmittel, Stabilisierung;
- Fällungsmittel (hierbei erscheint auch eine Archivierung aller eingesetzten Hilfsstoffe als sinnvoll);
- Befüllungsgrad von Faulturm bei Schlamm-Probenahme;
- Standardbetriebsparameter der Kläranlage (Parameterauswahl an Kläranlage ausgerichtet, Minimalsatz sollte definiert werden).

2.2 Vorstellung der Ergebnisse der Arbeitsgruppe B: Probenaufbereitung, -lagerung; Vorbereitung für die Analytik

(Moderator B. Gawlik / Rapporteur K. Weinfurter)

Schwerpunkt der Arbeitsgruppe war die Frage der Probenaufbereitung nach der Probenahme. Da eine Aufbereitung der Klärschlammproben direkt am Probenahmeort nicht durchführbar ist, wurde diskutiert ob und wann die Proben eingefroren werden sollen. Von den Teilnehmern wurde einvernehmlich beschlossen ein sofortiges Einfrieren der Proben nach der Probenahme zu empfehlen, da auch bei einer Kühlung (z. B. bei 4 °C) biologische Prozesse weiterlaufen und eine Veränderung der Stoffzusammensetzung nicht ausgeschlossen werden kann. Auch in der

preEN ISO 5667-15:2007 Wasserbeschaffenheit - Probenahme, Teil 15: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Schlamm- und Sedimentproben wird eine maximale Lagerzeit von 6 Stunden für die Untersuchung von mikrobiellen und bakteriologischen Parametern in Klärschlamm empfohlen.

Ein weiterer Diskussionspunkt war die Frage wie eine Reduktion des Wassergehaltes am besten durchzuführen ist. Als Möglichkeiten kommt neben einer Gefriertrocknung auch eine Filtration oder Zentrifugation in Betracht. Die beiden letztgenannten Verfahren wurden jedoch als wenig praktikabel erachtet, da eine Zentrifugation bzw. Filtration sinnvollerweise nach der Probenahme und vor dem Einfrieren durchzuführen wäre. Dies ist jedoch mit großem instrumentellem Aufwand verbunden, der sich in der Regel nicht durchführen lässt. Als einzige praktikable Möglichkeit wird daher die Gefriertrocknung empfohlen. Es bestand Einvernehmen, dass bei diesem Verfahren Stoffverluste nicht völlig ausgeschlossen werden können. Dies gilt jedoch auch für die Alternativverfahren Zentrifugation und Filtration. Daneben zeigen die Erfahrungen bei der Aufbereitung von Schwebstoffen für die Umweltprobenbank, dass sich mit einer gekühlten Gefriertrocknung die Verluste an organischen Stoffen reduzieren lassen. Weiterhin ist eine Gefriertrocknung von Klärschlämmen zur Bestimmung organischer Parameter im Klärschlamm z.B. in der Klärschlammverordnung vorgeschrieben und durch entsprechende Normen definiert. (z. B. DIN 38414-22:2000-9: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Teil 22: Bestimmung des Gefriertrockenrückstandes und Herstellung der Gefriertrockenmasse eines Schlammes (S 22) und DIN EN ISO 16720:2007-6: Bodenbeschaffenheit - Vorbehandlung von Proben durch Gefriertrocknung für die anschließende Analyse).

Als letzter Fragenkomplex wurde der Umfang der Grundcharakterisierung diskutiert. Für organische und anorganische Kontaminanten wurde vorgeschlagen, sich am Analysenspektrum der anderen Matrices innerhalb der Umweltprobenbank zu orientieren. Als weitere, klärschlamm-spezifische Parameter sollten erfasst werden: TS-Gehalt, TOC (filtriert und unfiltriert); pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur sollten direkt bei der Probenahme bestimmt werden. Weiterhin soll, soweit möglich, die Witterung vor und während der Probenahme erfasst werden sowie relevante Betriebsparameter der Kläranlage. Wie bei allen anderen Probenmatrices ist eine SOP zu erstellen, in der alle relevanten Arbeitsschritte beschrieben und die vor Ort zu erfassenden Daten auf Formblättern dokumentiert werden können.

Da die ursprüngliche Planung nur eine Beprobung von Klärschlamm vorsah, wurde in dieser Arbeitsgruppe keine Diskussion zur Aufbereitung von Kläranlagenabläufen geführt. Zwar ist auch hier eine Gefriertrocknung prinzipiell möglich, aber der Aufwand ist wesentlich höher (größeres Volumen, längere Trocknungszeiten). Eine Aufarbeitung durch Festphasenextraktion direkt vor Ort erscheint sinnvoll (siehe auch Wahle 2005; wesentliche Aspekte: Nutzung verschiedener Sorbentien, danach Tieffrieren; Mitarchivieren von unbenutztem SPE-Material für Vergleichsuntersuchungen).

Generell wurde von der Arbeitsgruppe empfohlen, noch unklare Fragen wie Haltbarkeit von Proben, die Stabilität und Verlusten bei der Aufbereitung (z.B. für PFC, Pharmazeutika) in einem Vorprojekt zu klären.

2.3 Vorstellung der Ergebnisse der Arbeitsgruppe C Anforderungen an ein Klärschlamm-Monitoring

(Moderator J. Koschorreck / Rapporteur H. Rüdell)

Zunächst wurde reihum die Meinung der TeilnehmerInnen abgefragt, inwieweit diese die Aufnahme einer Klärschlammbeobachtung im Rahmen der UPB als nützlich ansehen. Bei Betrachtung des Verhältnisses des potentiellen Nutzens zu den möglichen Kosten war das Meinungsbild verhalten positiv. Eine Betrachtung nur des Nutzens der Klärschlammbeobachtung ohne Berücksichtigung der möglichen Kosten fiel deutlich positiver aus. Am Ende der Diskussion war zudem durch die Klärung einiger Fragen die Zustimmung mehrerer TeilnehmerInnen gestiegen. So wurde die Vernetzungsmöglichkeiten mit anderen UPB-Probenarten als positiver Aspekt gesehen (integrative Risikoabschätzung) sowie die Machbarkeit (z.B. im Hinblick auf die Durchführbarkeit der Probenahme, Aufarbeitung und Archivierung) als praktikabel eingeschätzt.

Ein großer Nutzen regelmäßiger Kläranlagenbeobachtungen wird für die Stoffgruppe der Arzneimittel gesehen (insbesondere auch die Möglichkeit zukünftiger retrospektiver Analysen, optimalerweise auch unter Berücksichtigung der Wasserphase). Als Vorteil der Kläranlagenbeobachtung im Rahmen der UPB wird auch die Möglichkeit des *non-target*-Screenings auf unbekannte Stoffe genannt (Schließung von Informationslücken sowohl im Schlamm als auch im Kläranlagenablauf). Ein anderer Aspekt ist die mit der Archivierung gegebene einzigartige Möglichkeit retrospektiver Betrachtungen wie sie gegenwärtig z.B. bei den dioxinähnlichen PCBs sehr nützlich wäre. Gerade unter dem Aspekt, dass derzeit der Abwasserpfad qualitativ und quantitativ am bedeutendsten für Umwelteinträge durch Stoffe ist (insbesondere für Einträge aus Haushalten, z.B. Reinigungs- und Körperpflegemittel, Ausscheidungen von Medikamenten), wird dem Monitoring von Kläranlagen insgesamt große Bedeutung beigemessen.

Als weiterer wichtiger Aspekt wird aufgeführt, dass Kläranlagen eine wesentliche Schnittstelle zwischen Mensch (Anthroposphäre) und Umwelt sind. Erkenntnisse aus der Untersuchung von Klärschlämmen können im Sinne vorsorglicher Umweltpolitik als Basis zur Priorisierung behördlicher Aktivitäten dienen (Identifizierung von Stoffen mit Handlungsbedarf, die in Haushaltsprodukten eingesetzt werden). Dies bietet die Chance, durch die Einbeziehung des Klärschlamm-Monitoring in die UPB zeitliche Vorteile zu erzielen (schnellere Erkennung möglicher Problemstoffe mit früherer Möglichkeit zum Handeln).

Grundsätzlich wird ein Klärschlamm-Monitoring auch als Thema der UPB angesehen, da eine Aufgabe der UPB die Kontrolle stofflicher Gesetze ist. Die Einbeziehung von Klärschlamm könnte hier zusätzliche Möglichkeiten für den Vollzug der entsprechenden Regelwerke (REACH, Biozidprodukte-Richtlinie) bieten. Ein anderer Aspekt ist, dass einige UPB-Probenahmestellen in Flüssen

durch flussaufwärts gelegene große Kläranlagen beeinflusst sind (z.B. Saar und Saale). Hier wäre eine gute Möglichkeit, im Klärschlamm identifizierte Stoffe dann auch in Biota zu untersuchen, um mögliche Anreicherungen frühzeitig zu erkennen.

Für die Stoffgruppe der Biozide wird ein Kläranlagen-Monitoring ambivalent gesehen, da nicht klar sei, ob nicht Einträge über andere Pfade relevanter sind (z.B. direkte Gewässereinträge von konserviertem Kühlwasser). In bebauten Gebieten sind aber beispielsweise Algizide in Fassadenanstrichen relevant. Andererseits könnte ein retrospektives Klärschlamm-Monitoring in Zukunft nützlich sein, da es infolge geänderter gesetzlicher Rahmenbedingungen große Änderungen im Biozidmarkt gibt und Substitutionen zu erwarten sind. Hier könnte Klärschlamm als Indikator für Wassereinträge genutzt werden, sofern valide K_{oc}/K_{sludge} -Adsorptionsdaten verfügbar sind. Für Biozide wäre weiterhin vorteilhaft, dass Wirkstoffe, die in unterschiedlichen Regelwerken gehandhabt werden (z.B. Biozid-Wirkstoffe, die auch als Industriechemikalie oder Kosmetika eingesetzt werden), bei einem Kläranlagen-Monitoring kumulativ erfasst werden. Hier werden Chancen für eine integrative Risikoabschätzung gesehen.

In der Arbeitsgruppe wurde auch diskutiert, welcher Zeitrahmen für die mögliche Implementierung von Klärschlamm als neue Probenarten in die UPB anzusetzen sie. Während im Humanbereich der Horizont für Neueinführungen bei ca. vier Jahren liegt (z.B. Perinatalarchiv) wurde für den Umweltbereich das Beispiel Bodenprobenahme mit zwei bis drei Jahren genannt. Es wird als notwendig erachtet, zunächst Pilotuntersuchungen durchzuführen. Bei optimalem Ablauf könnten dann die letzten Pilotuntersuchungen schon als Routineproben archiviert werden. Für den Aufbau einer UPB-Klärschlammbeprobung wird ein Zeithorizont von drei Jahren als realistisch eingeschätzt. Um die Praxisumsetzung möglichst optimal zu gestalten, sollten in einer theoretischen Vorstudie die bisherigen Erfahrungen, die teilweise auch im Rahmen des Workshop vorgestellt worden waren, ausgewertet und für die Planung berücksichtigt werden.

Damit aktuell durch REACH ausgelöste Veränderungen von Stoffanwendungen (durch Nicht-Anmeldung und Substitutionen) erfasst werden können, wäre eine möglichst schnelle Implementierung wünschenswert. Alternativ wird diskutiert, ob es nicht sinnvoller sei, das Monitoring im Bedarfsfall von den Herstellern/Importeuren als Verursacher durchführen zu lassen. Eine mögliche Verpflichtung von Inverkehrbringern zu einem entsprechenden Monitoring hätte aber den Nachteil, dass es immer nur prospektiv durchgeführt werden könnten (Implementierung erst, wenn Stoff schon Grund zur Besorgnis gibt; nur für neue Stoffe ausreichend). Zudem wäre der Aufwand für Einzelstoff-bezogene Monitoring-Aktivitäten deutlich höher.

2.4 Abschlussdiskussion

(Moderator W. Kördel)

Da als Ergebnis der Arbeitsgruppendifkussionen entgegen den ursprünglichen Überlegungen die Beprobung von Kläranlagenabläufen empfohlen wird, wird dieser Punkt kritisch hinterfragt. In der Diskussion zeigt sich aber, dass das Plenum die Entscheidung mit trägt. Zwar wird damit der

Aufwand insgesamt höher, doch sollte dies durch den zusätzlichen Nutzen zu rechtfertigen sein. Als entscheidender Vorteil wird gesehen, dass auf diese Weise Bilanzen über Einträge in die Umwelt erstellt werden können. Außerdem lässt sich - bei Realisierung der vorgeschlagenen Beprobung von Kläranlagen oberhalb von Probenahmeflächen der UPB - direkter eine Verknüpfung mit den Biota-Probenarten der UPB in Gewässern herstellen (direkter als über Abschätzung der Einträge auf Basis von Verteilungsrechnungen mit Klärschlamm Daten). Dies ließe beispielsweise eine Priorisierung von Stoffen für das Monitoring in UPB-Biota zu. Zudem wird argumentiert, dass zumindest für einige Arzneimittel der Klärschlamm als Matrix nicht relevant sei, da diese nicht oder nur in geringem Maße an Feststoffe adsorbiert werden. Die direkte Quantifizierung der Einträge in die Gewässer hätte zudem den Vorteil, dass damit die Möglichkeit für eine Modellierung gegeben wäre (sofern entsprechende physikalisch-chemische Stoffdaten vorliegen; Modellierung z.B. mit GREAT-ER, www.great-er.org).

Eine Beprobung von Anlagen mit unterschiedlicher Belastungscharakteristik (Haushalte, Mischkanalisation/Trennkanalisation) und Größe (kleine, große) wird als sinnvoll angesehen. Für die Realisierung eines Kläranlagen-Monitoring wird die Kooperation der Anlagenbetreiber als essentiell angesehen. Diese sollten deshalb frühzeitig eingebunden werden.

Der Nutzen des Kläranlagen-Monitoring wird in der Diskussion vor allem darin gesehen, dass Einträge in Gewässer und Böden erfasst werden können. Es kann als Ergänzung zu den schon routinemäßig beprobten Biota-Probenahmen betrachtet werden. Durch die höheren Belastungen in der Kläranlage (als Quelle), wird das Kläranlagen-Monitoring auch als Frühwarnsystem gesehen. Zudem bietet sich damit die Möglichkeit, Priorisierungen für das Monitoring in UPB-Biota vorzunehmen.

3 ÜBERLEGUNGEN ZUR PROBENART KLÄRSCHLAMM IM KONZEPT DER UMWELTPROBENBANK

3.1 Relevanz des Abwasserpfads für aktuelle Umweltbelastungen

Die weltweite Produktion von Chemikalien ist von 1 Million Tonnen im Jahr 1930 auf gegenwärtig etwa 400 Millionen Tonnen gestiegen. Am EU-Markt sind ungefähr 100.000 unterschiedliche Stoffe registriert. Von diesen werden 10.000 Stoffe in Mengen von über 10 Tonnen und weitere 20.000 Stoffe in Mengen zwischen 1 Tonne und 10 Tonnen vertrieben. Der Wert der weltweiten Chemieproduktion im Jahr 1998 wurde auf ca. 1200 Mrd. € geschätzt, wovon 31% auf die chemische Industrie der EU entfallen. Zu dem Zeitpunkt war sie damit die größte Chemieindustrie der Welt, gefolgt von der chemischen Industrie der USA mit 28% des Produktionswerts (Daten aus Weißbuch EU-Kommission, EU 2001). Über Produktion und Verbrauch gelangen viele dieser Stoffe in die Umwelt, insbesondere auch über den Abwasserpfad. Da viele Stoffe in Kläranlagen nicht vollständig abgebaut werden, sind sie je nach Eigenschaften im Klärschlamm und/oder im Kläranlagenablauf nachweisbar.

Im Gutachten 2008 des Sachverständigenrats für Umweltfragen (SRU 2008) wird mit Bezug auf Erhebungen des Statistischen Bundesamtes die Klärschlamm-Trockenmasse für das Jahr 2004 mit ca. 2,3 Mio. Mg angegeben. Davon wurden 58 % stofflich verwertet, wobei der Anteil der landwirtschaftlichen Verwertung gemäß Klärschlammverordnung (AbfKlärV 1992) 30,9 % beträgt. Die weitere stoffliche Verwertung gliedert sich nach landschaftsbaulichen Maßnahmen (8,4 %), Kompostierung (15,9 %) und sonstigen Verfahren (2,7 %). Die thermische Entsorgung nimmt einen Anteil von 35 % ein (Anteil steigend).

Über die Klärschlammverordnung (AbfKlärV 1992) sind bislang im Wesentlichen Einträge von Metallen in Böden geregelt. So gibt es verbindliche Grenzwerte nur für Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg und Zn. Für organische Schadstoffe werden bislang Grenzwerte für folgende Stoffe bzw. Stoffgruppen diskutiert (BMU-Arbeitsentwurf 2007): PCB, PCDD/F, AOX (Summenparameter adsorbierbare organische Halogenverbindungen), Benzo(a)pyren (als Vertreter der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe). In der Diskussion steht derzeit die Festlegung eines Klärschlamm-Grenzwertes für perfluorierte Chemikalien (PFC), die unter anderem in der Textil- oder Galvanikindustrie verwendet werden. Hierdurch soll der Einsatz PFC-belasteter Schlämme in der Landwirtschaft in Zukunft verhindert werden (SRU 2008).

Insbesondere für persistente Schadstoffe wie Moschus- oder zinnorganische Verbindungen konnte eine Anreicherung im Boden von klärschlammgedüngten Flächen nachgewiesen werden (LFU 2003). An zwei Praxisstandorten mit hohen Klärschlammaufbringungsmengen wurden Anreicherungen von Organozinnverbindungen und polyzyklischen Moschusverbindungen sowie Kupfer und Zink nachgewiesen. An einem weiteren Praxisstandort waren die Gehalte an Organozinnverbindungen und Dioxinen signifikant erhöht. Auf weiteren Versuchsflächen zeigten sich zudem deutliche Anreicherungen der genannten Stoffe und zusätzlich von Cadmium, Blei und Quecksilber sowie PCB, PAK und DDT.

Hinsichtlich der Bewertung der organischen Schadstoffe im Boden bestehen weiterhin große Unsicherheiten. Gemäß Sachverständigenrat für Umweltfragen ist es keineswegs ausreichend, bei der Bewertung lediglich den möglichen Übergang der organischen Schadstoffe in die

angebauten Nahrungsmittel zu betrachten. Vielmehr sind auch die potentiellen ökotoxikologischen Wirkungen der Stoffe in den Böden mit zu berücksichtigen (SRU 2008).

Im Schweizer SEA-Programm („Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen“; Kupper et al. 1999) wurden zur Erfassung der Stoffflüsse in der Anthroposphäre Kläranlagen untersucht. Ziele des Programms waren:

1. Die wissenschaftlich fundierte Erfassung und Interpretation der Stoffflüsse in der Anthroposphäre;
2. Die Bezeichnung der wichtigsten Quellen der Stoffe;
3. Die Herleitung von wissenschaftlich begründeten Maßnahmen zur Reduktion der Einträge von Schadstoffen;
4. Die Kontrolle der Wirksamkeit von Umweltschutzmassnahmen.

Für die Umsetzung wurden drei Typen von Kläranlage beprobt: als so genannte A-Typen wurden Kläranlagen mit häuslichem Abwasser untersucht (Trennkanalisation); B-Typen verarbeiteten häusliches Abwasser und Niederschlagswasser aus der Mischkanalisation; C-Typen erhielten häusliches Abwasser und Niederschlagswasser sowie industrielle/gewerbliche Einleitungen aus dem Einzugsgebiet (Kupper et al. 1999). Die Differenzierung wurde durchgeführt, um bei den Klärschlamm-Belastungen Zuordnungen zu Quellen vornehmen zu können (z.B. Typ A private Haushalte, atmosphärische Einträge beim Vergleich Typ A und B, industrielle Einträge durch Vergleich Typ B und C). Insgesamt 29 Kläranlagen wurden für das Programm ausgewählt. Für diese wurden die Anzahl der angeschlossenen Einwohner, die Gemeindetypen im Einzugsgebiet, Art des Kanalisationsnetzes und Regenwasser-Entlastungsbauwerke, Industrie und Gewerbe im Einzugsgebiet, Abwasserreinigung und Schlammbehandlung sowie der Verbrauch an Fällmitteln für die Abwasserreinigung erfasst. Mittels einer Wasserbilanz erfolgte die Berechnung der Anteile an häuslichem Abwasser, industriellem bzw. gewerblichem Abwasser, an Niederschlagswasser sowie an Fremdwasser im Kläranlagenzufluss. Der Anteil an Schmutzwasser (häusliches Abwasser sowie industrielles und gewerbliches Abwasser) betrug bei den A-Typen 66 - 90 % und 28 - 63 % bei den B- und C-Typen. Der Anteil an Niederschlagswasser betrug bei den B- und C-Typen 15 - 48 % während dieser bei den A-Typen niedriger lag (7 - 19 %). Die Klärschlammproduktion pro angeschlossenen Einwohner und Jahr betrug ca. 13 - 37 kg TS. Hohe Schmutzfrachten aus der Industrie führten bei C-Typen zu einer höheren Klärschlammproduktion. Ca. 20 der am besten geeigneten beprobten Kläranlagen wurden im Programm näher untersucht (Kupper et al. 1999).

Summarische Ergebnisse wurden von T. Kupper auf dem UPB-Workshop referiert (siehe Kurzfassung Kupper, Abschnitt 1.2, und Präsentation, [link](#)). Eine Übersicht gibt Tabelle 1.

Tabelle 1: Mittlere Gehalte (bezogen auf Trockensubstanz) im Klärschlamm in der Schweiz (T. Kupper; Kurzfassung Abschnitt 1.2)

Konzentrationsbereich	Stoffgruppen
2 g/kg TS	lineare Alkylbenzolsulfonate
40 - 50 mg/kg TS	Nonylphenoethoxylate, Phthalate (z.B. DEHP)
2 - 20 mg/kg TS	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffen (Summe 16 PAK), UV-Filterstoffe (z.B. Methylbenzylidencampher), synthetische Duftstoffe (z.B. polycyclischen Moschus-Verbindungen wie HHCB, AHTN)
10 - 500 µg/kg TS	polychlorierte Biphenyle (Summe von 7 PCB), Organochlorpestizide (z.B. HCB, Lindan), Biozide (z.B. Carbendazim, Tributylzinn), polybromierte Flammschutzmittel (PBDE, HBCD)

In einem Bericht der U.S. EPA (2009) erfolgte eine Auswertung der Belastung von behandelten Klärschlamm aus 74 repräsentativen kommunalen Kläranlagen („Publicly Owned Treatment Works“) für 145 Stoffe (z.B. Metalle, klassische organische Kontaminanten, Polybromierte Diphenylether PBDE, Arzneimittelwirkstoffe). Für 34 Verbindungen wurde eine ausführliche statistische Analyse durchgeführt (repräsentative Abschätzungen z.B. der Mediane, 95te-Perzentile, Mittelwerte und Standardabweichungen; siehe Tabelle 2).

Auch Metalle werden von Klärschlamm sehr stark gebunden. Entsprechend gibt es für umweltrelevante Metalle Grenzwerte für Klärschlämme, die landwirtschaftlich verwertet werden sollen (AbfklärV 1992; BMU-Arbeitsentwurf 2007). Im Hinblick auf retrospektive Untersuchungen können zukünftig auch weitere Metalle und Metallverbindungen relevant werden. Beispielsweise werden Gadolinium-Komplexe im medizinischen Bereich eingesetzt (Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie). Durch Speziesanalytik konnten so z.B. verschiedene Komplexe im Kläranlagenablaufwasser nachgewiesen werden (Künnemeyer et al. 2009). Auch der Nachweis von partikulären Metallen (Houhou et al. 2009) und künstlichen metallbasierten Nanopartikeln (Kiser et al. 2009) in Klärschlamm wurde berichtet. Andere als potentielle Klärschlamm-Belastung interessante Metalle sind die Platingruppenelemente (Pt, Pd, Rh), die insbesondere als Bestandteile von Auto-Abgaskatalysatoren in die Umwelt gelangen. Bei Mischkanalisation ist über Fahrbahnabläufe ein Eintrag in Kläranlagen zu erwarten.

Tabelle 2: Mittlere Gehalte (bezogen auf Trockensubstanz) im Klärschlamm in den USA (US EPA 2009)

Analyt	Minimum	Maximum	95te Perzentil	Median	Mittelwert	Standardabweichung	% detektiert
Metalle (mg/kg)							
Barium	77	2.117	1.396	452	572	443	100
Beryllium	0.04	2.34	1.04	0.27	0.38	0.37	98.5
Mangan	35	14.900	4.156	540	1.165	2.231	100
Molybdän	2.51	86.4	40.5	11.4	15.3	13.8	100
Silber	2	195	57	13	20	22	100
Organische Schadstoffe (µg/kg)							
4-Chloranilin	51	5.900	4.762	513	1.284	2.946	74.4
Fluoranthen	45	12.000	5.256	575	1.421	3.211	89.5
Pyren	44	14.000	6.184	634	1.654	3.981	84.9
N-Verbindungen (mg/kg)							
Nitrat/Nitrit	2	6.120	960	14	219	828	100
PBDEs (ng/kg)							
BDE-47	73.000	5.000.000	1.688.881	570.448	709.174	523.791	100
BDE-99	64.000	4.000.000	1.713.370	574.559	716.362	533.447	100
BDE-153	9.100	410.000	166.454	54.117	68.334	52.685	100
BDE-209	150.000	17.000.000	7.360.103	1.162.523	2.181.237	3.462.942	98.5
Arzneimittelwirkstoffe (µg/kg)							
4-Epitracycline (ETC)	41	4.380	3.787	620	1.135	1.741	96.0
Azithromycin	8	5.205	3.172	278	831	2.342	96.0
Carbamazepin	9	6.030	497	55	135	298	96.0
Cimetidin	4	8.330	4.789	171	1.332	10.314	89.9
Ciprofloxacin	75	40.800	23.703	10.501	10.501	17.658	100
Diphenhydramin	37	5.730	1.891	871	871	1.101	100
Doxycycline	34	5.090	1.989	877	877	1.588	92.8
Erythromycin-Total	2	180	82	36	36	58	92.9
Fluoxetin	10	3.130	539	245	245	329	96.1
Miconazol	7	9.210	2.341	1.239	1.239	7.311	95.8
Ofloxacin	25	58.100	19.304	8.573	8.573	21.998	98.5
Tetracyclin (TC)	38	5.270	2.895	1.278	1.278	2.255	97.5
Triclocarban	187	441.000	88.120	39.433	39.433	59.924	100
Triclosan	334	133.000	33.693	16.097	16.097	65.135	92.4
Steroide und Hormone (µg/kg)							
Beta-Stigmastanol	3.440	1.330.000	379.365	168.079	168.079	419.232	98.5
Campesterol	2.840	524.000	229.283	100.879	100.879	193.964	100
Cholestanol	3.860	4.590.000	1.467.636	680.046	680.046	2.374.369	100
Cholesterin	2.340	5.390.000	2.410.541	1.129.268	1.129.268	4.171.366	96.9
Coprostanol	7.720	43.700.000	8.574.467	4.366.714	4.366.714	22.636.715	100
Epicoprostanol	868	6.030.000	2.193.143	1.702.708	1.702.708	26.783.520	98.5
Stigmasterol	455	568.500	555.217	321.199	321.199	2.464.383	90.1

3.2 Klärschlamm als Indikator für potentielle Stoffbelastungen des Kläranlagenablaufs / der aquatischen Umwelt

Für viele Stoffe stellt sich im Laufe des Klärprozesses ein Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen eines Stoffes in der Festphase (Schlamm) und der Wasserphase ein. Eine relative einfache Berechnung der Verteilung ist im Modell SimpleTreat realisiert, das auch im Rahmen der Chemikalienbewertung verwendet wird (siehe Kurzfassung Hahn, Abschnitt 1.1, und Präsentation: [link](#)).

Barret et al. (2009) haben ein Drei-Kompartimenten Modell zum Verteilungsverhalten von organischen Stoffen in Kläranlagen entwickelt. Hierbei wird angenommen, dass die Stoffe entweder gelöst, an die Schlamm-Basis sorbiert oder an gelöste organische Substanz (DOC, dissolved organic carbon) sorbiert vorliegen. Die Verteilung ist auf Basis der Stoffeigenschaften berechenbar.

Heidler und Halden (2008) haben Massenbilanzen für den Verbleib von Stoffen in Kläranlagen ausgewertet. Hierbei wurde die Transformation bzw. der Abbau der Stoffe (Arzneimittelwirkstoffe, estrogene Wirkstoffe, Duftstoffe, Antibiotika und Tenside) in der Wasserphase, das Verteilungsverhalten zwischen wässriger und fester Phase sowie die Persistenz betrachtet. Das Sorptionspotential (Hydrophobizität) wurde anhand des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) und des Kohlenstoff-normalisierten Sorptionskoeffizienten (K_{oc}) beschrieben. Eine Meta-Analyse relevanter Daten identifizierte das Sorptionspotential als die bestimmende Eigenschaft für die Eliminierung von Stoffen über die Schlammfraktion. Es wurde ein nicht-lineares Modell zur Abschätzung der Persistenz abgeleitet, das nur K_{ow} bzw. K_{oc} als der Eingabe erfordert und Korrelationskoeffizienten von jeweils 0.9 erzielte. Über 50% der betrachteten Stoffe waren persistent ($\log K_{ow} > 5.2$ bzw. $\log K_{oc} > 4.4$). Demgegenüber zeigten diese Parameter keine Korrelation zum Abbauverhalten der betrachteten Stoffe. Weitere Abschätzungen der Autoren belegen, dass (sofern die Stoffe nicht leicht abbaubar sind) es eine Korrelation zwischen den Gehalten im Klärschlamm und im Kläranlagenauslauf gibt. Für Modellstoffe mit $\log K_{oc}$ -Werten von 2, 4, bzw. 6 schätzten Heidler und Halden (2008) eine Massenverteilung zwischen Klärschlamm und Kläranlagenauslauf von 17% / 83%, 87% / 13% bzw. 94% / 6% ab. Bei den stark sorbierenden Stoffen ist im Kläranlagenauslauf auch ein größerer Anteil in der Partikelphase zu finden.

Somit erscheint es möglich, für persistente Stoffe mit bekanntem (oder abgeschätztem) K_{oc} -Werten aus dem Klärschlammgehalt eine Extrapolation auf die potentielle Gewässerbelastung über den Kläranlagenablauf vorzunehmen.

3.3 Nutzbarkeit eines Klärschlamm-Monitoring für REACH (Umweltexposition)

Eine Bewertung des Risikos von chemischen Stoffen für die Umwelt (z.B. in REACH) erfolgt bisher weitestgehend auf Basis von modellierten Werten (Konzentration im Einlauf, Auslauf und Schlamm), die abhängig sind von der Unsicherheit der zugrunde gelegten stoffinhärenten Eigenschaften (Dampfdruck bzw. Henry-Konstante, Adsorption als K_{oc} , biologischer Abbau, usw.; siehe Kurzfassung Hahn, Abschnitt 1.1). Angewandt werden solche Abschätzungen beispiels-

weise für Inhaltsstoffe von Haushaltsprodukten (z.B. Duftstoffe, UV-Filter oder andere Bestandteile von „personal care products“ sowie Wasch- und Reinigungsmitteln). Beispiele sind die EU-Risk-Assessment-Reports für die polycyclischen Moschusduftstoffe Tonalid (AHTN) und Galaxolid (HHCB), wobei für diese auch eine gute Basis an Messdaten mit berücksichtigt werden konnte. Im Einzelfall können gemessene Konzentrationen aber um Größenordnungen abweichen, wenn die Modelle (z.B. SimpleTreat als Kläranlagen-Modell) an ihre Grenzen stoßen (siehe Kurzfassung Hahn, Abschnitt 1.1, und Präsentation: [link](#)).

Insgesamt wird REACH (wie auch andere stoffbezogene Richtlinien wie z.B. die Biozid-Richtlinie) die Verwendung und Verbreitung chemischer Stoffe und Produkte langfristig beeinflussen. Hierbei wird es zum „phasing out“ von Stoffen kommen sowie zu Substitutionen. Damit einhergehen werden unter anderem auch das Erkennen von „neuen“ persistenten oder bioakkumulierenden Stoffen (oder andere „substances of very high concern“, SVHC), das Einführen von Risikominimierungs-Maßnahmen oder neuere Analysetechniken. Um die Datenlage für einen Stoff positiver zu gestalten können die Hersteller mit eigenen Monitoring-Kampagnen nachweisen, dass die Belastungssituation sich verbessert, weil die Konzentrationen einer Chemikalie in Mensch und Umwelt abnehmen (siehe Kurzfassung Koschorreck, Abschnitt 1.1, und Präsentation: [link](#)).

Im Weißbuch „Strategie für eine zukünftige Chemikalienpolitik“ der EU-Kommission (EU 2001) wird festgestellt, dass ausreichende Kenntnisse über die Exposition eine unverzichtbare Voraussetzung für eine zuverlässige Risikobeurteilung sind. Als Aktion 3H wird gefordert, ein Informationssystem zu Schadstoffkonzentrationen in der Umwelt aufzubauen, um Aufschluss über Schadstoffkonzentrationen in der Umwelt und freigesetzte Chemikalien zu erhalten. Die von den Mitgliedstaaten bzw. von der Industrie ermittelten Daten sollten in einer leicht zugänglichen Form verfügbar sein. In diesem Zusammenhang erscheint ein Kläranlagen-Monitoring als ein wichtiger Aspekt, da damit Einträge sowohl in Böden als auch in die aquatische Umwelt erfasst werden können. Außerdem können die Auswirkungen von Risiko-Minimierungs-Maßnahmen überprüft werden. Ein retrospektives Klärschlamm-Monitoring (idealerweise Klärschlamm und Kläranlagenablauf) kann auch wesentlich dazu beitragen, fehlende Expositionsinformationen für zu bewertende Stoffe kurzfristig zu generieren.

3.4 Ergebnisse von Klärschlammuntersuchungen

Im Anhang sind englischsprachige Publikationen zum Klärschlamm-Monitoring aus dem Zeitraum 1996-2009 zusammengestellt. Die Anzahl der Publikation nimmt dabei im Lauf der Jahre zu. Insbesondere sind auch Untersuchungen zu „emerging substances“ durchgeführt worden (z.B. bromierte Flammschutzmittel, PPCP, Radiopharmaka, Biozide, Alkylphenole und -ethoxylate, metallische Nanopartikel), aber auch zu „klassischen“ Schadstoffen (z.B. Metalle, PAK, PCB).

In den letzten Jahren wurden auch in einer Reihe von Bundesländern Monitoring-Programme für Klärschlamm initiiert. Die Ergebnisse liegen zumeist in Form von „grauer Literatur“ vor. Beispiele sind die Ergebnisse aus Nordrhein-Westfalen (siehe Kurzfassung Oberdörfer, Abschnitt 1.2, und Präsentation: [link](#); MUNLV NRW 2004b), Bayern (siehe Kurzfassung Letzel, Abschnitt 1.2, und

Präsentation: [link](#)), Baden-Württemberg (siehe Kurzfassung Kuch, Abschnitt 1.2, und Präsentation: [link](#)), Schleswig-Holstein (Eurofins-AUA GmbH / PROWA GmbH 2007) oder Mecklenburg-Vorpommern (Kape et al. 2006). Auch in anderen Staaten wie beispielsweise der Schweiz oder den USA wurden bzw. werden derartige Monitoring-Programme für Klärschlamm betrieben (siehe Kurzfassung Kupper, Abschnitt 1.2, und Präsentation: [link](#); Kupper et al. 1999; U.S. EPA 2009).

Häufig untersuchte Stoffgruppen in diesen Programmen sind: Organozinnverbindungen, Biozide, Phthalate, synthetische Duftstoffe, estrogen-wirksame Verbindungen, LAS, PCB, PAK, bromierte Flammschutzmittel, Dioxine, Alkylphenoethoxylate und Abbauprodukte.

Innerhalb der Gruppe der Moschusverbindungen ist insbesondere HHCB (Galaxolid) häufig in höheren Konzentrationen zu finden (Eurofins-AUA GmbH / PROWA GmbH 2007). Als Hauptquellen des Eintrages werden private Haushalte angesehen, da Moschusduftstoffe typische Bestandteile von Körperpflegemitteln sind.

LAS werden als typische Bestandteile von Reinigungsmitteln ebenfalls vorwiegend durch private Haushalte über das Abwasser in die Umwelt eingetragen. Im Klärschlamm können sie in hohen Konzentrationen (bis zu g/kg) auftreten (Eurofins-AUA GmbH / PROWA GmbH 2007).

PCCD/F (Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane) gelangen hauptsächlich durch diffusen Eintrag in den Klärschlamm. Seit geraumer Zeit wird in Deutschland und der EU eine stetig und stark sinkende Dioxin- Belastung der Klärschlämme festgestellt. Es ist zu erwarten, dass dieser Trend anhält (Eurofins-AUA GmbH / PROWA GmbH 2007).

Daten zu Arzneimittelkonzentrationen im Klärschlamm sind dagegen bislang nur in sehr eingeschränktem Maße verfügbar (SRU, 2007). Ein Grund für dieses Defizit ist in den Schwierigkeiten der organischen Spurenanalytik für die Matrix Klärschlamm zu suchen. Der sichere und reproduzierbare Nachweis von Arzneistoffen im Klärschlamm und Boden stellt wesentlich höhere analytische Anforderungen als der Nachweis im Wasser (Eurofins-AUA GmbH / PROWA GmbH 2007).

Aus Skandinavien liegen Untersuchungen zur Belastungen von Klärschlämmen mit Siloxanen vor (Kaj et al. 2005a, b). Nachgewiesen wurden insbesondere die cyclischen Siloxane Octamethylcyclotetrasiloxan (D4), Decamethylcyclopentasiloxane (D5) und Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6). Höchste Gehalte wurden für D5 gefunden (bis zu ca. 90 µg/g). Alle drei cyclischen Siloxane wurden auch in Biota nachgewiesen (Kaj et al. 2005b).

Aus den Untersuchungen von Kärslämmen in Nordrhein-Westfalen (siehe Kurzfassung Oberdörfer, Abschnitt 1.2, und Präsentation: [link](#); MUNLV NRW 2004b) lässt sich folgendes Fazit ziehen:

- Zeitliche Streuung der Stoffgehalte: ubiquitär vorhandene Schadstoffe weisen im Unterschied zu Schadstoffen aus Punktquellen eine geringe zeitliche Variation der Konzentration im Klärschlamm auf.
- Die Parameter
 - Charakteristik des Einzugsgebiets der Kläranlage,
 - eingesetztes Klärverfahren,

- Art der Schlammbehandlung

haben überwiegend einen geringen Einfluss auf die Schadstoffgehalte.

- Die Konzentration der meisten Schadstoffe wird primär durch Charakteristika des Einzugsgebietes bestimmt.
- Nur bei einigen Substanzen tritt das Verfahren der Schlammstabilisierung (aerob bzw. anaerob) als wichtige Einflussgröße hervor.
- Die Klärtechnik spielt als Einflussfaktor keine wesentliche Rolle (Ausnahme: chemische Fällung bei Nonylphenol).
- Zwischen den Konzentrationen der einzelnen Schadstoffe ergeben sich nur schwache bis mittlere Korrelationen; deutliche Korrelationen der Schadstoffgehalte zeigen sich nur zwischen ubiquitär verbreiteten Stoffen. Zwischen organischen Schadstoffen finden sich starke Zusammenhänge erwartungsgemäß innerhalb der Stoffgruppen selbst.

3.5 Mögliche Nutzung von Daten aus einem Klärschlamm-Monitoring im Rahmen der Umweltprobenbank

Grundsätzliche Nutzungsmöglichkeiten für Daten aus einem im Rahmen der Umweltprobenbank etablierten Klärschlamm-Monitoring mit langfristiger Archivierung standardisierter Proben wurden im Rahmen des Workshops diskutiert (siehe z.B. Kurzfassung Hahn, Abschnitt 1.1, und Präsentation: [link](#), Kurzfassung Rüdell, Abschnitt 1.3, und Präsentation: [link](#) sowie die Ergebnisse der Arbeitsgruppe C, Abschnitt 2.3).

Als wesentliche Punkte sind hier aufzuführen:

- Klärschlamm ist eine geeignete Matrix, um Stoffbelastungen der Anthroposphäre zu charakterisieren. In Haushalten und Kleingewerbe eingesetzte Chemikalien, Reinigungs- und Waschmittel oder Inhaltsstoffe von Arzneimitteln und Körperpflegemitteln (PPCP, pharmaceuticals and personal care products) finden sich im Klärschlamm wieder. Da der Abbau in der Kläranlage nicht vollständig ist, gelangt ein Teil der Fracht in die Umwelt. Ein optimal konzipiertes Klärschlamm-Monitoring kann die Einträge qualitativ und quantitativ charakterisieren (sowohl direkt potentielle Einträge in den Boden bei einer landwirtschaftlichen Klärschlamm-Verwertung als auch indirekt Einträge in die Wasserphase anhand der über die Stoffeigenschaften abschätzbaren Verteilung von Stoffen zwischen wässriger Phase und Schlamm).
- Ein wesentlicher Nutzen ist die mit einer Klärschlamm-Archivierung ermöglichte retrospektive Analytik: Stoffe, die bislang nicht als relevant angesehen werden bzw. analytisch nicht erfassbar sind, können aufgrund neuer Erkenntnisse oder bei Weiterentwicklung der Analysetechnik in archivierten Proben untersucht werden (auch um Ergebnisse früherer Messungen abzusichern). Für perfluorierte Verbindungen (PFC), die erst nach 50 Jahren Anwendung als relevant erkannt wurden, erweist sich zurzeit die retrospektive Analytik von Biotapuben

der UPB als sehr nützlich. Auch bei anderen Stoffen, z.B. polare Verbindungen wie Biozide oder Arzneimittel, die erst seit Mitte der 1990er-Jahre nach Entwicklung routinetauglicher LC/MS messbar sind, können sich retrospektive Untersuchungen als hilfreich in der Stoffbewertung erweisen. Ein aktuelles Beispiel sind Nanopartikel, die zwar schon breit eingesetzt werden, aber bislang aufgrund fehlender umweltsanalytischer Methoden noch nicht erfasst werden können.

- Eine retrospektive Analytik ermöglicht eine Erfolgskontrolle umweltpolitischer Maßnahmen: im Rahmen der Stoffregulation, bei freiwilligen Vereinbarungen mit Produzenten z.B. zur optimierten Anwendung, aber auch bei der Überprüfung der Verbesserung der Kläranlagentechnik (z.B. Überprüfung der Eliminierung bestimmter Stoffgruppen).
- Die Ergebnisse eines Klärschlamm-Monitoring können auch genutzt werden, um Stoffe zu identifizieren, die eventuell für ein Biota-Monitoring mit UPB-Proben relevant sind. Hier kann sowohl ein *target*-Analytik-Ansatz als auch ein *non-target*-Screening zum Einsatz kommen. Da die Stoff-Konzentrationen in Kläranlagen als Schadstoffsinken relativ hoch sind, können Stoffe hier relativ einfach analytisch erfasst werden. Beim *non-target*-Screening können bei archivierten Proben insbesondere auch Zeitvergleiche durchgeführt werden (z.B. Suche nach Peaks in Chromatogrammen von aktuellen im Vergleich zu alten Proben). Analog ist ein Vergleich unterschiedlich belasteter Klärschlämme möglich (z.B. Klärschlamm aus ländlichen Regionen im Vergleich zu Klärschlamm aus Anlagen mit industriellen Einleitern).
- Archivierte Klärschlamm-Proben können bei Weiterentwicklung entsprechender biologischer Testbatterien auch genutzt werden, um besonders toxische oder spezifisch wirkende Stoffe durch chromatografische (evtl. auch immunochemische) Fraktionierung abzutrennen und dann mittels spektroskopischer Methoden zu identifizieren.
- Elektronenmikroskopische Verfahren können genutzt werden, um z.B. Nanopartikel im Klärschlamm zu charakterisieren (Unterscheidung zwischen industriell hergestellten und natürlichen Nanopartikeln; siehe Kiser et al. 2009).
- Auch eine genetische Untersuchung der Klärschlämme erscheint möglich. Hier könnten langfristige Veränderungen der Mikroorganismen-Populationen in Kläranlagen verfolgt werden oder Veränderungen im Austrag Antibiotika-resistenter Mikroorganismen in die Umwelt verfolgt werden.

4 ASPEKTE DER UMSETZBARKEIT EINER STANDARDISIERTEN KLÄRSCHLAMMPROBENAHEME

Im Rahmen der Arbeitsgruppen A (Probenahme von Klärschlämmen) und B (Probenaufbereitung, -lagerung; Vorbereitung für die Analytik) wurde während des Workshops zum Klärschlamm-Monitoring auch die praktische Umsetzung eines möglichen Monitoring für die Umweltprobenbank diskutiert. Die Ergebnisse sind in den Abschnitten 2.1 und 2.2 zusammengefasst.

Dabei ergaben sich folgende wichtige Aspekte bei einer möglichen Umsetzung eines standardisierten Klärschlamm-Monitoring:

- Zunächst solle eine Festlegung der relevanten Schlamm-Fraktion erfolgen: Rücklaufschlamm mit Wasseranteil oder ausgefallter Schlamm, der direkten Bezug zur Landwirtschaft hat. Diese Festlegung sollte entsprechend der Zielstellung des Programms erfolgen (wenn kein Monitoring des Kläranlagenablaufs erfolgt, könnte eine Beprobung des Rücklaufschlammes aussagekräftiger für die Abschätzung der potentiellen Gewässerbelastung sein).
- Häufigkeit der Probenahme pro Jahr: evtl. mehrmals, falls es größere Unterschied der Stoffbelastungen im Jahresverlauf gibt, z.B. UV-Filterstoffe nur im Sommer, Enteisungsmittel nur im Winter. Nach den Ergebnissen in Nordrhein-Westfalen ist dies aber (zumindest für die bislang untersuchten Stoffgruppen) nicht zu erwarten (siehe Kurzfassung Oberdörfer, Abschnitt 1.2, und Präsentation: [link](#); MUNLV NRW 2004b)
- Bei Verwendung von Rücklaufschlamm sollten Mehrtagesmischproben mit automatischen Probenahmesystemen genommen werden. Eine Alternative könnten Batch-Proben zu optimierten Zeitpunkten sein. Bei Beprobung des ausgefallten Schlammes kann nur eine Batch-Beprobung erfolgen.
- Essentiell ist die Dokumentation aller relevanten Betriebsparameter der Kläranlage (insbesondere auch die Dosierung von Fällungsmitteln) sowie möglicher Veränderungen der Kläranlagentechnik zwischen Probenahmen; dazu ist die Kooperation der Anlagenbetreiber zu suchen (evtl. ist eine Anonymisierung der Kläranlage vorzusehen, indem nur auf das jeweilige Einzugsgebiet Bezug genommen wird)
- Bei der Auswahl der Probenahmestellen sollte auf die Einbindung in die bestehenden Probenahmegebiete geachtet werden (z.B. Einzugsgebiete von Saar, Rhein, Elbe, Saale, Donau; möglichst auch Verbindung zu Städten mit Humanprobenbank-Beprobung, z.B. Ulm, Halle)

5 LITERATURZITATE

- AbfKlärV (1992): Klärschlammverordnung vom 15. April 1992 (BGBl. I S. 912), zuletzt geändert durch Artikel 4 der Verordnung vom 20. Oktober 2006 (BGBl. I S. 2298)
- Barret M, Patureau D, Latrille E, Carrère H. (2009): A three-compartment model for micro-pollutants sorption in sludge: Methodological approach and insights. Water Res. Aug 27. [Epub ahead of print]
- BMU-Arbeitsentwurf (2007): Novellierung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) - Synoptische Darstellung der Änderungsvorschläge Arbeitsentwurf - Stand 19.11.2007
http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/novellierung_klaerschlammverordnung.pdf / <http://www.bmu.de/abfallwirtschaft/downloads/doc/40647.php>
- EU (2001): Weißbuch - Strategie für eine zukünftige Chemikalienpolitik. KOM(2001) 88 endgültig. EU-Kommission, Brüssel, 27.2.2001. http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2001/com2001_0088de01.pdf
- EU (2006): Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:396:0001:0851:DE:PDF>
- Eurofins-AUA GmbH / PROWA GmbH (2007): Bewertung der (organischen) Schadstoffbelastung kommunaler Klärschlämme in Schleswig-Holstein hinsichtlich der zukünftigen landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. Bericht für das Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume (MLUR), Kiel. Eurofins-AUA GmbH, Jena und PROWA Ingenieure Dresden GmbH, Dresden. Dezember 2007
- Heidler J., Halden R. U. (2008): Meta-analysis of mass balances examining chemical fate during wastewater treatment. Environ. Sci. Technol. 42:6324-6332
- Houhou J., Lartiges B.S., Montarges-Pelletier E., Sieliechi J., Ghanbaja J., Kohler A. (2009): Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. Sci. Total Environ. 407(23):6052-6062
- Kaj L., Andersson J., Palm Cousins A., Remberger M., Brorström-Lundén E., Cato I. 2005a. Results from the Swedish National Screening Programme 2004 - Subreport 4: Siloxanes. IVL Report B 1643
- Kaj L., Schlabach M., Andersson J., Palm Cousins A., Schmidbauer N., Brorström-Lundén E. 2005b. Siloxanes in the Nordic Environment. TemaNord 2005:593
- Kape H.-E., Pöplau R., Didik H., Schaecke B. (2006): Bericht zur Belastung von Klärschlämmen aus der kommunalen Abwasserbehandlung von Mecklenburg-Vorpommern mit organischen Schadstoffen. Landwirtschaftliche Fachbehörde M-V, Rostock, und Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie M-V, Güstrow. <http://www.lung.mv-regierung.de/dateien/ks-bericht06-endfassung.pdf>
- Kiser M. A., Westerhoff P., Benn T., Wang Y., Prez-Rivera J., Hristovski K. (2009): Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants. Environ. Sci. Technol. 43(17):6757-6763

- Künnemeyer J., Terborg L., Meermann B., Brauckmann C., Möller I., Scheffer A., Karst U. (2009): Speciation Analysis of Gadolinium Chelates in Hospital Effluents and Wastewater Treatment Plant Sewage by a Novel HILIC/ICP-MS Method. *Environ. Sci. Technol.* 43(8):2884-2890
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. (2002): Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36(6):1202-1211
- Kupper T., Chassot G.M. und Candinas T. (1999): Klärschlamm als Indikator des Stoffwechsels der Anthroposphäre. Projekt SEA: Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) und Eawag Aquatic Research Dübendorf (Siedlungswasserwirtschaft) http://www.sea.eawag.ch/inhalt/sites/projekte/pdf/Schlussbericht_SEA_Teil_1_1999.pdf
- LFU (2003): Schadstoffe in klärschlammgedüngten Ackerböden Baden-Württembergs. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/13541/schadstoffe_klaerschlammgeduengt.pdf?command=downloadContent&filename=schadstoffe_klaerschlammgeduengt.pdf
- MUNLV NRW (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen) (2004a): Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Teil C: Vergleichende Bewertung der Umwelterheblichkeit der Verwertung von Sekundärrohstoffdüngern. Düsseldorf: MUNLV NRW.
- MUNLV NRW (2004b): Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Teil D: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen aus der kommunalen Abwasserbehandlung. Düsseldorf: MUNLV NRW.
- Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón J.A., Petre A., García-Calvo E., Gómez M.J., Agüera A., Fernández-Alba A.R. (2009): Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Res.* 2009 Jul 9. DOI: 10.1016/j.watres.2009.07.004
- SRU (2007): Sachverständigenrat für Umweltfragen (SRU), Arzneimittel in der Umwelt. Stellungnahme. April 2007, ISSN 1612-2968
- SRU (2008): Sachverständigenrat für Umweltfragen (SRU), Umweltgutachten 2008: Umweltschutz im Zeichen des Klimawandels. Band 1. Berlin, Erich Schmidt-Verlag Juni 2008. Auszug: http://www.umweltrat.de/cae/servlet/contentblob/465442/publicationFile/34306/2008_Umweltgutachten_HD_Band1.pdf
- U.S. EPA (2009): Targeted National Sewage Sludge Survey Statistical Analysis Report. Report EPA-822-R-08-018. U.S. EPA Office of Water, Washington, DC, USA <http://www.epa.gov/waterscience/biosolids/tnsss-stat.pdf>
- Wahle U. (2005): Wasser als Probenart. Literaturstudie. Fraunhofer IME, Schmallenberg.
- Weissbuch EU-Kommission KOM(2001)88 (2001): Strategie für eine zukünftige Chemikalienpolitik. Brüssel, EU-Kommission. http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2001/com2001_0088de01.pdf

ANHANG: LITERATUR ZUM KLÄRSCHLAMM-MONITORING

Im Folgenden sind Literaturstellen zusammengestellt, die Methoden und Ergebnisse zum Klärschlamm-Monitoring beschreiben. Die zugrundeliegende Recherche berücksichtigte den Zeitraum 1996-2009. Die Publikationen stammen im Wesentlichen aus den letzten fünf Jahren, da erst dann geeignete Analysemethoden insbesondere für polare Stoffe zur Verfügung standen.

Die Kurzfassungen wurden der frei zugänglichen US-amerikanischen Datenbank PubMed (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed>) entnommen, in der auch alle relevanten Zeitschriften aus dem Bereich der Umweltforschung enthalten sind. Das Copyright der hier aufgeführten Kurzfassungen liegt bei den Verlagen der entsprechenden Zeitschriften.

Die Kurzfassungen sind chronologisch absteigend sortiert.

Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes

Sci Total Environ. 2010, 408(3):563-570. Epub 2009 Nov 5.

González MM, Martín J, Santos JL, Aparicio I, Alonso E.

Department of Analytical Chemistry, Chemical Engineering School, University of Seville, C/ Virgen de Africa 7, E-41011 Seville, Spain.

In the present work, the concentrations of the organic pollutants nonylphenol (NP) and nonylphenol mono- and diethoxylates (NP1EO and NP2EO, respectively) in primary, secondary, mixed, aerobically-digested, anaerobically-digested, dehydrated, compost and lagoon sludge samples from different sludge treatments have been evaluated. Toxicological risk assessment of these compounds in sludge and sludge-amended soil has also been reported. NP, NP1EO and NP2EO were monitored in sludge samples obtained from treatment plants located in Andalusia (south of Spain) based on anaerobic treatments (11 anaerobic-digestion wastewater treatment plants and 3 anaerobic wastewater stabilization ponds) or on aerobic treatments (3 aerobic-digestion wastewater treatment plants, 1 dehydration treatment plant and 2 composting plants). The sum of NP, NP1EO and NP2EO (NPE) concentrations has been evaluated in relation to the limit value of 50 mg/kg set by the European Union Sludge Directive draft published in April 2000 (Working Document on Sludge). In most of the samples, NP was present at higher concentration levels (mean value 88.0 mg/kg dm) than NP1EO (mean value 33.8 mg/kg dm) and NP2EO (mean value 14.0 mg/kg dm). The most contaminated samples were compost, anaerobically-digested sludge, lagoon sludge and aerobically-digested sludge samples, which contained NPE concentrations in the ranges 44-962 mg/kg dm, 8-669 mg/kg dm, 27-319 mg/kg dm and 61-282 mg/kg dm, respectively. Risk quotients, expressed as the ratios between environmental concentrations and the predicted no-effect concentrations, were higher than 1 for NP, NP1EO and NP2EO in the 99%, 92% and 36% of the studied samples, respectively; and higher than 1 in the 86%, 6% and 2%, respectively, after sludge application to soil, leading to a significant ecotoxicological risk mainly due to the presence of NP.

PMID: 19896162

Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge - Evidence and impacts

Waste Manag. 2009 Nov 16. [Epub ahead of print]

Brar SK, Verma M, Tyagi RD, Surampalli RY.

INRS-ETE, Université du Québec, 490, Rue de la Couronne, Québec, Canada G1K 9A9.

Nanotechnology has widespread application in agricultural, environmental and industrial sectors ranging from fabrication of molecular assemblies to microbial array chips. Despite the booming application of nanotechnology, there have been serious implications which are coming into light in the recent years within different environmental compartments, namely air, water and soil and its likely impact on the human health. Health and environmental effects of common metals and materials are well-known, however, when the metals and materials take the form of nanoparticles - consequential hazards based on shape and size are yet to be explored. The nanoparticles released from different nanomaterials used in our household and industrial commodities find their way through waste disposal routes into the wastewater treatment facilities and end up in wastewater sludge. Further escape of these nanoparticles into the effluent will contaminate the aquatic and soil environment. Hence, an understanding of the presence, behavior and impact of these nanoparticles in wastewater and wastewater sludge is necessary and timely. Despite the lack of sufficient literature, the present review attempts to link various compartmentalization aspects of the nanoparticles, their physical properties and toxicity in wastewater and wastewater sludge through simile drawn from other environmental streams.

PMID: 19926463

Medical radioisotopes in the environment - following the pathway from patient to river sediment

J Environ Radioact. 2009, 100(12):1079-1085.

Fischer HW, Ulbrich S, Pittauerová D, Hettwig B.

University of Bremen, Institute of Environmental Physics, Otto-Hahn-Allee 1, D-28359 Bremen, Germany. hfischer@physik.unibremen.de

Motivated by the detection of (^{131}I) in river sediment in routine long-term surveillance samples, a systematic short-term study of the wastewater treatment chain was planned and conducted. Inflow, effluent and primary sludge were collected on a daily basis during two weeks at a regional wastewater treatment plant. Samples were investigated by gamma spectroscopy. Four medically used isotopes could be identified ((^{131}I) and $(^{99\text{m}}\text{Tc})$ regularly, (^{153}Sm) and (^{123}I) sporadically). The concentration levels coincide well with literature data for (^{131}I) , and with our own long-term data for (^{131}I) and $(^{99\text{m}}\text{Tc})$ for the same plant. Cosmogenic (^7Be) activity in primary sludge correlated well with rainfall intensity. Surface sediment was sampled at low tide at both shores of the river, up- and downstream of the plant. (^{131}I) was identified in all samples, with a sharp maximum (about $100 \text{ Bq kg}^{-1}\text{d.m.}$) at the discharge point of the plant and lower levels elsewhere, decreasing monotonically in downstream direction. (^7Be) and (^{137}Cs) showed the same behaviour, but no peak at the discharge point. Predictions from simple equilibrium models for the transport and sedimentation of (^{131}I) show good agreement with the experimental data and suggest that the wastewater treatment plant is the main source for this isotope.

PMID: 19541397

Colloids as a sink for certain pharmaceuticals in the aquatic environment

Environ Sci Pollut Res Int. 2009 Dec 19. [Epub ahead of print]

Maskaoui K, Zhou JL.

School of Life Sciences, University of Sussex, Falmer, Brighton, BN1 9QG, UK.

BACKGROUND, AIM, AND SCOPE: The occurrence and fate of pharmaceuticals in the aquatic environment is recognized as one of the emerging issues in environmental chemistry and as a matter of public concern. Existing data tend to focus on the concentrations of pharmaceuticals in the aqueous phase, with limited studies on their concentrations in particulate phase such as sediments. Furthermore, current water quality monitoring does not differentiate between soluble and colloidal phases in water samples, hindering our understanding of the bioavailability and bioaccumulation of pharmaceuticals in aquatic organisms. In this study, an investigation was conducted into the concentrations and phase association (soluble, colloidal, suspended particulate matter or SPM) of selected pharmaceuticals (propranolol, sulfamethoxazole, mebeverine, thioridazine, carbamazepine, tamoxifen, indomethacine, diclofenac, and meclofenamic acid) in river water, effluents from sewage treatment works (STW), and groundwater in the UK. **MATERIALS AND METHODS:** The occurrence and phase association of selected pharmaceuticals propranolol, sulfamethoxazole, mebeverine, thioridazine, carbamazepine, tamoxifen, indomethacine, diclofenac, and meclofenamic acid in contrasting aquatic environments (river, sewage effluent, and groundwater) were studied. Colloids were isolated by cross-flow ultrafiltration (CFUF). Water samples were extracted by solid-phase extraction (SPE), while SPM was extracted by microwave. All sample extracts were analyzed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) in the multiple reaction monitoring. **RESULTS AND DISCUSSION:** Five compounds propranolol, sulfamethoxazole, carbamazepine, indomethacine, and diclofenac were detected in all samples, with carbamazepine showing the highest concentrations in all phases. The highest concentrations of these compounds were detected in STW effluents, confirming STW as a key source of these compounds in the aquatic environments. The calculation of partition coefficients of pharmaceuticals between SPM and filtrate (observed partition coefficients, [Formula: see text], [Formula: see text]), between SPM and soluble phase (intrinsic partition coefficients, [Formula: see text], [Formula: see text]), and between colloids and soluble phase ($K_{(coc)}$) showed that intrinsic partition coefficients [Formula: see text] are between 25% and 96%, and between 18% and 82% higher than relevant observed partition coefficients values, and are much less variable. Secondly, $K_{(coc)}$ values are 3-4 orders of magnitude greater than [Formula: see text] values, indicating that aquatic colloids are substantially more powerful sorbents for accumulating pharmaceuticals than sediments. Furthermore, mass balance calculations of pharmaceutical concentrations demonstrate that between 23% and 70% of propranolol, 17-62% of sulfamethoxazole, 7-58% of carbamazepine, 19-84% of indomethacine, and 9-74% of diclofenac are present in the colloidal phase. **CONCLUSIONS:** The results provide direct evidence that sorption to colloids provides an important sink for the pharmaceuticals in the aquatic environment. Such strong pharmaceutical/colloid interactions may provide a long-term storage of pharmaceuticals, hence, increasing their persistence while reducing their bioavailability in the environment. **RECOMMENDATIONS AND PERSPECTIVES:** Pharmaceutical compounds have been detected not only in the aqueous phase but also in suspended particles; it is important, therefore, to have a holistic approach in future environmental fate investigation of pharmaceuticals. For example, more research is needed to assess the storage and long-term record of pharmaceutical residues in aquatic sediments by which benthic organisms will be most affected. Aquatic colloids have been shown to account for the accumulation of major fractions of total pharmaceutical concentrations in the aquatic environment, demonstrating unequivocally the importance of aquatic colloids as a sink for such residues in the aquatic systems. As aquatic colloids are abundant, ubiquitous, and highly powerful sorbents, they are expected to influence the bioavailability and bioaccumulation of such chemicals by aquatic organisms. It is therefore critical for colloids to be incorporated into water quality models for prediction and risk assessment purposes.

PMID: 20024675

A three-compartment model for micropollutants sorption in sludge: Methodological approach and insights

Water Res. 2009 Aug 27. [Epub ahead of print]

Barret M, Patureau D, Latrille E, Carrère H.

INRA, UR050, Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, Avenue des Etangs, 11100 Narbonne, France.

In sludge resulting from wastewater treatment, organic micropollutants sorb to particles and to dissolved/colloidal matter (DCM). Both interactions may influence their physical and biological fate throughout the wastewater treatment processes. To our knowledge, sludge has never been considered as a three-compartment matrix, in which micropollutants coexist in three states: freely dissolved, sorbed-to-particles and sorbed-to-DCM. A methodology is proposed to concomitantly determine equilibrium constants of sorption to particles ($K(\text{part})$) and to DCM ($K(\text{DCM})$). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) were chosen as model compounds for the experiments. The logarithm of estimated equilibrium constants ranged from 3.1 to 4.3 and their usual correlation to PAH hydrophobicity was verified. Moreover, PAH affinities for particles and for DCM could be compared. Affinity for particles was found to be stronger, probably due to their physical and chemical characteristics. This work provided a useful tool to assess the freely dissolved, sorbed-to-particles and sorbed-to-DCM concentrations of contaminants, which are necessary to accurately predict their fate. Besides, guidelines to investigate the link between sorption and the fundamental concept of bioavailability were proposed.

PMID: 19758677

Organic contaminants in sewage sludge (biosolids) and their significance for agricultural recycling

Philos Transact A Math Phys Eng Sci. 2009, 367(1904):4005-4041.

Smith SR

Department of Civil and Environmental Engineering, Imperial College London, London SW7 2AZ, UK.
s.r.smith@imperial.ac.uk

Organic chemicals discharged in urban wastewater from industrial and domestic sources, or those entering through atmospheric deposition onto paved areas via surface run-off, are predominantly lipophilic in nature and therefore become concentrated in sewage sludge, with potential implications for the agricultural use of sludge as a soil improver. Biodegradation occurs to varying degrees during wastewater and sludge treatment processes. However, residues will probably still be present in the resulting sludge and can vary from trace values of several micrograms per kilogram up to approximately 1 per cent in the dry solids for certain bulk chemicals, such as linear alkylbenzene sulphonate, which is widely used as a surfactant in detergent formulations. However, the review of the scientific literature on the potential environmental and health impacts of organic contaminants (OCs) in sludge indicates that the presence of a compound in sludge, or of seemingly large amounts of certain compounds used in bulk volumes domestically and by industry, does not necessarily constitute a hazard when the material is recycled to farmland. Furthermore, the chemical quality of sludge is continually improving and concentrations of potentially harmful and persistent organic compounds have declined to background values. Thus, recycling sewage sludge on farmland is not constrained by concentrations of OCs found in contemporary sewage sludges. A number of issues, while unlikely to be significant for agricultural utilization, require further investigation and include: (i) the impacts of chlorinated paraffins on the food chain and human health, (ii) the risk assessment of the plasticizer di(2-ethylhexyl)phthalate, a bulk chemical present in large amounts in sludge, (iii) the microbiological risk assessment of antibiotic-resistant micro-organisms in sewage sludge and sludge-amended agricultural soil, and (iv) the potential significance of personal-care products (e.g. triclosan), pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds in sludge on soil quality and human health.

PMID: 19736232

Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants-- conception of a database and first results

Environ Pollut. 2009, 157(5):1721-1726.

Miège C, Choubert JM, Ribeiro L, Eusèbe M, Coquery M.

Cemagref, UR QELY, 3 bis quai Chauveau, CP 220, F-69336 Lyon, France.
cecile.miege@cemagref.fr

We created a database in order to quantitatively assess the occurrence and removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in wastewater treatment plants (WWTPs). From 117 scientific publications, we compiled 6641 data covering 184 PPCPs. Data included the concentrations of PPCPs in WWTP influents and effluents, their removal efficiency and their loads to the aquatic environment. The first outputs of our database allowed to identify the most investigated PPCPs in WWTPs and the most persistent ones, and to obtain reliable and quantitative values on their concentrations, frequency of detection and removal efficiency in WWTPs. We were also able to compare various processes and pointed out activated sludge with nitrogen treatment and membrane bioreactor as the most efficient ones.

PMID: 19201071

Runoff of pharmaceuticals and personal care products following application of dewatered municipal biosolids to an agricultural field

Sci Total Environ. 2009, 407:4596-4604. Erratum: Sci Total Environ. 2009, 407:5928-5930.

Sabourin L, Beck A, Duenk PW, Kleywegt S, Lapen DR, Li H, Metcalfe CD, Payne M, Topp E.

Agriculture and Agri-Food Canada, London ON Canada N5V 4T3.

Municipal biosolids are a useful source of nutrients for crop production, and commonly used in agriculture. In this field study, we applied dewatered municipal biosolids at a commercial rate using broadcast application followed by incorporation. Precipitation was simulated at 1, 3, 7, 21 and 34 days following the application on 2 m² microplots to evaluate surface runoff of various pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), namely atenolol, carbamazepine, cotinine, caffeine, gemfibrozil, naproxen, ibuprofen, acetaminophen, sulfamethoxazole, triclosan and triclocarban. There was little temporal coherence in the detection of PPCPs in runoff, various compounds being detected maximally on days 1, 3, 7 or 36. Maximum concentrations in runoff ranged from below detection limit (gemfibrozil) to 109.7 ng L⁻¹ (triclosan). Expressing the total mass exported as a percentage of that applied, some analytes revealed little transport potential (<1% exported; triclocarban, triclosan, sulfamethoxazole, ibuprofen, naproxen and gemfibrozil) whereas others were readily exported (>1% exported; acetaminophen, carbamazepine, caffeine, cotinine, atenolol). Those compounds with little transport potential had log K_{ow} values of 3.18 or greater, whereas those that were readily mobilized had K_{ow} values of 2.45 or less. Maximal concentrations of all analytes were below toxic concentrations using a variety of endpoints available in the literature. In summary, this study has quantified the transport potential in surface runoff of PPCPs from land receiving biosolids, identified that log K_{ow} may be a determinant of runoff transport potential of these analytes, and found maximal concentrations of all chemicals tested to be below toxic concentrations using a variety of endpoints.

PMID: 19464726

Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system

Sci Total Environ. 2009, 407(23):6052-6062. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.08.019

Houhou J., Lartiges B.S., Montarges-Pelletier E., Sieliechi J., Ghanbaja J., Kohler A.

Nancy University, LEM-ENSG/INPL-CNRS, Pôle de l'Eau, 15 Avenue du Charmois, Vandoeuvre Cedex, France. jamil.houhou@hotmail.fr

A preliminary insight into metal cycling within the urban sewer was obtained by determining both the heavy metal concentrations (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr) in sewage and sediments, and the nature of metal-bearing particles using TEM-EDX, SEM-EDX and XRD. Particles collected from tap water, sump-pit deposits, and washbasin siphons, were also examined to trace back the origin of some mineral species. The results show that the total levels in Cu, Pb, Zn, Ni, and Cr in sewage are similar to that reported in the literature, thus suggesting that a time-averaged heavy metal fingerprint of domestic sewage can be defined for most developed cities at the urban catchment scale. Household activities represent the main source of Zn and Pb, the water supply system is a significant source of Cu, and in our case, groundwater infiltration in the sewer system provides a supplementary source of Ni and Cd. Concentrations in heavy metals were much higher in sewer sediments than in sewage suspended solids, the enrichment being due to the preferential settling of metal-bearing particles of high density and/or the precipitation of neoformed mineral phases. TEM and SEM-EDX analyses indicated that suspended solids, biofilms, and sewer sediments contained similar heavy metal-bearing particles including alloys and metal fragments, oxidized metals and sulfides. Copper fragments, metal carbonates (Cu, Zn, Pb), and oxidized soldering materials are released from the erosion of domestic plumbing, whereas the precipitation of sulfides and the sulfurization of metal phases occur primarily within the household connections to the sewer trunk. Close examination of sulfide phases also revealed in most cases a complex growth history recorded in the texture of particles, which likely reflects changes in physicochemical conditions associated with successive resuspension and settling of particles within the sewer system.

PMID: 19735936

Mass Loadings of Triclosan and Triclocarbon from Four Wastewater Treatment Plants to Three Rivers and Landfill in Savannah, Georgia, USA

Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2009 DOI: 10.1007/s00244-009-9383-y [Epub ahead of print]

Kumar K.S., Priya S.M., Peck A.M., Sajwan K.S.

Triclosan (TCS) and triclocarbon (TCC) are bactericides used in various consumer and personal-care products. Recent studies have revealed considerable levels of these bactericides in wastewater, aquatic wildlife, and human samples. Consequently, in this study we measured TCS and TCC in influent and effluent, sludge, and pond water/sediment samples from four wastewater treatment plants (WWTPs) and three major rivers in Savannah, Georgia (USA). Among these treatment plants, the Wilshire plant showed elevated concentrations of TCS (influent, 86,161; effluent, 5370 ng/L), whereas TCC was greater in the Georgetown plant (influent, 36,221) and the Wilshire plant effluent (3045 ng/L). Clearance of TCS and TCC were 95 and 92%, respectively, in the President Street plant, 94 and 85%, respectively, in the Wilshire plant, 99 and 80%, respectively, in the Travis Field plant, and 99 and 99%, respectively, in the Georgetown plant. Based on the mass flow estimate, 138 g/day of TCS and 214 g/day TCC are released into the Savannah River from the President Street, Travis Field, and Wilshire plants and 1.60 g/day TCS and 1.64 g/day TCC are released to the Ogeechee River from the Georgetown plant. Based on the sludge data, the loading estimate can be calculated that 32 and 0.004 g/day TCS and 53 and 0.01 g/day TCC (nonincinerated and incinerated, respectively) are deposited in landfill from the President Street plant alone, whereas 4.6, 26, and 6.8 g/day TCS and 3.8, 23, and 5.9 g/day TCC (wet sludge) were produced and dumped in landfill from the rest of the WWTPs. Incineration of wet sludge can eliminate 99.99% of TCS and TCC. Concentrations of TCS and TCC in water and sediment were greater in the Vernon River, followed by the Savannah River and the Ogeechee River.

PMID: 19756845

Occurrence and distribution of polycyclic aromatic carbons in sludges from wastewater treatment plants in Guangdong, China

Environ. Monit. Assess. 2009 Sep 16. [Epub ahead of print][Click here to read Links](#)

Zeng X., Lin Z., Gui H., Shao W., Sheng G., Fu J., Yu Z.

State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, China.

In this study, the occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were investigated in six sludge samples collected from Guangdong Province, China. Concentrations of PAHs varying from 2,534.1 to 6,926.6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (dry sludge) were observed in three municipal wastewater treatment plants with phenanthrene (Phe), fluoranthene, and pyrene being the main compounds. In addition, 682.6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PAHs were detected in one sludge sample from a food processing plant, with fluorene, Phe, and chrysene being the main components. No PAHs were detected in sludge samples obtained from two cosmetic plants. The levels and distributional characteristics of PAHs, polychlorinated biphenyls (PCBs), and polycyclic musks (PMs) from the samples were also compared. The results of this comparison indicated that petrochemical refineries and road traffic played important roles in the PAH loads in sludge, while PMs primarily originated from domestic wastewater and industrial wastewater from cosmetic plants. Finally, the presence of 98.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PCBs in sludge suggested diffusional emission sources from electrical components containing PCBs.

PMID: 19757118

Levels and distributions of polychlorinated biphenyls in sewage sludge of urban wastewater treatment plants

J Environ Sci (China) 2009;21(4):468-73

Guo L., Zhang B., Xiao K., Zhang Q., Zheng M.

Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) have been measured in sewage sludge samples from 8 urban wastewater treatment plants in Beijing, China. The PCB congeners were analyzed by isotope dilution high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry method. The concentration of PCBs ranged from 65.6 to 157 ng/g dry weight (dw), with a mean value of 101 ng/g dw. The dioxin-like PCB WHO-TEQs (World Health Organization-Toxic Equivalents) of the sludge were lower than 1 pg/g dw. Consequently, all the concentrations of PCBs in sludge samples were below the upper limit for land application according to the Chinese legislation law for agriculture use. The PCB homologue profiles in sludge samples were dominated by tri-CBs and tetra-CBs. Similar distributions have been found in one of the Chinese PCB commercial products. The patterns of dioxin-like and indicator congeners observed in this study were quite similar in all samples. The predominant congener for dioxin-like and indicator PCBs were PCB-118 and PCB-28, respectively, while PCB-126 had the highest TEQ value.

PMID: 19634421

Predicting sorption of pharmaceuticals and personal care products onto soil and digested sludge using artificial neural networks

Analyst 2009, 134(4):663-70.

Barron L., Havel J., Purcell M., Szpak M., Kelleher B., Paull B.

A comprehensive analytical investigation of the sorption behaviour of a large selection of over-the-counter, prescribed pharmaceuticals and illicit drugs to agricultural soils and freeze-dried digested sludges is presented. Batch sorption experiments were carried out to identify which compounds could potentially concentrate in soils as a result of biosolid enrichment. Analysis of aqueous samples was carried out directly using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). For solids analysis, combined pressurised liquid extraction and solid phase extraction methods were used prior to LC-MS/MS. Solid-water distribution coefficients ($K(d)$) were calculated based on slopes of sorption isotherms over a defined concentration range. Molecular descriptors such as $\log P$, $pK(a)$, molar refractivity, aromatic ratio, hydrophilic factor and topological surface area were collected for all solutes and, along with generated $K(d)$ data, were incorporated as a training set within a developed artificial neural network to predict $K(d)$ for all solutes within both sample types. Therefore, this work represents a novel approach using combined and cross-validated analytical and computational techniques to confidently study sorption modes within the environment. The logarithm plots of predicted versus experimentally determined $K(d)$ are presented which showed excellent correlation ($R^2 > 0.88$), highlighting that artificial neural networks could be used as a predictive tool for this application. To evaluate the developed model, it was used to predict $K(d)$ for meclofenamic acid, mefenamic acid, ibuprofen and furosemide and subsequently compared to experimentally determined values in soil. Ratios of experimental/predicted $K(d)$ values were found to be 1.00, 1.00, 1.75 and 1.65, respectively.

PMID: 19305914

Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Levels in Sludges from Municipal and Industrial Wastewater Treatment Plants

Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2009 Sep 18. DOI: 10.1007/s00244-009-9389-5 [Epub ahead of print]

Salihoglu N.K., Salihoglu G., Tasdemir Y., Cindoruk S.S., Yolsal D., Ogulmus R., Karaca G.

This study was carried out to investigate the concentrations and potential sources of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge of 14 wastewater treatment plants (WWTPs). Sludge samples were collected from 2 municipal WWTPs, 11 industrial WWTPs, and 1 sanitary landfill leachate treatment plant within the city of Bursa, Turkey during the summer of 2008. Ultrasonication was applied for extraction and gas chromatography-mass spectrometry was used to analyze the PAH contents of the samples. Twelve of the 16 EPA-listed PAH compounds were determined. Total PAH concentrations (sum(12) PAHs) determined in all of the sludge samples ranged from 1,781 to 19,866 mug/kg dry matter (dm). The sum of 8 of the 11 EU PAHs varied between 1,481 and 17,314 mug/kg dm, and 3 of the samples exceeded the proposed EU limit for land application. One of the automotive industry sludges contained the highest level of PAHs, followed by one of the municipal sludges. The average sum of 5- and 6-ring PAH compounds in all of the sludge samples amounted to almost 65% of the total PAHs. The diagnostic ratios of specific PAHs were calculated to determine the dominant sources for the PAHs in the sludge samples.

Multi-residue method for trace level determination of pharmaceuticals in solid samples using pressurized liquid extraction followed by liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry

Talanta 2009, 80(1):363-371.

Jelić A., Petrović M., and Barceló, D.

A simple and sensitive method for simultaneous analysis of 43 pharmaceutical compounds in sewage sludge and sediment samples was developed and validated. The target compounds were extracted using pressurized liquid extraction (PLE) and then purified and pre-concentrated by solid phase extraction (SPE) using a hydrophilic-lipophilic balanced polymer. PLE extraction was performed on temperature of 100 degrees C, with methanol/water mixture (1/2, v/v) as extraction solvent. The quantitative analysis was performed by liquid chromatography tandem mass spectrometry using a hybrid triple quadrupole-linear ion trap mass spectrometer (LC-QqLIT-MS). Data acquisition was carried out in selected reaction monitoring (SRM) mode, monitoring two SRM transitions to ensure an accurate identification of target compounds in the samples. Additional identification and confirmation of target compounds were performed using the Information Dependent Acquisition (IDA) function. The method was validated through the estimation of the linearity, sensitivity, repeatability, reproducibility and matrix effects. The internal standard approach was used for quantification because it efficiently corrected matrix effects. Despite the strong matrix interferences, the recoveries were generally higher of 50% in both matrixes and the detection and quantification limits were very low. Beside the very good sensitivity provided by LC-QqLIT-MS, an important characteristic of the method is that all the target compounds can be simultaneously extracted, treated and analysed. Hence, it can be used for routine analysis of pharmaceuticals providing large amount of data. The method was applied for the analysis of pharmaceuticals in river sediment and wastewater sludge from three treatment plants with different treatment properties (i.e. capacity, secondary treatment, quality of influent waters). The analysis showed a widespread occurrence of pharmaceuticals in the sludge matrices.

Simultaneous determination of fluoroquinolones, sulfonamides and tetracyclines in sewage sludge by pressurized liquid extraction and liquid chromatography electrospray ionization-mass spectrometry

J. Chromatogr. A 2009, 1216(32):5949-5954.

Lillenberg M., Yurchenko S., Kipper K., Herodes K., Pihl V., Sepp K., Lõhmus R., Nei L.

A new scheme for the quantitative determination of traces of fluoroquinolones (FQs), tetracyclines (TCs) and sulfonamides (SAs) in sewage sludge was developed. The compounds were simultaneously extracted from sewage sludge by pressurized liquid extraction (PLE). A novel and effective method for PLE was developed. Solid-phase extraction was used for cleaning up the extracts. Identification and quantification of the compounds was done using high-performance liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry in selected reaction monitoring mode. The best recovery of FQs and TCs was obtained by using hydrophilic-lipophilic balance cartridges, recoveries ranged 59% for norfloxacin to 82% for ofloxacin and 95% for doxycycline; for SAs strong cation-exchange cartridges were more efficient, recoveries were 96% for sulfamethoxazole and 43% for sulfadimethoxine. Limit of quantification ranged from 0.1 ng/g for SAs to 160 ng/g for tetracycline. Method precision for TCs was 5.06% and 1.12%, and for SAs 0.43% and 2.01%. FQs precision ranged from 0.77% to 1.89%.

PMID: 19552910

Determination of personal care products in sewage sludge by pressurized liquid extraction and ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

J. Chromatogr. A 2009, 1216(30):5619-25.

Nieto A., Borrull F., Marcé R.M., Pocurull E.

This paper describes a method for the determination of a group of personal care products including four UV filters, four preservatives and two antimicrobials in sewage sludge. The method combines pressurized liquid extraction and ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Most of the parameters that affect the extraction step such as temperature, pressure, static extraction time, number of cycles, purge time and flush volume were optimized using a fractional experimental design. In the chromatographic step, the compounds were detected by using tandem mass spectrometry with a triple quadrupole analyzer with electrospray ionization in positive and negative modes. The use of small diameter particles (1.8 microm) in the chromatographic column allowed the compounds to be eluted in 9 min. The entire process took a total of 39 min. All recoveries were higher than 72% except for 2,4-dihydroxybenzophenone (a UV filter), whose recovery was 30%. The repeatability and reproducibility between days expressed as RSD (%) (n=3) were less than 8% and 13%, respectively. The LODs and LOQs were lower than 8 microg/kg and 12.5 microg/kg of dry weight (d.w.), respectively. When the method was applied to determine the compounds in sewage sludge from a domestic sewage treatment plant, triclosan (an antimicrobial) and octocrylene (a UV filter) showed the highest levels, 1490 microg/kg (d.w.) and 1842 microg/kg (d.w.), respectively. This paper describes for the first time the determination of parabens and two UV filters (octyldimethyl-p-aminobenzoic acid and benzophenone-3) in sewage sludge.

PMID: 19539941

Determination of organic micro-pollutants such as personal care products, plasticizers and flame retardants in sludge

Anal. Bioanal. Chem. 2009 Sep 25. [Epub ahead of print] DOI:10.1007/s00216-009-3138-5

Chen X., Bester K.

In this study, a method for the determination of organic micro-pollutants, i.e. personal care products such as synthetic musk fragrances, household bactericides, organophosphate flame retardants and plasticizers, as well as phthalates in sludge, has been developed. This method is based on lyophilisation and accelerated solvent extraction followed by clean-up steps, i.e. solid phase extraction and size exclusion chromatography. The determination is performed by gas chromatography coupled to mass spectrometry. Stable isotope-labelled compounds such as musk xylene (MX D(15)), tri-n-butylphosphate (TnBP D(27)) and triphenylphosphate (TPP D(15)) were used as internal standards. Recovery rates were determined to be 36-114% (with typical relative standard deviation of 5% to 23%) for the target compounds. The limit of detection was 3-30 ng g⁻¹, and the limit of quantification was 10-100 ng g⁻¹ dry matter.

Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants

Environ. Sci. Technol. 2009, 43(17):6757-6763. DOI: 10.1021/es901102n

Kiser M. A., Westerhoff P., Benn T., Wang Y., Prez-Rivera J. and Hristovski K.

Titanium (Ti) occurs naturally in soils and as highly purified titanium dioxide (TiO₂) in many commercial products that have been used for decades. We report for the first time the occurrence, characterization, and removal of nano- and larger-sized Ti at wastewater treatment plants (WWTPs). At one WWTP studied in detail, raw sewage contained 100 to nearly 3000 µg Ti/L. Ti larger than 0.7 µm accounted for the majority of the Ti in raw sewage, and this fraction was well removed by WWTP processes. Ti concentrations in effluents from this and several other WWTPs ranged from <5 to 15 µg/L and were nearly all present in the <0.7 µm size fraction. As Ti was removed, it accumulated in settled solids at concentrations ranging from 1 to 6 µg Ti/mg. Ti-containing solids were imaged in sewage, biosolids, and liquid effluent as well as in commercial products containing engineered TiO₂. Single nanoparticles plus spherical aggregates (50 nm to a few hundred nanometer in size) composed of sub-50 nm spheres of Ti and oxygen only (presumably TiO₂) were observed in all samples. Significantly larger silicate particles containing a mixture of Ti and other metal atoms were also observed in the samples. To support the field work, laboratory adsorption batch and sequencing batch reactor experiments using TiO₂ and activated sludge bacteria verified that adsorption of TiO₂ onto activated sludge biomass occurs. Monitoring for TiO₂ in the environment where WWTP liquid effluent is discharged (rivers, lakes, oceans) or biomass disposed (landfills, agriculture and soil amendments, incinerator off-gas or residuals) will increase our knowledge on the fate and transport of other nanomaterials in the environment.

Observation of a Commercial Fluorinated Material, the Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters, in Human Sera, Wastewater Treatment Plant Sludge, and Paper Fibers

Environ. Sci. Technol. 2009, 43(12):4589-4594.

D'eon J. C., Crozier P. W., Furdui V. I., Reiner E. J., Libelo E. L. and Mabury S. A.

Sources of human exposure to perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) are not well-characterized. Polyfluoroalkyl phosphoric acids (PAPs) are fluorinated surfactants used in human food contact paper products. PAPs can migrate into food and food simulants, and their bioavailability and biotransformation into PFCAs has been demonstrated using a rat model. To characterize human exposure to PAP materials, we analyzed pooled human sera samples collected in 2004 and 2005 (n = 10) and 2008 (n = 10) from the midwestern United States for the 4:2 through 10:2 PAP diesters (diPAPs). The 2004 and 2005 sera samples contained 4.5 µg/L total diPAPs, with the 6:2 diPAP dominating the congener profile at 1.9 ± 0.4 µg/L. DiPAP concentrations observed in the 2004 and 2005 human sera samples were similar to those of the C8 to C11 PFCAs (0.13 ± 0.01 to 4.2 ± 0.3 µg/L) monitored in the same samples. 6:2 diPAP was also consistently observed in the 2008 human sera samples at a mean concentration of 0.63 ± 0.13 µg/L. As diPAPs have been shown to degrade to PFCAs in vivo, our observation of diPAPs in human sera may be a direct connection between the legacy of human PFCA contamination and PAPs commercial applications. Wastewater treatment plant (WWTP) sludge and paper fibers were analyzed for diPAPs as a proxy for human use and potential exposure to diPAPs. DiPAPs were observed in WWTP sludge at concentrations ranging from 47 ± 22 to 200 ± 130 ng/g, a range similar to perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) (100 ± 70 ng/g) and greater than the C8 to C11 PFCAs (1.6 ± 0.6 to 0.17 ± 0.10 ng/g) observed in the same samples. DiPAPs were observed in paper fiber extracts at concentrations ranging from 34 ± 30 to 2200 ± 400 ng/g. The high diPAP concentrations in WWTP sludge suggest PAP materials may be prevalent in our daily lives.

The significance of sample mass in the analysis of steroid estrogens in sewage sludges and the derivation of partition coefficients in wastewaters.

J Chromatogr A. 2009, 1216(24):4923-4926.

Chiu TY, Koh YK, Paterakis N, Boobis AR, Cartmell E, Richards KH, Lester JN, Scrimshaw MD.

Centre for Water Science, School of Applied Science, Cranfield University, Bedfordshire, Cranfield MK430AL, UK.

Optimization of an analytical method for determination of steroid estrogens, through minimizing sample size, resulted in recoveries >84%, with relative standard deviations <3% and demonstrated the significance of sample size on method performance. Limits of detection were 2.1-5.3 ng/g. Primary sludges had estrogen concentrations of up to one order of magnitude less than those found in biological sludges (up to 994 ng/g). However, partition coefficients were higher in primary sludges (except estriol), with the most hydrophobic compound (ethinylestradiol) exhibiting the highest K_p value, information which may be of value to those involved in modeling removal during wastewater treatment.

PMID: 19426986

Bioanalytical characterization of dioxin-like activity in sewage sludge from Beijing, China

Chemosphere 2009, 75(5): 649-653. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.12.064

Zhang T., Yu G., Wang. B, Fiedler H., Huang J., Deng S.

In this preliminary study, the bioanalytical characterization of dioxin-like activity in the sludge of all the nine municipal sewage treatment plants from Beijing city was studied using chemically activated luciferase gene expression (CALUX) assay. The influence of heating period in winter, sewage and sludge treatment processes on the occurrence of dioxin-like activity was also discussed. For the use of clean coal and natural gas, heating did not have significant influence on the occurrence level of PCDD/Fs and dioxin-like-PCBs in this study. Anaerobic-aerobic-anoxic sewage treatment process did not show a good performance in the reduction of dioxin-like activity which is useful in the removal of chemical oxygen demand (COD) and nitrogen. Anaerobic digestion of sludge increased the concentration of PCDD/Fs from 30.1 to 68.3 pg CALUX-TEQ g⁻¹ d.w., and total dioxin-like activity from 32.2 to 69.3 pg CALUX-TEQ g⁻¹ d.w. This cost-effective and quick test is useful for large developing countries like China in monitoring programs to obtain baseline data about the scale of contamination caused by dioxin-like activity. It is also a useful component in the monitoring capacity building of dioxins.

Keywords: Dioxin-like activity; PCDD/Fs; Dioxin-like-PCBs; Sewage sludge; CALUX; Anaerobic digestion

Limitation of the concentration of organic pollutants in sewage sludge for agricultural purposes: A case study in South Spain

Waste Management 2009, 29(5):1747-1753. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.11.003. First international conference on environmental management, engineering, planning and economics

Aparicio I., Santos J.L., Alonso E.

In 2000, the EU published the third draft of a future sludge directive entitled 'Working document on sludge' where limit values for some organic compounds, including di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), sum of nonylphenol (NP), nonylphenol mono-(NP1EO) and diethoxylates (NP2EO), seven polychlorinated biphenyl congeners (PCB), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and linear alkylbenzene sulphonates (LAS), are fixed. In the present work, the monitoring of these organic compounds in sludge samples from four wastewater treatment plants (WWTPs) is reported. All WWTPs use anaerobic biological stabilization of sludge. The highest concentration levels were found for LAS, NPE and DEHP, in this order, with, in general, anaerobically-digested dehydrated sludge and compost samples being the most contaminated samples. DEHP, NPE, LAS and PAH were found at concentration levels above the limit values fixed in the third draft of the future EU sludge directive in the 44%, 88%, 13% and 6% of the analyzed anaerobically-digested dehydrated sludge and compost samples.

Analysis of polybrominated diphenyl ethers in sewage sludge by matrix solid-phase dispersion and isotope dilution GC-MS

J. Sep. Sci. 2009, 32(1):109-117.

Sánchez-Brunete C, Miguel E, Tadeo JL.

Departamento de Medio Ambiente, INIA, Madrid, Spain.

A method for the determination of 14 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sludge from wastewater treatment plants is presented. PBDEs were extracted by matrix solid-phase dispersion assisted by sonication and determined by isotope dilution gas chromatography with electron impact mass spectrometric detection in the selected ion monitoring mode, using labelled(¹³C)-PBDEs as internal standards. The limits of detection and quantification for the tri- to hepta-BDEs were in the range of 0.05 to 0.5 ng/g dry weight and 0.15 to 1.8 ng/g dry weight, respectively, and 1.6 ng/g dry weight and 5.6 ng/g dry weight for deca-BDE-209. The proposed analytical method was applied to determine PBDE levels in sewage sludge samples collected from 19 water treatment plants located in the province of Madrid (Spain). In all of the examined samples, BDE-100 and BDE-154 were the main compounds found with a mean concentration of 3.9 and 2.0 ng/g, respectively. PBDEs were detected in all of the samples, and their total concentrations not considering BDE-209 were between 3.9 and 23.0 ng/g dry weight. The dominant PBDE congener in sewage sludge was BDE-209, which constituted 38.7 to 97.3% of the total, and showed concentration levels ranging from 8.1 to 717.2 ng/g dry weight.

PMID: 19035383

Analysis and evaluation of chlorinated persistent organic compounds and PAHs in sludge in Korea

Chemosphere 2009, 74(3):441-447. Epub 2008 Nov 5.

Ju JH, Lee IS, Sim WJ, Eun H, Oh JE.

Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Republic of Korea.

The concentrations of 12 POPs listed in the Stockholm convention, chlorophenols (CPs) and PAHs were investigated in sludge samples from wastewater and sewage treatment plants (WWTPs and STPs). The concentrations of PCDD/Fs in the wastewater sludge ranged from 0.189 to 1092 ng-TEQkg⁽⁻¹⁾ dry wt., and most of the sludge samples had levels below the EU guideline for the land application of PCDD/Fs (<100 ng-TEQkg⁽⁻¹⁾ dry wt.) except one sample. Co-PCB congeners were analyzed from four WWTPs, with total concentrations ranging from 0.265 to 26.6 ng-TEQkg⁽⁻¹⁾ dry wt., which were similar to the results obtained from previous studies. The levels of PCDD/Fs and Co-PCBs varied according to the main source of the influent to each WWTP and the paper industry was the main source of these compounds in the sludge due to the chlorine bleaching process. In case of OCPs, HCB and p,p'-DDE were detected at relatively high levels in the sludge samples compared to other target compounds, ranging from 1.30 to 21.5 microg kg⁽⁻¹⁾ dry wt. and 0.758 to 14.8 microg kg⁽⁻¹⁾ dry wt., respectively. Different OCP distribution patterns were observed according to sludge types, with HCB and DDTs being dominant in the sludge from WWTPs and STPs, respectively. The total levels of PAHs and CPs ranged from 1.24 to 44.9 mg kg⁽⁻¹⁾ dry wt. and 0.340 to 3.85 mg kg⁽⁻¹⁾ dry wt., respectively. The PAHs and CPs were also shown to have various distribution patterns, possibly due to the different wastewater sources to the WWTPs.

PMID: 18990429

Determination of natural and synthetic estrogens and their conjugates in sewage sludge by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry

J. Chromatogr. A 2008, 1213(2):224-230. Epub 2008 Oct 17.

Nieto A, Borrull F, Pocurull E, Marcé RM.

Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry, University Rovira i Virgili, Sescelades Campus, Marcel·lí Domingo s/n, Tarragona 43007, Spain.

In this study we present a pressurized liquid extraction/liquid chromatography-tandem mass spectrometry (PLE/LC-MS-MS) method to determine a group of estrogens and conjugated estrogens in sewage sludge. Parameters that affect the extraction step such as extraction solvent, temperature, pressure, static extraction time, number of cycles, purge time and flush volume have been optimized. In the LC-MS-MS system, electrospray ionization and a triple quadrupole analyzer have been used, and the multiple reaction monitoring mode has enabled low levels of target analytes to be detected. All recoveries were higher than 81% except for estrone 3-glucuronide and estradiol 17-glucuronide which were not extracted and consequently, they were not considered in the present study. The repeatability and reproducibility between days expressed as %RSD (n=3), were lower than 6% and 9%, respectively. The method developed allowed the target analytes to be quantified at low levels of microg/kg. The limits of detection were lower than 26 microg/kg of dry weight (d.w.) of sewage sludge, except for 17 alpha-estradiol, 17beta-estradiol, 17 alpha-ethinylestradiol and estradiol 17-acetate whose values were between 150 and 175 microg/kg (d.w.). The method was applied to determine these compounds in sewage sludge from two domestic sewage treatment plants. Estrone 3-sulfate, estradiol 3-sulfate, diethylstilbestrol, estrone and estriol were determined in some samples and estriol showed the highest value (406 microg/kg d.w.).

PMID: 18976768

Polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in Australian sewage sludge

Chemosphere 2008, 73(6):980-989.

Clarke B, Porter N, Symons R, Marriott P, Ades P, Stevenson G, Blackbeard J.

School of Applied Sciences (Bld 3 Level 1), RMIT University, Melbourne, Victoria, Australia.

This paper presents a brief review of the international scientific literature of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated biphenyls (PBBs) in sewage sludge and a survey of these compounds in sewage sludge from 16 Australian wastewater treatment plants (WWTPs). The SigmaPBDE mean concentration in the Australian study was 1137microgkg(-1) dry weight (d.w.) (s.d. 1116) and ranged between 5 and 4 230microgkg(-1)d.w. The urban mean of 1308microgkg(-1) (s.d. 1320) and the rural mean of 911microgkg(-1) (s.d. 831) are not statistically different and are similar to levels in European sludges. Principal components analysis was performed on the data set and revealed that 76% of the data variation could be explained by two components that corresponded to overall concentration of the pentaBDE and the decaBDE commercial formulations. An analysis of variance was performed comparing PBDEs levels at three WWTPs over the years 2005 and 2006, finding differences between treatment plants (BDE-47) but no significant difference in PBDE levels in the years 2005 and 2006. Low levels of BB-153 were detected in all samples of this survey (n=16); mean 0.6microgkg(-1)d.w. (s.d. 0.5). This compound has rarely been reported in any other study of sewage sludges undertaken outside Australia. This work highlights the need for a risk assessment of PBDEs in sewage sludge when used for land application, taking into account typical levels found in Australian sludges and soils.

PMID: 18682307

Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio

Sci. Total Environ. 2008, 397(1-3):148-157. Epub 2008 Apr 8.

Spongberg AL, Witter JD.

Department of Environmental Sciences, Mail Stop 604, University of Toledo, Toledo, OH 43606, USA.
aspongb@utnet.utoledo.edu <aspongb@utnet.utoledo.edu>

In order to add to the current state of knowledge regarding occurrence and fate of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCP's) in the environment, influent, effluent and biosolids from three wastewater treatment facilities in Northwest Ohio, USA, and a stream containing effluent discharge from a rural treatment facility were analyzed. The three WWTP facilities vary in size and in community served, but are all Class B facilities. One facility was sampled multiple times in order to assess temporal variability. Twenty compounds including several classes of antibiotics, acidic pharmaceuticals, and prescribed medications were analyzed using ultrasonication extraction, SPE cleanup and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. The highest number of compounds and the greatest concentrations were found in the influent from the largest and most industrial WWTP facility. Short-term temporal variability was minimal at this facility. Many compounds, such as clarithromycin, salicylic acid and gemfibrozil were found at concentrations more than one order of magnitude higher than found in the effluent samples. Effluent waters contained elevated levels of carbamazepine, clindamycin and sulfamethoxazole. Differences in composition and concentration of effluent waters between facilities existed. Biosolid samples from two different facilities were very similar in PPCP composition, although concentrations varied. Ciprofloxacin was found in biosolids at concentrations (up to 46 µg/kg dry mass) lower than values reported elsewhere. Diclofenac survived the WWTP process and was found to persist in stream water incorporating effluent discharge. The low variability within one plant, as compared to the variability found among different wastewater treatment plants locally and in the literature is likely due to differences in population, PPCP usage, plant operations and/or local environment. These data are presented here for comparison with this emerging set of environmental compounds of concern.

PMID: 18396321

Fate of polybrominated diphenyl ethers during wastewater treatment/polishing and sludge stabilization/disposal

Ann. N. Y. Acad. Sci. 2008, 1140:394-411

Arnold RG, Teske S, Tomanek M, Engstrom J, Leung C, Zhang J, Banihani Q, Quanrud D, Ela WP, Sáez AE.

Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Arizona, Tucson, Arizona, USA. rga@engr.arizona.edu

Large quantities of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have been used as flame retardants in clothing and plastic products since the 1970s. A small fraction of the PBDEs in manufactured products subsequently enters municipal wastewater. Nevertheless, the resistance of these compounds to chemical and biochemical transformations provides opportunities for accumulation in sediments that are in contact with wastewater effluent and agricultural soils that are amended with biosolids derived from wastewater treatment. Balances developed for PBDE congeners indicate that conventional wastewater treatment processes and soil infiltration of treated wastewater in recharge operations do not discriminate significantly among the major congeners in commercially available PBDE products. Accumulation of PBDEs at near part-per-million levels was measured in the surface sediments at the Sweetwater Recharge Facility in Tucson, Arizona, during 10-15 years of operation. Half-lives for loss of major PBDE congeners from sediments were decades or longer. Local agricultural soils amended with biosolids over a 20-year period showed similar accumulation of PBDEs. The widespread use of PBDEs in commercial products, compound persistence, and toxicity indicate that additional effort is warranted to better understand fate-determining processes for PBDEs in the environment.

PMID: 18991940

Determination of the persistence of pharmaceuticals in biosolids using liquid-chromatography tandem mass spectrometry

Chemosphere 2008, 73(4):511-518.

Chenxi W, Spongberg AL, Witter JD.

Department of Environmental Sciences, University of Toledo, Mail Stop 604, Toledo, OH 43606, USA.

Sludge generated in waste water treatment process can be a major sink for some pharmaceutical and personal care products (PPCPs). The land application of sewage sludge (in the form of biosolids in the United States) can therefore potentially introduce PPCPs into the environment. After treatment, biosolids are often subjected to a storage period before land application. However, little information is available with regard to the fate of PPCPs in biosolids during the storage. In this work, the persistence of seven pharmaceuticals and one antibacterial was evaluated using ultrasonic extraction and liquid-chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The impacts of aeration and sunlight exposure were investigated. During the experiment, no elimination was observed for carbamazepine, triclosan, and ciprofloxacin while elimination was found for tetracycline, doxycycline, clindamycin, erythromycin, and clarithromycin. Using an availability-adjusted kinetic model, the 50% dissipation time was 37 to >77d for tetracycline, 53 to >77d for doxycycline, 1.0-1.6d for clindamycin, 1.1-1.9d for clarithromycin, and 7.0-17d for erythromycin. Those compounds were found more persistent under anaerobic conditions than aerobic condition with a longer 50% dissipation time by a factor of 1.5-2. However, minor impact was observed from sunlight irradiation.

PMID: 18674794

Meta-analysis of mass balances examining chemical fate during wastewater treatment.

Environ Sci Technol. 2008, 42:6324-32.

Heidler J, Halden RU.

Johns Hopkins University Center for Water and Health, Department of Environmental Health Sciences, Bloomberg School of Public Health, Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland 21205, USA.

Mass balances are an instructive means for investigating the fate of chemicals during wastewater treatment. In addition to the aqueous-phase removal efficiency (ϕ), they can inform on chemical partitioning, transformation, and persistence, as well as on the chemical loading to streams and soils receiving, respectively, treated effluent and digested sewage sludge (biosolids). Release rates computed on a per-capita basis can serve to extrapolate findings to a larger scale. This review examines over a dozen mass balances conducted for various organic wastewater contaminants, including prescription drugs, estrogens, fragrances, antimicrobials, and surfactants of differing sorption potential (hydrophobicity), here expressed as the 1-octanol-water partition coefficient (K_{OW}) and the organic carbon normalized sorption coefficient (K_{OC}). Major challenges to mass balances are the collection of representative samples and accurate quantification of chemicals in sludge. A meta-analysis of peer-reviewed data identified sorption potential as the principal determinant governing chemical persistence in biosolids. Occurrence data for organic wastewater compounds detected in digested sludge followed a simple nonlinear model that required only K_{OW} or K_{OC} as the input and yielded a correlation coefficient of 0.9 in both instances. The model predicted persistence in biosolids for the majority (> 50%) of the input load of organic wastewater compounds featuring a $\log_{10} K_{OW}$ value of greater than 5.2 ($\log_{10} K_{OC} > 4.4$). In contrast, hydrophobicity had no or only limited value for estimating, respectively, ϕ and the overall persistence of a chemical during conventional wastewater treatment.

PMID: 18800497

Determination of organochlorine pesticides in sewage sludge by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry

Talanta 2008, 74(5):1211-1217.

Sánchez-Brunete C, Miguel E, Tadeo JL.

Departamento de Medio Ambiente, INIA, Ctra de la Coruña 7, 28040 Madrid, Spain.

A method based on matrix solid-phase dispersion (MSPD) has been developed for the determination of 16 organochlorine pesticides (OCs) in sludge from municipal sewage plants. Samples of lyophilized sludge were blended with alumina, placed in small columns and OCs extracted with dichloromethane assisted by sonication. Purification of the extracts was accomplished by solid-phase extraction on C(18) columns and OCs were eluted with acetonitrile. Analyses were performed by gas chromatography with electron impact mass spectrometric detection in the selected ion monitoring mode (GC-MS-SIM) using deuterated OCs as internal standards. The limits of detection were between 0.03 ng/g for 4,4'-DDE and 0.7 ng/g for endrin aldehyde. Levels of OCs were determined in sewage sludge collected from 19 water treatment plants located in the province of Madrid (Spain). In all of the analyzed samples, aldrin was the compound most often found with a mean concentration of 76 ng/g. Endosulfan-I, alpha-BHC, 4,4'-DDE and 4,4'-DDT were also present at high concentrations, with average values ranging from 32.3 to 74.3 ng/g. OCs were detected in all of the samples, with a total concentration ranging from 52 to 528 ng/g dry weight.

PMID: 18371771

Synthetic polycyclic musks in Hong Kong sewage sludge

Chemosphere 2008, 71(7):1241-1250.

Shek WM, Murphy MB, Lam JC, Lam PK.

Centre for Coastal Pollution and Conservation, Department of Biology and Chemistry, City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Kowloon, Hong Kong SAR, People's Republic of China.

Synthetic polycyclic musks [Cashmeran (DPMI), Celestolide (ADBI), Phantolide (AHMI), Traseolide (ATII), Tonalide (AHTN), and Galaxolide (HHCB)] were determined in dewatered sludge samples from 10 major sewage treatment plants in Hong Kong using primary treatment (PT), secondary treatment (SecT) or chemical-enhanced primary treatment (CEPT) methods. The concentrations of HHCB, AHTN, AHMI and ADBI ranged from below detection limits to 78.6mg/kg dry weight. HHCB and AHTN were the two predominant polycyclic musks in sludge samples, suggesting the extensive use of these two polycyclic musks in Hong Kong. Polycyclic musk levels in CEPT sludge were significantly higher than those in SecT and PT sludge, suggesting that CEPT sludge has a higher ability to retain polycyclic musks. Comparisons to global concentrations revealed that HHCB and AHTN concentrations detected in Hong Kong sludge ranked first and second respectively. However, the estimated levels of HHCB and AHTN in the discharged effluent from sewage treatment plants may pose low potential risks to aquatic organisms according to the threshold effect levels derived for fish. Nevertheless, the polycyclic musks released in sewage treatment plant effluents may bioconcentrate and bioaccumulate in the marine environment in Hong Kong. Therefore, monitoring studies in marine ecosystems, particularly on the two prevailing polycyclic musks, are necessary.

PMID: 18267326

Concentrations and specific loads of brominated flame retardants in sewage sludge

Chemosphere 2008, 71(6):1173-1180. Epub 2007 Nov 26.

Kupper T, de Alencastro LF, Gatsigazi R, Furrer R, Grandjean D, Tarradellas J.

Swiss College of Agriculture , 3052 Zollikofen, Switzerland. thomas.kupper@shl.bfh.ch

Many substances related to human activities end up in wastewater and accumulate in sewage sludge. The present study focuses on two classes of brominated flame retardants: polybrominated diphenyl ethers (BDE28, BDE47, BDE49, BDE66, BDE85, BDE99, BDE100, BDE119, BDE138, BDE153, BDE154, BDE183, BDE209) and hexabromocyclododecane (HBCD) detected in sewage sludge collected from a monitoring network in Switzerland. Mean concentrations (n=16 wastewater treatment plants) were 310, 149, 95 and 17 microg per kg dry matter for decaBDE, HBCD, penta- and octaBDE, respectively. These numbers correspond well with other studies from European countries. DecaBDE, HBCD, penta- and octaBDE showed average specific loads (load per connected inhabitant per year) in sludge of 6.1, 3.3, 2.0 and 0.3 mg cap⁻¹ yr⁻¹, respectively. This is in line with consumption and storage of the compounds in the environment and the anthroposphere. Discrepancies observed for octaBDE and HBCD can be explained by the release from materials where these compounds are incorporated in and/or their degradation during anaerobic sludge treatment. Loads from different types of monitoring sites showed that brominated flame retardants ending up in sewage sludge originate mainly from surface runoff, industrial and domestic wastewater.

PMID: 18035395

Anionic surfactants in treated sewage and sludges: risk assessment to aquatic and terrestrial environments.

Bioresour Technol. 2008, 99(8):2919-2929.

Mungray AK, Kumar P.

Department of Chemical Engineering, SV National Institute of Technology, Surat 395 007, India.
akm@ched.svnit.ac.in <akm@ched.svnit.ac.in>

Compared to low concentrations of anionic surfactants (AS) in activated sludge process effluents (ASP) (<0.2 mg/L), upflow anaerobic sludge blanket-polishing pond (UASB-PP) effluents were found to contain very high concentrations of AS (>3.5 mg/L). AS (or linear alkylbenzen sulfonate, LAS) removals >99% have been found for ASP while in case of UASB-PP it was found to be < or = 30%. AS concentrations averaged 7347 and 1452 mg/kg dry wt. in wet UASB and dried sludges, respectively. Treated sewage from UASB based sewage treatment plants (STPs) when discharged to aquatic ecosystems are likely to generate substantial risk. Post-treatment using 1-1.6d detention, anaerobic, non-algal polishing ponds was found ineffective. Need of utilizing an aerobic method of post-treatment of UASB effluent in place of an anaerobic one has been emphasized. Natural drying of UASB sludges on sludge drying beds (SDBs) under aerobic conditions results in reduction of adsorbed AS by around 80%. Application of UASB sludges on SDBs was found simple, economical and effective. While disposal of treated UASB effluent may cause risk to aquatic ecosystems, use of dried UASB sludges is not likely to cause risk to terrestrial ecosystems.

PMID: 17706412

Multi-residue determination of pharmaceuticals in sludge and sludge enriched soils using pressurized liquid extraction, solid phase extraction and liquid chromatography with tandem mass spectrometry

J Environ Monit. 2008, 10(3):353-361.

Barron L., Tobin J., Paull B.

An analytical method to determine a selection of 27 frequently prescribed and consumed pharmaceuticals in biosolid enriched soils and digested sludges is presented. Using a combination of pressurized liquid extraction, solid phase extraction and liquid chromatography with tandem mass spectrometry, it was possible to detect all analytes in each sample type at the low-sub ng g⁽⁻¹⁾ level. Solid phase extraction efficiencies were compared for 6 different sorbent types and it was found that Waters Oasis HLB cartridges offered enhanced selectivities with 20 analytes showing final method recoveries > or =60% in both soils and digested sludges. The method was validated for linearity, range, precision and limits of detection in both sample matrices. All analytes were then determined in sludge enriched soils as well as the precursor thermally dried sludge fertilizer produced from a primary wastewater treatment plant. Levels of the antibacterial agent triclosan were found to exceed 20 microg g⁽⁻¹⁾ in digested sludge and 5 microg g⁽⁻¹⁾ in thermally dried sludge cake. Significant traces of carbamazepine and warfarin were also detected in the above samples.

PMID: 18392278

Occurrence and levels of indicators and selected pathogens in different sludges and biosolids

J Appl Microbiol. 2007, 103(6):2420-2429.

Guzmán C, Jofre J, Montemayor M, Lucena F.

Department of Microbiology, Biology Faculty, University of Barcelona, Barcelona, Spain.

AIMS: Determine the occurrence and levels of pathogens and indicators in raw and treated sludges and compare their persistence after two different treatments. **METHODS AND RESULTS:** Helminth ova, *Cryptosporidium* spp., *Salmonella* spp., enteroviruses, and bacterial and viral indicators were determined in raw sludges and biosolids produced after mesophilic and thermophilic treatments. Except *Salmonella*, all of the parameters were quantified. Helminth ova were found at very low concentrations even in raw sludges. Viable *Cryptosporidium* oocysts were still present in most samples of treated sludges. Faecal coliforms, spores of sulphite-reducing clostridia (SSRC), and somatic coliphages were the only indicators with values above their detection limits in most of the samples. **CONCLUSIONS:** Pathogens were still detected in some treated sludge samples. SSRC were the most resistant micro-organisms to treatments and hence may be an indicator for the reduction of protozoan oocysts. Somatic coliphages constitute an alternative as viral indicators due to their detection in sludges before and after treatment. **SIGNIFICANCE AND IMPACT OF THE STUDY:** Because of the persistence of some pathogens after sludge treatments, additional indicators are needed. SSRC and somatic coliphages are good candidates. Easy and inexpensive methods for the determination of these indicators are feasible both in industrialized and developing countries.

PMID: 18045427

Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge

Chemosphere 2007, 69(9):1368-1373, ISSN 0045-6535, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.05.022

Aline Ghanem, Philippe Bados, Arantza Rua Estaun, Luis Felipe de Alencastro, Salima Taibi, Jacques Einhorn, Christian Mougin

Indirect soil pollution by heavy metals and organics may occur when sewage sludge is used as fertilizer. It is essential to define the nature and amounts of pollutants contained in sewage sludge in order to assess environmental risk. Here, we present results from a one-year monitoring of herbicides (glyphosate, diuron and atrazine) and their major degradates in sewage sludge sampled from three wastewater treatment plants and one composting unit in the vicinity of Versailles, France. The concentrations of these compounds were determined, as well as those of the surfactant nonylphenol. We demonstrated the presence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid at the mg kg⁻¹ (dry matter) level in all samples. Diuron was detected at the [mu]g kg⁻¹ (d.m.) level, whereas its degradate and triazine compounds were below the limits of quantification. Nonylphenol amounts were higher than the future European limit value of 50 mg kg⁻¹ (d.m.).

Keywords: Sludge treatment; Herbicide; Surfactant; Monitoring; Pollution; Specific loads

Pharmaceuticals and personal care products in biosolids/sewage sludge: the interface between analytical chemistry and regulation

Anal. Bioanal. Chem. 2007, 387(4):1173-1183.

Jones-Lepp T.L., Stevens R.

Modern sanitary practices result in large volumes of human waste, as well as domestic and industrial sewage, being collected and treated at common collection points, wastewater treatment plants (WWTPs). In recognition of the growing use of sewage sludge as fertilizers and soil amendments, and the scarcity of current data regarding the chemical constituents in sewage sludge, the US National Research Council (NRC) in 2002 produced a report on sewage sludge. Among the NRC's recommendations was the need for investigating the occurrence of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in sewage sludge. PPCPs are a diverse array of non-regulated contaminants that had not been studied in previous sewage sludge surveys but which are likely to be present. The focus of this paper will be to review the current analytical methodologies available for investigating whether pharmaceuticals are present in WWTP-produced sewage sludge, to summarize current regulatory practices regarding sewage sludge, and to report on the presence of pharmaceuticals in sewage sludge.

PMID: 17131110

Optimization and validation of a new method for analysis of linear alkylbenzene sulfonates in sewage sludge by liquid chromatography after microwave-assisted extraction

Analytica Chimica Acta 2007, 599(1):92-97, DOI: 10.1016/j.aca.2007.07.065

M. Villar, M. Callejon, J.C. Jimenez, E. Alonso, A. Guiraum

A new approach has been developed for the monitoring of linear alkylbenzene sulfonates (LAS) (C10-C13) in sewage sludge. It is based on microwave-assisted extraction (MAE) prior to high performance liquid chromatography coupled with diode array (HPLC-DAD) and fluorescence (HPLC-FL) detectors. Column Zorbax XDB-C8, 150 mm x 4.6 mm i.d., 5 μ m particle size was used as well as acetonitrile-water containing 0.1 M NaClO₄ (65:35) and isocratic elution. Compounds were isocratically eluted over 6 min runtime at a flow rate of 1 mL min⁻¹. Since polar interferences are eluted between 0 and 2 min, they do not interfere in the analysis. The column was thermostated at a temperature of 25 $^{\circ}$ C. For the determination of LAS, DAD-UV ($\lambda_{\text{ex}} = 225$ nm) and fluorescence ($\lambda_{\text{ex}} = 225$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 295$ nm) detectors were employed.

The main factors affecting the extraction efficiency (extractant volume, microwave power and irradiation time) were optimized using a compost sludge. The detection limit for total LAS in the sludge was <5 mg kg⁻¹. The extraction of C10-C13 homologues is carried out by using an extraction time of 10 min and 5 mL of methanol; whereas Soxhlet needs a 12 h extraction. The method did not require clean-up or preconcentration steps. Concentration levels of LAS were between 13037 mg kg⁻¹ for digested sludge and 2492 mg kg⁻¹ for compost sludge.

Keywords: Sewage sludge; Alkylbenzene sulfonates; Microwave-assisted extraction; Liquid chromatography

Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia

Water Res. 2007, 41(20):4611-4620. Epub 2007 Jun 22.

Loganathan BG, Sajwan KS, Sinclair E, Senthil Kumar K, Kannan K.

Department of Chemistry and Center for Reservoir Research, Murray State University, Murray, KY 42071, USA.

Discharge of effluents from municipal wastewater treatment plants (WWTPs) is a route for the introduction of certain organic contaminants into aquatic environments. Earlier studies have reported the occurrence of perfluorochemicals in effluents from WWTPs. In this study, contamination profiles of perfluorinated compounds (PFCs), including perfluoroalkyl sulfonates (PFASs; PFOS, PFOSA, PFHxS) and perfluoroalkyl carboxylates (PFACs; PFOA, PFNA, PFDA, PFDoDA, PFUnDA), were determined in samples collected at various stages of wastewater treatment during different seasons. The two WWTPs selected for this study represent rural (Plant A, Kentucky) and urban (Plant B, Georgia) areas. PFOS was a major contaminant in samples from Plant A (8.2-990 ng/g dry wt in solid samples and 7.0-149 ng/L in aqueous samples), followed by PFOA (8.3-219 ng/g dry wt in solid samples and 22-334 ng/L in aqueous samples). PFOA was the predominant contaminant in samples from Plant B (7.0-130 ng/g dry wt in solid samples and 1-227 ng/L in aqueous samples), followed by PFOS (<2.5-77 ng/g dry wt in solid samples and 1.8-22 ng/L in aqueous samples). PFHxS, PFNA, PFDA, and PFOSA were detected in most of the samples, whereas PFUnDA and PFDoDA were detected in very few samples. Concentrations of some PFCs, particularly PFOA, were slightly higher in effluent than in influent, suggesting that biodegradation of some precursors contributes to the increase in PFOA concentrations in wastewater treatment processes. No large-magnitude seasonal variations in concentrations were found, although mass flow of PFCs was higher in winter than in summer. In general, samples from the rural plant in Kentucky contained greater concentrations of PFCs than did those from the urban plant in Georgia. Incineration of sludge reduced the PFC levels significantly. The mass flows of PFCs in these two plants were several hundreds of mg/day, comparable to flow values reported earlier.

PMID: 17632203

Occurrence and fate of polycyclic musks in wastewater treatment plants in Kentucky and Georgia, USA

Chemosphere 2007, 68(11):2011-2020. Epub 2007 Jun 5.

Horii Y, Reiner JL, Loganathan BG, Senthil Kumar K, Sajwan K, Kannan K.

Wadsworth Center, New York State Department of Health, School of Public Health, State University of New York at Albany, Empire State Plaza, P.O. Box 509, Albany, NY 12201-0509, USA.

Wastewater treatment plants (WWTPs) are a potential source of polycyclic musks in the aquatic environment. In this study, contamination profiles and mass flow of polycyclic musks, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[γ]-2-benzopyran (HHCB), 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (AHTN), and HHCB-lactone (oxidation product of HHCB), in two WWTPs, one located in Kentucky (Plant A, rural area) and the other in Georgia (Plant B, urban), USA, were determined. HHCB, AHTN and HHCB-lactone were detected in the influent, effluent, and sludge samples analyzed. The concentrations in wastewater samples varied widely, from 10 to 7,030 ng/l, 13 to 5,400 ng/l, and 66 to 790 ng/l, for HHCB, AHTN, and HHCB-lactone, respectively. Sludge samples contained HHCB at <0.02-36 microg/g dry weight, AHTN at <0.02-7.2 microg/g dry weight, and HHCB-lactone at <0.05-17 microg/g dry weight. Based on the daily flow rates and mean concentrations of polycyclic musks, the estimated discharge of total polycyclic musks to the rivers was 21 g/day from Plant A and 31 g/day from Plant B. Mass balance analysis suggested that only 30% of HHCB and AHTN entering the plants was accounted for in the effluent and the sludge. Removal efficiencies of HHCB and AHTN in the two WWTPs ranged from 72% to 98%. In contrast, HHCB-lactone concentrations increased following the treatment. Concentrations of polycyclic musks in sludge were on the order of several parts per million. Incineration of sludge at one plant reduced the concentration of polycyclic musks.

PMID: 17553543

Comprehensive liquid chromatography-ion-spray tandem mass spectrometry method for the identification and quantification of eight hydroxylated brominated diphenyl ethers in environmental matrices

J Mass Spectrom. 2007, 42(7):890-899.

Mas S, Jáuregui O, Rubio F, de Juan A, Tauler R, Lacorte S.

Department of Environmental Chemistry, IIQAB-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Catalonia, Spain.

We propose an instrumental method based on liquid chromatography coupled to negative ion-spray ionization (ISP(-)) tandem mass spectrometry (MS/MS), for the simultaneous analysis of eight hydroxylated brominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) in four different environmental matrices (soil, fish, sludge and particulate matter). The reversed-phase chromatographic separation was performed on a 50 mm Xbridge C18 column, and the compounds were well resolved with a gradient consisting of a ternary mixture of 5 mM ammonium acetate, methanol and acetonitrile. Detection was performed in the multiple reaction monitoring (MRM) mode using the $[M - H](-)$ ion as base peak. The fragmentation pathways of the OH-PBDEs varied according to the hydroxyl substitution in the benzene rings and produced characteristic MRM transitions needed for resolving isomeric compounds. The method is acceptable for quantification in the high picogram per gram dry weight (dw) level for all matrices analyzed. Repeatability and reproducibility tested at 75 pg μL^{-1} were below 10% using internal standard quantification. The ISP (-) enhancement due to matrix effects was in the 76-132% range and the highest values corresponded to sludge samples. The use of the proposed method based on LC-ISP(-)-MS/MS opens a new way to directly determine OH-PBDEs without the need of derivatization. Copyright (c) 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

PMID: 17511022

Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China

Chemosphere 2007, 68(9):1751-1762. Epub 2007 May 16.

Cai QY, Mo CH, Wu QT, Zeng QY, Katsoyiannis A.

College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou, China.
cai_quanying@yahoo.com

This study presents the occurrence of 43 semi-volatile organic compounds (SVOCs) listed as priority pollutants by both China and the United States Environmental Protection Agency, in sewage sludges collected from eleven wastewater treatment plants (WWTPs) of mainland and Hong Kong, China. Thirty-six SVOCs were detected by gas chromatography coupled with mass spectrometer (GC-MS) and at least 14 in each sample. The most abundant compounds were phthalic acid esters (PAEs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with total concentrations ranging from 10 to 114mgkg⁽⁻¹⁾ dry weight (d.w.) (with a mean of 30mgkg⁽⁻¹⁾ d.w.) and from 1.4 to 33mgkg⁽⁻¹⁾d.w. (with a mean of 16mgkg⁽⁻¹⁾ d.w.), respectively, followed by chlorobenzenes, nitroaromatics, haloethers and halogenated hydrocarbons which occurred generally at concentrations lower than 10mgkg⁽⁻¹⁾ d.w. Large variations were observed between the concentrations of individual compounds as well as their total concentrations in sludge samples from different WWTPs. The highest values of sum concentration of 16 PAHs and of 6 PAEs were found in sewage sludge from Beijing. The mean total concentration of each class of SVOCs in sewage sludge from mainland was remarkably higher than that from Hong Kong. The concentrations of di(2-ethylhexyl) phthalate in 91% sludge samples met the limit (100mgkg⁽⁻¹⁾d.w.) proposed by the Europe Union for land application, whereas the PAH concentrations of 64% sludge samples exceeded the maximum permissible concentration (6.0mgkg⁽⁻¹⁾d.w.). The occurrence of SVOCs in this study are compared with other studies and their sources are discussed.

PMID: 17509650

Novel analytical procedures for screening of drug residues in water, waste water, sediment and sludge

Analytica Chimica Acta 2007, 593(2):129-139, DOI: 10.1016/j.aca.2007.05.006

Buchberger, Wolfgang W.

Traces of pharmaceuticals are continuously introduced into the aquatic environment mainly by sewage treatment plant effluents. Final data about their impact on the ecosystem are still partly missing. Progress in instrumental analytical chemistry has resulted in the availability of methods that allow a monitoring of these pollutants at ng L⁻¹ levels. In this review the state-of-the-art of residue analysis of pharmaceuticals by chromatographic and electrophoretic techniques is summarized. Improvements in detection limits over the past years have mainly been due to sophisticated mass spectrometric detection techniques. Furthermore, robust sample preparation and preconcentration protocols based on solid-phase extraction and related procedures have contributed significantly to the achievements observed so far. This review also covers several immunochemical approaches which may serve as an inexpensive alternative for quick screening of samples.

Keywords: Pharmaceuticals; Environmental analysis; Water; Sediment; Sludge; Review

Analysis of 27 polycyclic aromatic hydrocarbons by matrix solid-phase dispersion and isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry in sewage sludge from the Spanish area of Madrid

J Chromatogr A. 2007, 1148(2):219-227. Epub 2007 Mar 16.

Sánchez-Brunete C, Miguel E, Tadeo JL.

Departamento de Medio Ambiente, INIA, Ctra de la Coruña, 7, 28040 Madrid, Spain.

A method for the determination of 27 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from wastewater treatment plants (WWTPs) located in urban, industrial or rural zones is presented. PAHs were extracted by matrix solid-phase dispersion (MSPD) assisted by sonication. Purification of extracts was carried out by solid-phase extraction with C(18) and PAHs were eluted with acetonitrile. PAHs were determined by isotope dilution gas chromatography with electron impact mass spectrometric detection in the selected ion-monitoring mode (GC-MS-SIM), using deuterated PAHs as internal standards. The limits of detection ranged from 0.03 ng/g for acenaphthylene to 0.45 ng/g for benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophene. After optimization, the method was validated with a certified reference sludge. The proposed analytical method was applied to determine PAH levels in sewage sludge samples collected from 19 water treatment plants located in the province of Madrid (Spain). In most of the examined samples, phenanthrene was the main compound with a mean concentration of 1062 ng/g. PAHs were detected in all of the samples, with total concentrations between 390 and 6390 ng/g dry weight for the 27 PAHs analyzed and from 310 to 5120 ng/g dry weight for the sum of the 10 PAHs considered in the draft European Union directive.

PMID: 17386932

Mass flow of polycyclic musks in two wastewater treatment plants

Arch Environ Contam Toxicol. 2007, 52(4):451-457. Epub 2007 Mar 9.

Reiner JL, Berset JD, Kannan K.

Wadsworth Center, New York State Department of Health and Department of Environmental Health Sciences, School of Public Health, State University of New York at Albany, Albany, NY 12201-0509, USA.

Synthetic musks are found in varying amounts in many consumer products. After use, synthetic musks go down the drain into the sewer system and then reach wastewater treatment plants (WWTPs). In this study, mass flows of two synthetic polycyclic musks, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[gamma]-2-benzopyran (HHCB) and 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (AHTN), along with HHCB-lactone (the oxidation product of HHCB) were examined in two WWTPs. Wastewater and sludge samples were collected at various stages of the treatment process for analysis. HHCB, AHTN, and HHCB-lactone were found in all wastewater samples at concentrations in the ranges of 1780 to 12700, 304 to 2590, and 146 to 4000 ng/L, respectively. The highest concentrations for all compounds were found in sludge samples. Sludge samples contained HHCB at 7.23 to 108 mg/kg dry weight, AHTN at 0.809 to 16.8 mg/kg dry weight, and HHCB-lactone at 3.16 to 22.0 mg/kg dry weight. This is the first study to report HHCB-lactone in wastewater and HHCB, HHCB-lactone, and AHTN in sludge in WWTPs from the United States. HHCB and AHTN concentrations decreased during treatment. However, the concentrations of HHCB-lactone increased in water after treatment. Based on the daily flow rates and mean concentrations of the three compounds in effluent, a WWTP representative of those studied here is expected to release 288 g HHCB, 60.4 g AHTN, and 158 g HHCB-lactone/100,000 people/d. Partitioning HHCB, AHTN, and HHCB-lactone to sludge is the major removal mechanism for polycyclic musks in WWTPs.

PMID: 17354035

Glyphosate and AMPA Analysis in Sewage Sludge by LC-ESI-MS/MS after FMOCCl Derivatization on Strong Anion-Exchange Resin as Solid Support

Ghanem, Aline, Bados, Philippe, Kerhoas, Lucien, Dubroca, Jacqueline, Einhorn, Jacques

Analytical Chemistry 2007, 79(10):3794-3801. <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ac062195k>

An innovative analytical method has been developed for the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA), its major metabolite, in sewage sludge. This method involved an alkaline extraction from sludge and purification on a strong anion-exchange resin. While the analytes remained fixed by ionic interactions, an on-solid support derivatization by FMOCCl was carried out. This versatile approach allowed a 10 min reaction and simple elimination of the excess of reagent. The resulting derivatives remained retained by ionic and hydrophobic interactions with the resin until being eluted by a mixed NaCl water/acetonitrile, 70/30, v/v, solution. After an appropriate dilution and adjustment of the pH, the sample was concentrated on an Oasis HLB solid-phase cartridge. For quality analysis of traces in complex matrixes, LC-ESI-MS/MS in the multiple reaction monitoring positive mode was used fulfilling the European Union requirements (Decision 2002/657/CE). To overcome the matrix effects, stable isotopically labeled standards were added to the sludge extracts as internal standards and were thus derivatized during the procedure in parallel to the analytes. Mean recovery values were 70% +/- 7% for glyphosate and 63% +/- 3% for AMPA. Limits of detection (20 and 30 ppb dw) and limits of quantification (35 and 50 ppb dw) for glyphosate and AMPA, respectively, were sufficient to monitor samples taken from Ile-de-France wastewater treatment plants where contamination currently reached 0.13 ppm and 235 ppm dw for glyphosate and AMPA, respectively.

Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application

Environ Sci Technol. 2006, 40(23):7207-7215.

Kinney CA, Furlong ET, Zaugg SD, Burkhard MR, Werner SL, Cahill JD, Jorgensen GR.

Department of Chemistry, Eastern Washington University, Cheney, Washington 99004-2440, USA.

In this study, the presence, composition, and concentrations of organic wastewater contaminants (OWCs) were determined in solid materials produced during wastewater treatment. This study was undertaken to evaluate the potential of these solids, collectively referred to as biosolids, as a source of OWCs to soil and water in contact with soil. Nine different biosolid products, produced by municipal wastewater treatment plants in seven different states, were analyzed for 87 different OWCs. Fifty-five of the OWCs were detected in at least one biosolid product. The 87 different OWCs represent a diverse cross section of emerging organic contaminants that enter wastewater treatment plants and may be discharged without being completely metabolized or degraded. A minimum of 30 and a maximum of 45 OWCs were detected in any one biosolid. The biosolids used in this study are produced by several production methods, and the plants they originate from have differing population demographics, yet the percent composition of total OWC content, and of the most common OWCs, typically did not vary greatly between the biosolids tested. The summed OWC content ranged from 64 to 1811 mg/kg dry weight. Six biosolids were collected twice, 3-18 months apart, and the total OWC content of each biosolid varied by less than a factor of 2. These results indicate that the biosolids investigated in this study have OWC compositions and concentrations that are more similar than different and that biosolids are highly enriched in OWCs (as mass-normalized concentrations) when compared to effluents or effluent-impacted water. These results demonstrate the need to better describe the composition and fate of OWCs in biosolids since about 50% of biosolids are land applied and thus become a potentially ubiquitous nonpoint source of OWCs into the environment.

PMID: 17180968

PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China

Chemosphere 2007, 66(2):353-361. Epub 2006 Jun 13.

Dai J, Xu M, Chen J, Yang X, Ke Z.

Key laboratory of Animal Ecology and Conservation Biology, Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, 25 Beisihuan Xilu, Beijing 100080, PR China. daijy@ioz.ac.cn

In order to better understand land application of sewage sludge, the characterization of heavy metals, PCDD/F and PAHs in sewage sludge was investigated from six different wastewater treatment plants (WWTP) in Beijing City, China. It was found that the total concentrations of Zn in Wujiaacun (WJC) sewage sludge, and Cd and Hg in sewage sludge generated from all of the six different places are higher than Chinese regulation limit of pollutants for sludge to be used for agriculture (GB18918-2002). The levels of 16 PAHs that have been categorized as priority pollutants by US EPA in the sewage sludge samples varied from 2467 to 25923 microg/kg (dry weight), the highest values of 25923 microg/kg being found in WJC WWTP. The concentrations of Benzo[a]pyrene were as high as 6.1mg/kg dry weight in WJC sewage sludge, exceeding the maximum permitted content by GB18918-2002. Individual PAH content varies considerably with sewage samples. The ratios of anthracene to anthracene plus phenanthrene (An/178), benz[a]anthracene to benz[a]anthracene plus chrysene (BaA/228), indene[1,2,3-cd]pyrene to indene[1,2,3-cd]pyrene plus benzo[g,h,i]perylene (In/In+BP), and fluoranthene to fluoranthene plus pyrene (Fl/Fl+Py) suggest that petroleum and combustion of fossil fuel were the dominant contributions for the PAHs in sewage sludge. The concentrations of total PCDD/F in the sewage sludge ranged from 330 to 4245 pg/g d.w. The toxicity equivalent concentrations is between 3.47-88.24 pg I-TEQ according to NATO/CCMS, which is below Chinese legislation limit value proposed for land application. The PCDD/F congener/homologue profiles found in the Beijing samples indicated that the high chlorinated PCDD/F contamination might originate mainly from PCP-related source and depositional sources while the low chlorinated PCDD/F homologues could be originating from incineration or coal combustion. The major source of PCDD/Fs in Beijing sludge is still unclear.

PMID: 16774780

Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge

Environ Sci Technol. 2006, 40(3):1042-1048.

Lindberg RH, Olofsson U, Rendahl P, Johansson MI, Tysklind M, Andersson BA.

Environmental Chemistry, Umeå University, SE-901 87 Umea, Sweden.

richard.lindberg@chem.umu.se

The behavior and fate of three fluoroquinolones (norfloxacin, ofloxacin, and ciprofloxacin), one sulfonamide (sulfamethoxazole), and trimethoprim were investigated at a sewage treatment plant in Umeå, Sweden, in 2004. This plant uses conventional mechanical, chemical, and activated sludge methods to treat the sewage water and digest the sludge; the dewatered digested sludge is pelleted (dry weight > 90% of total weight). Raw sewage water and particles as well as effluents and sludge from specific treatment areas within the plant were sampled. In addition to quantifying the antibiotics within the plant, we characterized the sample matrixes to facilitate evaluation of the results. Of the five substances examined, only norfloxacin, ciprofloxacin, and trimethoprim were present in concentrations higher than their limits of quantification. Norfloxacin and ciprofloxacin sorbed to sludge in a manner that was independent of changes in pH during sewage treatment, and more than 70% of the total amount of these compounds passing through the plant was ultimately found in the digested sludge. The results suggest that fluoroquinolones undergo thermal degradation during pelleting, but more studies are needed to confirm this. Trimethoprim was found in the final effluent at approximately the same concentration and mass flow as in the raw sewage, and could not be quantified in any solid sample. Predicted environmental concentrations, based on consumption data for Umeå municipality, correlated well with the results obtained, especially when the predicted concentrations were corrected to account for the amount of each active substance excreted in urine. The results obtained were compared to those of previous studies of these three substances' behavior and fate and were found to be similar, although some of the other plants studied employed the various treatment steps in different orders.

PMID: 16509355

Organic chemicals in sewage sludges

Science of The Total Environment 2006, 367(2-3): 481-497. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.04.002

Ellen Z. Harrison, Summer Rayne Oakes, Matthew Hysell, Anthony Hay

Sewage sludges are residues resulting from the treatment of wastewater released from various sources including homes, industries, medical facilities, street runoff and businesses. Sewage sludges contain nutrients and organic matter that can provide soil benefits and are widely used as soil amendments. They also, however, contain contaminants including metals, pathogens, and organic pollutants. Although current regulations require pathogen reduction and periodic monitoring for some metals prior to land application, there is no requirement to test sewage sludges for the presence of organic chemicals in the U. S. To help fill the gaps in knowledge regarding the presence and concentration of organic chemicals in sewage sludges, the peer-reviewed literature and official governmental reports were examined. Data were found for 516 organic compounds which were grouped into 15 classes. Concentrations were compared to EPA risk-based soil screening limits (SSLs) where available. For 6 of the 15 classes of chemicals identified, there were no SSLs. For the 79 reported chemicals which had SSLs, the maximum reported concentration of 86% exceeded at least one SSL. Eighty-three percent of the 516 chemicals were not on the EPA established list of priority pollutants and 80% were not on the EPA's list of target compounds. Thus analyses targeting these lists will detect only a small fraction of the organic chemicals in sludges. Analysis of the reported data shows that more data has been collected for certain chemical classes such as pesticides, PAHs and PCBs than for others that may pose greater risk such as nitrosamines. The concentration in soil resulting from land application of sludge will be a function of initial concentration in the sludge and soil, the rate of application, management practices and losses. Even for chemicals that degrade readily, if present in high concentrations and applied repeatedly, the soil concentrations may be significantly elevated. The results of this work reinforce the need for a survey of organic chemical contaminants in sewage sludges and for further assessment of the risks they pose.

Keywords: Sludge; Biosolids; Land application

Determination of synthetic musk compounds in sewage biosolids by gas chromatography/mass spectrometry

J Environ Monit. 2006, 8(9):897-903. Epub 2006 Jun 13

Osemwengie LI.

US Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory Environmental Sciences Division, P.O. Box 93478, Las Vegas, NV 89193-3478, USA. Osemwengie.Lantis@epa.gov

A review of sewage sludge regulations and land application practices by the United States National Research Council (2002) recommended development of improved analytical techniques to adequately identify and quantify new chemical contaminants, such as synthetic musk compounds in Class A sewage sludge (i.e., biosolids). This prompted the development of a rugged analytical method using gas chromatography coupled to mass spectrometry to detect this group of organic pollutants in biosolids. In this paper, the term "biosolids" is used interchangeably with "sewage sludge", which is defined in the regulations and used in the statute (Clean Water Act). Samples of Class A biosolids obtained from sewage treatment plants in Los Angeles, California, the City of Las Vegas, Nevada, and also in the form of a commercial fertilizer, were extracted using pressurized liquid extraction technique, subjected to gel permeation chromatography clean-up, and analyzed by GC/MS using the selected ion monitoring mode. The method developed has the potential to detect synthetic musk compounds in complex matrices, may provide accurate data useful in human health and environmental risk assessment, and may be useful in determining the efficacy of municipal sewage treatment plants for removing synthetic musk compounds.

PMID: 16951749

Concentrations and specific loads of UV filters in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland

Chemosphere 2006, 62(6):915-925. Epub 2005 Jul 5.

Plagellat C, Kupper T, Furrer R, de Alencastro LF, Grandjean D, Tarradellas J.

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology (CECOTOX), 1015 Lausanne, Switzerland.

Many substances related to human activities end up in wastewater and accumulate in sewage sludge. The present study focuses on the analysis of widely used UV filters 3-(4-methylbenzylidene) camphor (4-MBC), octyl-methoxycinnamate (OMC), octocrylene (OC) and octyl-triazone (OT) in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. Mean concentrations in stabilised sludge from 14 wastewater treatment plants were 1780, 110, 4840 and 5510 microg/kg dry matter for 4-MBC, OMC, OC and OT, respectively. Specific loads in sewage sludge show that UV filters originate mainly from private households, but surface runoff and industries may be considered as additional sources. This indicates that besides use for sunscreens and cosmetics UV filters might occur in plastics and other materials and be released to the environment by volatilization or leaching. Differences between the modeled per capita loads of UV filters in sewage sludge and the observed specific loads in sewage sludge are probably due to erroneous figures of production volumes, degradation and sorption during wastewater treatment as well as degradation processes during transport in the sewer or sludge treatment. Thus, further research is needed to elucidate the fate of UV filters after application and release into the environment. Other compounds used as UV filters should be included in future studies.

PMID: 15996716

Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment

Environ Sci Technol. 2005, 39(11):3981-3989.

Göbel A, Thomsen A, McArdell CS, Joss A, Giger W.

Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Switzerland.

The occurrence of sulfonamide and macrolide antimicrobials, as well as trimethoprim, was investigated in conventional activated sludge treatment. Average daily loads in untreated wastewater correlated well with those estimated from annual consumption data and pharmacokinetic behavior. Considerable variations were found during a day, and seasonal differences seem to occur for the macrolides, probably caused by a higher consumption of these substances in winter. The most predominant macrolide and sulfonamide antimicrobials were clarithromycin and sulfamethoxazole, respectively. In the case of sulfamethoxazole, the main human metabolite, N4-acetylsulfamethoxazole, was included as an analyte, accounting for up to 86% of the total load in untreated wastewater. The results obtained illustrate the importance of considering retransformable substances, for example human metabolites, when investigating the behavior and fate of pharmaceuticals. Average concentrations of sulfapyridine, sulfamethoxazole, trimethoprim, azithromycin, and clarithromycin in activated sludge ranged between 28 and 68 microg/kg of dry weight. Overall the sorption to activated sludge was shown to be low for the investigated antimicrobials, with estimated sorption constants for activated sludge below 500 L/kg. Elimination in activated sludge treatment was found to be incomplete for all investigated compounds. In final effluents, the median concentrations for sulfamethoxazole and clarithromycin were 290 and 240 ng/L, respectively.

PMID: 15984773

Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant

Environ Sci Technol. 2005, 39(19):7469-75.

Miao XS, Yang JJ, Metcalfe CD.

Water Quality Centre, Trent University, Peterborough, Ontario K91 7B8, Canada.

Pharmaceutically active compounds (PhACs) are discharged into the environment from domestic wastewater treatment plants (WWTPs). In this study, we determined the distribution of the anti-epileptic drug, carbamazepine (CBZ), and its major metabolites and caffeine in both aqueous and solid phases through different treatment processes of a WWTP. A method was developed to extract samples of biosolids using pressurized liquid extraction (PLE), coupled with cleanup of extracts using solid-phase extraction. Samples of biosolids and wastewater were analyzed for caffeine and CBZ and five of its metabolites, 10,11-dihydro-10,11-epoxycarbamazepine (CBZ-EP), 11-dihydro-10,11-epoxycarbamazepine (CBZ-DiOH), 2-hydroxycarbamazepine (CBZ-2OH), 3-hydroxycarbamazepine (CBZ-3OH), and 10,11-dihydro-10-hydroxycarbamazepine (CBZ-10OH). The analytes were quantified using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. The recoveries of the analytes were 82.1-91.3% from raw biosolids and 80.1-92.4% from treated biosolids, and the limits of detection were 0.06-0.50 and 0.06-0.40 microg/kg on a wet weight basis for raw and treated biosolids, respectively. The behavior of carbamazepine and its metabolites, together with caffeine as a marker of domestic inputs, was investigated in the WWTP for the City of Peterborough, ON, Canada, which utilizes secondary sewage treatment technologies. CBZ, CBZ-2OH, CBZ-3OH, and CBZ-DiOH were detected at concentrations of 69.6, 1.9, 1.6, and 7.5 microg/kg (dry weight), respectively, in untreated biosolids and at concentrations of 258.1, 3.4, 4.3, and 15.4 microg/kg (dry weight), respectively, in treated biosolids. However, CBZ-EP and CBZ-10OH were not detected in any of the biosolid samples. CBZ and its five metabolites were detected in all wastewater samples collected from four different stages of treatment. The results showed that 29% of the carbamazepine was removed from the aqueous phase during treatment in the WWTP, while the metabolites were not effectively removed. Concentrations of caffeine were reduced by 99.9% in the aqueous phase, which appeared to be due primarily to degradation. Caffeine was also detected at concentrations of 165.8 and 7.6 microg/kg (dry weight) in raw and treated biosolids, respectively. Because of differences in hydrophobicity, CBZ is the primary analyte in biosolids, while CBZ-DiOH is the primary analyte in the aqueous phase of the wastewater. A mass balance calculation showed that the majority of CBZ and its metabolites exist in the aqueous phase (i.e., wastewater), rather than in the biosolids, 78 g of CBZ and its metabolites enters the Peterborough WWTP daily, and 91 g is discharged from the WWTP daily in the combined suspended solids and aqueous phases of the wastewater. The calculated daily inputs into the WWTP are somewhat less than the inputs of 192 g estimated from Canadian annual sales data for CBZ.

PMID: 16245817

Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge

Environ Sci Technol. 2005, 39(11):3946-3956.

Higgins CP, Field JA, Criddle CS, Luthy RG.

Department of Civil and Environmental Engineering, Stanford University, Stanford, California 94305-4020, USA.

Perfluorochemicals (PFCs) are the subject of increasingly intense environmental research. Despite their detection both in biota and in aqueous systems, little attention has been paid to the possible presence of this class of compounds in solid environmental matrixes. The limited available data indicate that some PFCs such as perfluorooctane sulfonate (PFOS) may strongly sorb to solids, and sewage sludge is widely suspected as a major sink of PFCs entering municipal waste streams. A quantitative analytical method was developed that consists of liquid solvent extraction of the analytes from sediments and sludge, cleanup via solid-phase extraction, and injection of the extracts with internal standards into a high-performance liquid chromatography (HPLC) system coupled to a tandem mass spectrometer (LC/MS/MS). The limits of detections of the method were analyte and matrix dependent, but ranged from 0.7 to 2.2 ng/g and 0.041 to 0.246 ng/g (dry weight) for sludge and sediment, respectively. A demonstration of the method was performed by conducting a limited survey of domestic sludge and sediments. The concentration of PFCs in domestic sludge ranged from 5 to 152 ng/g for total perfluorocarboxylates and 55 to 3370 ng/g for total perfluoroalkyl sulfonyl-based chemicals. Data from a survey of San Francisco Bay Area sediments suggest widespread occurrence of PFCs in sediments at the low ng/g to sub-ng/g level. Furthermore, substances that may be transformed to PFOS, such as 2-(N-ethylperfluorooctanesulfonamido) acetic acid (N-EtFOSAA) and 2-(N-methylperfluorooctanesulfonamido) acetic acid (N-MeFOSAA), are present in both sediments and sludge at levels often exceeding PFOS.

PMID: 15984769

Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids

Chemosphere 2005, 61(9):1336-1344. Epub 2005 Jun 24

Gibson R, Wang MJ, Padgett E, Beck AJ.

Department of Agricultural Sciences, Imperial College London, Wye Campus, Wye, Ashford, Kent TN25 5AH, United Kingdom.

When sewage sludge is added to agricultural land, organic chemicals contaminants are also added. The fate of these chemicals, particularly those shown to have oestrogenic potential, has received much research and regulatory interest in recent years. A method was developed for the analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and PCB congeners in soils, mesophilic anaerobically digested dewatered (MADD) sewage sludge, and MADD sludge-amended soil. After Soxhlet-extraction, the 4-nonylphenols and phthalates were separated from the PCBs on an isolute cyanopropyl SPE cartridge and analysed by GC-MS directly. The PCBs were acid treated on a Bakerbond PCB-A cartridge, then passed through a gel filtration column of Biobeads SX-3 resin, before GC-MS analysis. The method was successfully validated and then used for routine analysis, where average recoveries of the surrogate standards were 83 \pm 17% (4-n-heptylphenol), 96 \pm 11% (dimethyl-tere-phthalate), 101 \pm 12% (dibenzyl-phthalate), and 79 \pm 13% (PCBs 6, 54, 104, 155, and 198).

PMID: 15979687

Determination of polycyclic musks in sewage sludge from Guangdong, China using GC-EI-MS.

Chemosphere 2005, 60(6):817-823.

Zeng X, Sheng G, Xiong Y, Fu J.

Guangdong Key Laboratory of Environment and Resources, The State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangdong Province 510640, China.

Polycyclic musks [Cashmeran (DPMI), Celestolide (ADBI), Phantolide (AHMI), Traseolide (ATII), Tonalide (AHTN) and Galaxolide (HHCB)] were Soxhlet extracted, separated and analyzed in sewage sludge from six different wastewater treatment plants from Guangdong, China, using GC and GC-EI-MS. DPMI, ADBI, HHCB, AHTN were found in all samples, and ATII was not found in any sample. AHMI was detected in five out of six samples. HHCB and AHTN were the two major polycyclic musks found in highest concentrations in sludge. The sludge from municipal wastewater treatment plants contained HHCB, AHTN and DPMI at concentrations between 5.416 and 21.214, 0.715 and 6.195 and 0.599 and 2.870 mg/kg (dry), respectively. The highest concentration was found in sludge from one cosmetic plant at 703.681 mg HHCB/kg (dry). The results indicate that there are two sources of polycyclic musks: domestic sewage and industrial wastewater.

PMID: 15936801

Development and validation of methods for the trace determination of phthalates in sludge and vegetables

J Chromatogr A. 2005, 1072(2):233-242.

Sablayrolles C, Montréjaud-Vignoles M, Benanou D, Patria L, Treilhou M.

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, UMR 1010 INRA/ENSIACET, 118 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France. caroline.sablayrolles@ensiacet.fr

A routine method which is simple, quick and precise has been set up and validated for phthalate analysis in environmental samples (tomato plants and sewage sludges). Six phthalates have been studied simultaneously: dimethylphthalate, diethylphthalate, di-n-butylphthalate, n-butylbenzylphthalate, di-2-ethyl-hexyl phthalate (DEHP) and di-n-octylphthalate. Optimization of sample, solvent extraction uses a Soxtec apparatus and extract purification with an a solid-phase extraction cartridge allows between 90 and 110% recovery of phthalates. Precise, sensitive and selective identification and quantifying of analytes is by GC-MS in the single ion monitoring mode. This protocol allows analytes with concentrations as low as 10 microg/kg dry matter (DM) to be determined from small (1-2 g DM) samples. This analytical method has been applied to the phthalate transfer study for agricultural recycling of sludges, where phthalate bioavailability has been studied in aquiculture using two types of experiments. Tomatoes have been grown in containers where the trace organics have been directly introduced as pure substances, and in a second experiment under the same growth conditions, sewage sludge has replaced the pure substances. Transfer of these trace organics has been followed into the various parts of the tomato plant and in general only the DEHP is worthy of note although its percentage transfer remains very low even in an experiment designed to maximize this.

PMID: 15887493

Comparison of TCPH concentrations in sludge and wastewater in a typical German sewage treatment plant-comparison of sewage sludge from 20 plants

J Environ Monit. 2005, 7(5):509-513. Epub 2005 Apr 14.

Bester K.

Waste and Wastewater Management, Institute for Environmental Analysis, University Duisburg-Essen, Universitäts Str, 15, 45141, Essen, Germany. Kai.bester@uni-essen.de

Tris(chloro-isopropyl)phosphate (TCPH) was identified by GC-MS by comparing mass spectra and retention times to original standards. The concentrations in wastewater of a sewage treatment plant's influent and effluent were analysed (520 ng l⁻¹) and 380 ng l⁻¹), respectively (mean values). The concentrations of TCPH in the wastewater inflow exhibited a high variability. The elimination of this compound in the sewage treatment plant also exhibits a high variability but is low. Additionally the concentrations in sewage sludge of the same plant were determined (mean value 5100 ng g⁻¹) dry weight; 1700 ng g⁻¹) wet weight, respectively). For a comparison sludge samples from twenty other plants were analysed. In these samples concentrations ranging from 1000-20000 ng g⁻¹(dry weight) were determined. Thus sorption to sludge does occur to some extent.

PMID: 15877174

Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in biosolids

J Environ Qual. 2005, 34(1):91-104. <http://jeq.scijournals.org/cgi/reprint/34/1/91>

Xia K, Bhandari A, Das K, Pillar G.

Department of Crop & Soil Sciences, 3111 Miller Plant Sciences Building, The University of Georgia, Athens, GA 30602, USA. kxia@uga.edu

Each year, large quantities of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are used worldwide. Once conveyed to wastewater treatment plants, PPCPs can remain unchanged or undergo partial or complete transformation during wastewater treatment processes before discharge into the environment via effluent and biosolids for land application. Biosolids can be a major sink for some PPCPs. Previous investigations have indicated that land application of biosolids may be a potential important route through which PPCPs enter the environment. However, no information is available on exactly how closely the concentrations of PPCPs in the environmental media are related to the land application of PPCP-containing biosolids. This paper reviews currently available information on the occurrence of PPCPs in biosolids, methods of analysis, the potential fate of PPCPs in biosolids-applied soils, and composting as a potential means for removal of PPCPs from biosolids.

PMID: 15647538

Temporal trends of total and potentially available element concentrations in sewage biosolids: a comparison of biosolid surveys conducted 18 years apart

Sci Total Environ. 2005, 337(1-3):139-145.

Oliver IW, McLaughlin MJ, Merrington G.

Department of Soil and Water, Adelaide University (Waite Campus), PMB 1 Glen Osmond, South Australia 5064, Australia. i.oliver@csiro.au

The application of biosolids to agricultural land is becoming increasingly popular because of the many benefits they can offer in terms of improved soil fertility and productivity, and also because land application offers an economically viable disposal option. However, the heavy metal and nutrient content of biosolids are potential causes for concern due to the possibility of their accumulation in soils to levels that may adversely affect the environment. Therefore, total concentrations of elements in biosolids and the fraction potentially available to organisms must be known in order to accurately gauge the risks and to classify the biosolids. In 1983, deVries conducted a survey to determine the total and available contents of elements in biosolids collected from various treatment plants around Australia. We conducted a similar survey on biosolids collected in 2001, and thus were able to identify temporal trends in biosolid characteristics. The 2001 survey included biosolids from several treatment plants sampled in 1983, thus some direct comparisons were possible, and in four cases, it was possible to examine temporal trends in biosolid characteristics within individual treatment plants. Total element concentrations were determined by aqua regia digestion, and available element concentrations were determined by 0.01 M CaCl₂ extraction. Results showed total concentrations of Cu, Mn, Ni, Na, and Ca changed little over the period examined, however the 2001 median values of Cd, Mg, Pb, and Zn were all reduced by 60% or greater. Median total concentration of K was more than 50% higher, and P 120% higher, in the 2001 survey. Changes in the availability of elements surveyed in 1983 and 2001 were varied for different elements and for different biosolids. Extractable element concentrations (viewed as percentages of total concentrations) of Cu, Cd, and Ni all fell by 50-72% between 1983 and 2001, while K extractability fell by 35%.

PMID: 15626385

Development of extraction procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in municipal sewage sludge

Water Sci Technol. 2004, 50(9):137-144.

Ahmad UK, Ujang Z, Woon CH, Indran S, Mian MN.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 UTM Skudai, Johor, Malaysia.

Land application of sludge as fertilizers is a way of disposal and recycling of sludge. However, public concern has arisen due to the fact that organic contaminants in sludge may ultimately enter the food chain. Hence the need arises to analyse the organic contaminants such as PAHs and OCPs in sludge. In this study, Soxhlet was utilised as the extraction method and the extracts subjected to extensive cleanup via either silica columns or solid phase extraction cartridges prior to analysis using gas chromatography or high performance liquid chromatography. Sludge samples were collected from the drying beds of oxidation ponds in three locations in South Johore. OCPs such as heptachlor, dieldrin and pp-DDT were detected in low amounts (52-159 mg/kg) whereas PAHs such as naphthalene, phenanthrene, fluoranthene and benzo(a)pyrene were detected in the range of 0.2-5.5 mg/kg dry mass. Subcritical water extraction (SWE) recovery studies of PAHs were also performed from spiked sludge samples. Although a recovery range of 41-68% was obtained using the SWE method, the results indicated the usefulness of the technique as an alternative to Soxhlet extraction for the analysis of PAHs in sludge samples.

PMID: 15581005

Steroid-estrogen determination in sediment and sewage sludge: a critique of sample preparation and chromatographic/mass spectrometry considerations, incorporating a case study in method development

TrAC Trends in Analytical Chemistry 2004, 23(10-11):737-744. DOI: 10.1016/j.trac.2004.08.006

R. L. Gomes, E. Avcioglu, M. D. Scrimshaw, J. N. Lester

Steroid estrogens have been identified in the solid matrices of unit treatment processes in sewage treatment works (STWs) and in sediments of watercourses that receive effluent. This article discusses the sample preparation and analytical considerations necessary for reliable determination and the need to evaluate for possible matrix interferences during method development. Complementing this is a case study highlighting the potential for analyte transformation during sample preparation and the phenomena of ion suppression when utilising LC/MS ESI with a comparison of method recoveries by GC/MS. We discuss the use of LC/MS/MS and TOF instruments; however, at present, their use in environmental analyses appears to be limited because of their capital costs.

Keywords: Gas chromatography/mass spectrometry; Ion suppression; Liquid chromatography/mass spectrometry; Matrix effects; Solid matrices; Steroid estrogens

Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurised liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents

J Chromatogr A. 2003, 1020(1):131-151.

Schröder HF.

Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Aachen University, Templergraben 55, D-52056 Aachen, Germany. hf.schroeder@post.rwth-aachen.de

An analytical method was elaborated for simultaneous extraction and determination of fluorinated anionic and non-ionic surfactants in sewage sludge. Surfactant compounds were determined by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) after Soxhlet extraction, hot steam extraction and pressurised liquid extraction (PLE) using spiked sludge samples. PLE in a multiple-step procedure consisting of sequential use of ethyl acetate-dimethylformamide and methanol-phosphoric acid resulted in the most efficient extraction procedure. Quantitative analyses of the fluorinated anionic perfluorooctanesulfonate (PFOS) and the partly fluorinated non-ionic alkylpolyglycol ether (FAEO) surfactants were performed by selected ion monitoring LC-MS. Electrospray ionisation or atmospheric pressure chemical ionisation in negative or positive mode was performed. Recoveries between 105 and 120% could be reached. No PFOS and non-ionic FAEO surfactants in concentrations higher than 6 or 10 mg kg⁻¹ dry matter were observed in real environmental samples. Therefore aerobic and anaerobic biodegradation was performed to investigate the fate of fluorinated surfactants reaching wastewaters. Biological wastewater treatment in laboratory scale under aerobic or anaerobic conditions led to an elimination by biodegradation.

PMID: 14661764

Triclosan in a sewage treatment process - balances and monitoring data

Water Research 2003, 37(16):3891-3896. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00335-X

K. Bester

In a German sewage treatment plant that processes 200,000 m³ wastewater per day, the concentrations of 2,4,4'-trichloro, 2'-hydroxy-phenylether (triclosan) in the in-flowing (~1000 ng l⁻¹) as well as in the out-flowing water (~50 ng l⁻¹) are compared to the concentrations measured in sludge (1200 ng g⁻¹). Considering the mass flow of water and sludge in the respective plant, balances including water and sludge are calculated. Thirty percent of the triclosan is sorbed with weak bonds to the sludge, while some amounts are sorbed as bound residues in the sludge. About 5% is dissolved in the out-flowing water. Thus most of the in-flowing material is not recovered as the parent compound but it is likely that it is transformed to other metabolites or unrecovered bound residues. These data are compared to the monitoring of sewage sludge of 20 different plants in this region, most of which are smaller, though. The concentrations found in these sludges vary from 1000-8000 ng g⁻¹.

Keywords: Triclosan; Wastewater; Sewage treatment plant; Balance

Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge

TrAC Trends in Analytical Chemistry 2003, 22(6):340-351. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)00603-4

M. Silvia Diaz-Cruz, Maria J. Lopez de Alda, Damia Barcelo

Human and veterinary drugs are continually being released in the environment mainly as a result of manufacturing processes, disposal of unused or expired products, and excreta. Because of their physical and chemical properties, many of these substances or their bioactive metabolites end up in soils and sediments, where they can accumulate and induce adverse effects in terrestrial or aquatic organisms. Among these effects, bacterial resistance is increasingly observed and is caused by the extensive use of antibiotics in animal and fish farming and the growing practice of adding manure and sewage sludge to agricultural fields, which is of particular concern. Literature on the environmental analysis and occurrence of drugs has addressed a very small percentage of these compounds, so very little information is available about the fate and the potential effects of drugs in the environment. This article presents an overview of recent developments in the determination of veterinary and human drugs in solid environmental matrices, including soil, sediment and sludge. The analysis of pharmaceuticals in the such samples has always been carried out by high-performance liquid chromatography coupled to ultraviolet detection, and, to a lesser extent, to mass spectrometry and fluorescence detection. In most cases, sample pretreatment includes extraction of the solid sample and further purification of the extract by solid phase extraction with C18 sorbents. In addition to analytical articles, this overview includes papers concerning usage of drugs, as well as sources, fate, persistence, and effects of pharmaceuticals in solid environmental matrices.

Keywords: Drugs; Environmental analysis; Pharmaceutical; Sediment; Sludge; Soil

A comparison of TEQ contributions from PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in sewage sludges from Catalonia, Spain

Chemosphere 2003, 51(7):595-601.

Eljarrat E, Caixach J, Rivera J.

Mass Spectrometry Laboratory, Ecotechnologies Department, IIQAB, CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain. eeeeco@cid.csic.es

Eight sewage sludges from rural, urban and industrial wastewater treatment plants (WWTPs) in Catalonia (Spain) were analysed for polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and biphenyls (PCBs) to determine the present levels of contamination. A method based on an automated cleanup system followed by an isotope-dilution high-resolution mass spectrometric analysis was employed. Total toxicity equivalent (WHO-TEQ) values were calculated using the toxicity equivalent factors (WHO-TEFs) proposed by WHO for dioxin-like PCBs, PCDDs and PCDFs. The WHO-TEQ(PCDD/F) values for these samples ranged from 4.9 to 20.8 pg/g dry weight (d.w.), with a mean value of 9.3 pg/g d.w., whereas WHO-TEQ(PCB) levels ranged between 1.9 and 6.6 pg/g d.w., with a mean value of 4.2 pg/g d.w. The WHO-TEQ(PCB) contribution varied from 13% to 50%, suggesting that PCB contribution on the toxicity of the samples must be taken into account. Moreover, these contemporary PCDD, PCDF and PCB concentrations were compared with previous data obtained from sewage sludge samples collected during the 80s. Our findings show that contemporary PCDD, PCDF and PCB levels have declined since the 80s.

PMID: 12615114

Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis

TrAC Trends in Analytical Chemistry 2003, 22(5):299-310. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)00504-1

Marinella Farre, Damia Barcelo

Toxicity testing has grown steadily in recent years, being a useful tool in environmental risk assessment. This review highlights different bioassays and recently developed biosensors based on acute toxicity measurements. Emphasis is placed on the use of combined approaches involving chemical analysis for the characterization and identification of complex toxic wastewater effluents and sewage sludge. Fractionation schemes that combine sample preparation and chemical analysis with biological measurements are presented and reviewed. Bioassay-directed chemical-analysis protocols involve solid phase extraction (SPE), followed by chromatographic techniques, such as liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) or gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Toxicity testing is carried out by either bioluminescence inhibition methods or a whole-cell bacterial biosensor. Other biological toxicity tests are also reviewed. Examples of using different bacterial acute toxicity assays are presented for phenols, polyethoxylate surfactants, linear alkyl benzene sulphonates (LASs), naphthalene and benzene sulphonates, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), pesticides and pharmaceutical drugs.

Keywords: Bacterial biosensor; Bioluminescence; Environmental monitoring; Toxicity

Contaminant risks from biosolids land application: contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Greater Vancouver, British Columbia

Environ Pollut. 2003, 126(1):39-49.

Bright DA, Healey N.

Applied Research, Royal Roads University, Victoria, British Columbia, Canada.
dbright@umagroup.com

This study examines the potential for environmental risks due to organic contaminants at sewage sludge application sites, and documents metals and various potential organic contaminants (volatile organics, chlorinated pesticides, PCBs, dioxins/furans, extractable petroleum hydrocarbons, PAHs, phenols, and others) in current production biosolids from five wastewater treatment plants (WWTPs) within the Greater Vancouver Regional District (GVRD). There has been greater focus in Europe, North America and elsewhere on metals accumulation in biosolids-amended soil than on organic substances, with the exception of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. Another objective, therefore, was to evaluate the extent to which management of biosolids re-use based on metal/metalloid levels coincidentally minimizes environmental risks from organic contaminants. Historical-use contaminants such as chlorophenols, PCBs, and chlorinated pesticides were not detected at environmentally relevant concentrations in any of the 36 fresh biosolids samples, and appear to have virtually eliminated from sanitary collection system inputs. The few organic contaminants found in freshly produced biosolids samples that exhibited high concentrations relative to British Columbia and Canadian soil quality benchmarks included p-cresol, phenol, phenanthrene, pyrene, naphthalene, and heavy extractable petroleum hydrocarbons (HEPHs- nC_{19} - C_{34} effective carbon chain length). It was concluded that, with the exception of these petroleum hydrocarbon constituents or their microbial metabolites, the mixing of biosolids with uncontaminated soils during land application and based on the known metal concentrations in biosolids from the Greater Vancouver WWTPs investigated provides adequate protection against the environmental risks associated with organic substances such as dioxins and furans, phthalate esters, or volatile organics. Unlike many other organic contaminants, the concentrations of petroleum hydrocarbon derived substances in biosolids has not decreased within the last decade or more in the WWTPs studied, and-unlike persistent chlorinated compounds--the associated PAHs and other hydrocarbon constituents merit careful consideration, especially in the context of repeated land-application of biosolid.

PMID: 12860101

Estrogen receptor agonist fate during wastewater and biosolids treatment processes: a mass balance analysis

Environ Sci Technol. 2002, 36(21):4533-4539.

Holbrook RD, Novak JT, Grizzard TJ, Love NG.

Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg 24061, USA.

The estrogen receptor agonist fate of hexane extracts from various locations and phases (liquid and solid) within one pilot-scale and two full-scale wastewater treatment facilities were examined by use of the receptor-binding yeast estrogen screen (YES assay). Estrogenic activity was found in samples that contained a high concentration of biological solids and was particularly high in the suspended solid fraction from biosolids treatment facilities. Mass balances revealed that the estrogenic activity associated with the processed biosolids constituted between 5 and 10% of the influent estrogenic activity, while the treated liquid effluent prior to disinfection contained between 26 and 43%. Overall, this suggests that between 51 and 67% of the estrogenic activity contained in the influent wastewater was either biodegraded during the wastewater or biosolids treatment processes or was unavailable to the extraction/detection procedure. In both aerobic and anaerobic digestion, mass balances revealed an increase in estrogenic activity as treatment progressed and biosolids destruction occurred. The estrogenic activity associated with the solid phase decreased during mesophilic aerobic digestion. A correlation was observed between the estrogenicity of mixed liquor suspended solids and aerobic sludge age and suggests that wastewater treatment facilities can be designed and operated to enhance the sorption and removal of estrogenic compounds from the liquid phase.

PMID: 12433161 [PubMed - indexed for MEDLINE]

Measurement of triclosan in wastewater treatment systems

Environ Toxicol Chem. 2002, 21(7):1323-1329.

McAvoy DC, Schatowitz B, Jacob M, Hauk A, Eckhoff WS.

The Procter & Gamble Company, Miami Valley Laboratory, Cincinnati, OH 45253-8707, USA.
mcavoy.dc@pg.com

The objective of this study was to investigate the fate and removal of triclosan (TCS; 5-chloro-2-[2,4-dichloro-phenoxy]-phenol), an antimicrobial agent used in a variety of household and personal-care products, in wastewater treatment systems. This objective was accomplished by monitoring the environmental concentrations of TCS, higher chlorinated derivatives of TCS (4,5-dichloro-2-[2,4-dichloro-phenoxy]-phenol [tetra II]; 5,6-dichloro-2-[2,4-dichloro-phenoxy]-phenol [tetra III]; and 4,5,6-trichloro-2-(2,4-dichloro-phenoxy)-phenol [penta]), and a potential biotransformation by-product of TCS (5-chloro-2-[2,4-dichloro-phenoxy]-anisole [TCS-OMe]) during wastewater treatment. These analytes were isolated from wastewater by using a C18 solid-phase extraction column and from sludge with supercritical fluid CO₂. Once the analytes were isolated, they were derivatized to form trimethylsilylethers before quantitation by gas chromatography-mass spectrometry. Recovery of TCS from laboratory-spiked wastewater samples ranged from 79 to 88% for influent, 36 to 87% for final effluent, and 70 to 109% for primary sludge. Field concentrations of TCS in influent wastewater ranged from 3.8 to 16.6 microg/L and concentrations for final effluent ranged from 0.2 to 2.7 microg/L. Removal of TCS by activated-sludge treatment was approximately 96%, whereas removal by trickling-filter treatment ranged from 58 to 86%. The higher chlorinated tetra-II, tetra-III, and penta closans were below quantitation in all of the final effluent samples, except for one sampling event. Digested sludge concentrations of TCS ranged from 0.5 to 15.6 microg/g (dry wt), where the lowest value was from an aerobic digestion process and the highest value was from an anaerobic digestion process. Analysis of these results suggests that TCS is readily biodegradable under aerobic conditions, but not under anaerobic conditions. The higher chlorinated closans were near or below the limit of quantitation in all of the digested sludge samples. Based on results from this study, the chlorinated analogues and biotransformation by-product of TCS are expected to be very low in receiving waters and sludge-amended soils.

PMID: 12109730

Simultaneous Determination of 4-Nonylphenol and Bisphenol A in Sewage Sludge

Analytical Chemistry 2002, 74(14):3566-3574. <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ac011258q>

Meesters, Roland J. W., Schroder, Horst Fr.

An analytical method has been developed for simultaneous extraction and determination of two estrogenic active agents, 4-nonylphenol (4-NP) and bisphenol A (BPA), in activated sewage sludge and anaerobically stabilized sewage sludge. Both compounds were determined by GC/MS in freeze-dried sewage sludge samples that had been spiked with these compounds in order to indicate different contamination levels. Extractive steam distillation, Soxhlet extraction, supercritical fluid extraction (SFE), and accelerated solvent extraction (ASE) were applied, and the results were compared. ASE under use of ethyl acetate/formic acid and an extraction temperature of 170 °C provided the most efficient extraction procedure for simultaneous extraction and the only reliable extraction results. Analyses of the phenolic compounds were performed by capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), operating in selected ion monitoring (SIM) mode after an aluminum oxide column-cleanup step prior to acetylation. The observed recovery rates under optimized conditions ASE with ethyl acetate/formic acid for 4-NP in spiked activated sewage sludge samples (spiking levels: 51, 88, or 554 µg/g on dry weight basis (dwb)) were 90, 107, or 101%. BPA (spiking levels: 50, 87, or 474 µg/g dwb) was found with recovery rates of 70, 105, or 101%, respectively. For anaerobically stabilized sewage sludge, recoveries for 4-NP (spiking levels: 40, 66, or 196 µg/g dwb) were 97, 95, or 101% and 90, 95, or 101% for BPA (spiking levels: 41, 67, or 474 µg/g dwb), respectively.

Selective immunoclean-up followed by liquid or gas chromatography for the monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban waste water and sewage sludges used for soil amendment

J. Chromatogr. A 1999, 859(1):29-39. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)00824-9

C. Miege, M. Bouzige, S. Nicol, J. Dugay, V. Pichon, M. C. Hennion

A selective clean-up procedure using immunoaffinity solid-phase extraction was applied for the trace-level determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban waste water and sewage sludges used for soil amendment. Anti-pyrene antibodies have been immobilized on a silica-based sorbent and the cross-reactivity of the antibodies towards structurally related compounds were allowed to extract the whole class of priority PAHs. The selectivity of the antibodies provided clean extracts from sludges and, therefore, the identification and quantification were shown to be easier using either liquid chromatography (LC) with UV diode array and fluorescence detection in series or gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), although some loss of up to 50% was observed for the clean-up. The identification of the PAHs by matching of UV and MS spectra was greatly improved. The procedure, including immunoclean-up and LC coupled to diode array and fluorescence detection, was validated using certified reference materials with native PAHs of concentrations in the range of 0.57-2.16 mg/kg (dry sludges).

Keywords: Polynuclear aromatic hydrocarbons

Class-Selective Immunosorbent for Trace-Level Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Complex Sample Matrices, Used in Off-line Procedure or On-line Coupled with Liquid Chromatography/Fluorescence and Diode Array Detections in Series

Environ. Sci. Technol. 1999, 33(11):1916-1921. <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es981031I>

Bouzige, Marianne, Pichon, Valerie, Hennion, Marie-Claire

A new immunoaffinity solid-phase extraction (SPE) methodology based on antigenantibody interactions was evaluated and optimized for the selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in various complex environmental matrices. This immunosorbent (IS) consists of anti-pyrene antibodies immobilized on a silica support and is used as a classical SPE sorbent. The cross-reactivity of the antibodies for analytes structurally related with pyrene allows the simultaneous extraction of the priority PAHs included in the European Union and/or U.S. EPA priority lists. In addition, extraction, trace enrichment, and cleanup are achieved in one step due to the selectivity of the antigenantibody interaction. For aqueous samples, limitation of unwanted adsorption of the PAHs on vessels or tubing due to their high hydrophobicity is obtained by adding acetonitrile in samples before percolation. Losses due to the volatility of the two- or three-ring PAHs are avoided by coupling on-line the extraction using the anti-pyrene IS with LC. From a sample volume of 80 mL, the sensitivity of the fluorescence associated with the selectivity of the IS allows the quantification of individual PAHs in contaminated or surface water below the 0.02 µg/L level and therefore the fulfillment of the EU regulation for monitoring contaminated surface water used as a source for drinking water. The presence of several PAHs at 0.02 µg/L could be confirmed by spectral identification using the diode array detector. Off-line extraction procedures were also set up for the extraction of PAHs from complex solid environmental matrices such as sludge or mussel extracts. The whole off-line procedure was validated using a sewage sludge reference material containing several PAHs at a concentration varying from 0.5 to 2.2 mg/kg of dry sludge. The high selectivity provided by the antibodies permitted extraction of the PAHs and elimination of the great number of interferents in only one step, so that identification of compounds could be achieved using UV diode array detection.

Applicability of a yeast oestrogen screen for the detection of oestrogen-like activities in environmental samples

Chemosphere 1999, 38(14):3303-3312. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00562-1

Klaus Rehmann, Karl-Werner Schramm, Antonius A. Kettrup

A (xeno)oestrogen bioassay was introduced, using a genetically modified yeast strain which produces a fusion protein encompassing the human oestrogen receptor hormone binding domain and the yeast GAL4-DNA binding domain. Upon binding of appropriate substances this fusion protein recognises the respective DNA sequence thereby enhancing the transcription of a [beta]-galactosidase reporter gene. The bioassay procedure was evaluated by screening 30 compounds, including some known or suspected (xeno)oestrogens and determining EC50-values for 17[beta]-oestradiol, 1.5 nM, 4-tert.-octylphenol, 6.7 [mu]M and bisphenol A, 104 [mu]M. Toluene extracts from different environmental matrices were tested for their oestrogenic activity. The positive test results obtained with a sewage sludge extract indicated the applicability of this bioassay for environmental monitoring.

Keywords: bioassay; endocrine disrupter; environmental monitoring; oestrogen; reporter gene; sewage sludge; yeast

Determination of alkylphenol ethoxylates in industrial and environmental samples

TrAC Trends in Analytical Chemistry 1997, 16(10):584-595. DOI: 10.1016/S0165-9936(97)00100-3

Pim de Voogt, Karin de Beer, Frans van der Wielen

Degradation products of nonionic surfactants, which are used in large quantities in several industrial applications, have been shown to elicit estrogenic effects in the laboratory as well as in the environment. This has prompted the monitoring of such products, in particular the alkylphenols (AP) and alkylphenol ethoxylates (APE), in the environment. This study presents a relatively simple method for the determination of AP and APE in industrial and environmental samples by HPLC and GC-MS. It discusses some of the inherent analytical issues concomitant with the determination of the complicated mixtures these analytes are composed of. The method was applied to marine and estuarine sediments as well as wastewater and sewage sludge samples taken from industrial plants. In all marine and estuarine samples APE were found with a predominance of oligomers containing 1-3 ethoxylate units.

Determination of nonylphenol polyethoxylates and their carboxylic acid metabolites in sewage treatment plant sludge by supercritical carbon dioxide extraction

J. Chromatogr. A 1997, 785(1-2):385-394. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00384-1

Hing-Biu Lee, Thomas E. Peart, Donald T. Bennie, R. James Maguire

A supercritical fluid extraction (SFE) method was developed for the extraction of nonylphenol polyethoxylate (NPnEO) non-ionic surfactants from dried sewage treatment plant sludge. Extraction was carried out at 80[degree sign]C and 5100 p.s.i. with carbon dioxide using water as a modifier. The ethoxylates were analyzed by gradient high-performance liquid chromatography (HPLC) with an APS Hypersil column and a fluorescence detector (230 nm excitation and 300 nm emission). This SFE method was more time-efficient and it produced higher recovery than the traditional Soxhlet extraction and steam distillation techniques used for NPnEO in sewage sludge. The same procedure was also applicable to the coextraction of nonylphenoxyacetic (NP1EC) and nonylphenoxyethoxyacetic (NP2EC) acids, which were metabolites of the ethoxylates under aerobic conditions. Following an off-line methylation, analysis of the acids was achieved by GC-MS in selected ion monitoring mode. In a brief survey of sludge samples collected from nine sewage treatment plants across Canada, very high levels of nonylphenol mono- (NP1EO, 28-304 [mu]g/g) and di-ethoxylates (NP2EO, 4-118 [mu]g/g) were found. In contrast, the total polyethoxylate concentration (from 3 to 17 ethoxy units) was generally less than 50% of the sum of NP1EO and NP2EO in the same sample. NP1EC and NP2EC were found in only three of the seven samples tested, with concentrations ranging from 4 to 38 [mu]g/g.

Keywords: Nonylphenol polyethoxylates

Environmental Occurrence of Polydimethylsiloxane

Environ. Sci. Technol. 1997, 31(5):1555-1563. <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es9608712>

Fendinger, N. J., McAvoy, D. C., Eckhoff, W. S., Price, B. B.

An extensive monitoring program was conducted to determine the occurrence of polydimethylsiloxane (PDMS) in environmental compartments impacted by consumer waste disposal practices. Eight wastewater treatment plants, representative of those found in North America, were monitored to determine PDMS removal during wastewater treatment. Surface waters, sediments, and sludge-amended soils impacted by wastewater treatment plant effluents and sludges were also monitored for a more complete assessment of the environmental fate of PDMS. Newly developed GPCICP and/or HPLCICP analytical techniques were used to provide insight into the environmental fate of PDMS and anticipated PDMS degradation products. PDMS was found to be highly removed during wastewater treatment with effluent concentrations, in most cases, below the quantitation limit of the analytical technique (<5 µg/L). PDMS sludge concentrations ranged from 290 to 5155 mg/kg and varied as a function of influent concentration and sludge processing method. Sediment levels of <6 mg/kg were measured near the outfall of the wastewater treatment plants sampled. Measured sludge-amended agricultural soil concentrations ranged from <0.41 to 10.4 mg/kg and were lower than expected in most cases based on calculated PDMS loadings via historical sludge application. The lower than expected PDMS concentrations in sludge-amended soil combined with detection of dimethylsilane-1,1-diol, an expected PDMS breakdown product, suggest degradation of PDMS in the soil environment.

Monitoring and prioritisation of organic contaminants in sewage sludges using specific chemical analysis and predictive, non-analytical methods

Sci. Total Environ. 1996, 185(1-3): 27-44. DOI: 10.1016/0048-9697(96)05040-1

M. D. Webber, H. R. Rogers, C. D. Watts, A. B. A. Boxall, R. D. Davis, R. Scoffin

Municipal sludge application on agricultural land (land utilization) is practised widely and accounts for between 30-40% of production in Canada and the UK. Land utilization is subject to public concerns over the potential for deleterious effects of organic contaminants on agricultural productivity and uptake into the foodchain. Consequently, reliable data on the concentrations of organic contaminants in sludge are required to assess risks associated with land use. A detailed monitoring survey has been carried out by WTC to determine the concentrations of a range of industrial organic contaminants in 11 Canadian sewage sludges and one sludge compost. Volatile, base-neutral and acid extractable contaminants seldom exceeded 5 mg kg⁻¹ dry wt., organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls did not exceed 1 mg kg⁻¹ dry wt. and toxaphene and N-nitrosodimethylamine were not detected in the materials analyzed. Mean total PCDD and PCDF concentrations were ≤ 36 [μ]g kg⁻¹ dry wt. (median 6.7 [μ]g kg⁻¹ dry wt.) and mean toxic equivalents were ≤ 0.12 [μ]g kg⁻¹ dry wt. (median 0.02 [μ]g kg⁻¹ dry wt.). It was concluded that in many Canadian sludges the aforementioned organic contaminants represent no significant risk to agriculture and the environment. However, other organic contaminants potentially present in sewage sludge may not be amenable to analysis by the target compound techniques widely used. Consequently, WTC have applied a non-analytical approach to assess which contaminants may occur in sewage sludges and persist in treated soils. Predictions of physicochemical properties using quantitative structure activity relationships (QSARs) have been used to aid the screening and prioritisation of a range of high production volume chemicals (HPVCs) that may enter sewage treatment works. Analytical surveys for organic residues are expensive and this type of approach may assist in identifying further contaminants which should be analyzed in sewage sludges and treated soils.

Keywords: Organic contaminants; Sewage sludge; VOC; Non-analytical methods; Ranking

Determination of coplanar and ortho substituted PCBs in some sewage sludges of Switzerland using HRGC/ECD and HRGC/MSD

Chemosphere 1996, 32(12):2317-2333. DOI: 10.1016/0045-6535(96)00136-1

J. D. Berset, R. Holzer

The three most toxic coplanar PCB congeners PCB 77, 126 and 169 as well as 7 mono- and di-ortho-PCBs (PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180) were measured in 19 sewage sludges. Concentrations of the coplanar PCBs ranged between 231-5050 ng/kg dw for PCB 77, 43-1511 ng/kg dw for PCB 126 and 29-273 ng/kg dw for PCB 169. Comparable results were obtained with mass selective detection in the single ion monitoring mode (MSD-SIM) except for PCB 169, where MSD-SIM was less sensitive than ECD. The sum of the 7 mono- and di-ortho-PCBs, which are routinely measured as representatives of the PCB fraction, reached levels between 43-550 [μ]g/kg dw and agreed well with results previously obtained in our laboratory. Based on our data, a selective accumulation of the coplanar PCBs could not be observed. Sludges that received industrial effluents clearly showed higher PCB levels than rural ones. Finally, calculation of TEQ equivalents of the coplanar PCBs in the sewage sludges revealed that, based on application rates normally used in Switzerland, the contribution of the sludges to soil pollution seems to be of minor importance.