

Klärschlammverordnung

(AbfKlärV)*)

Vom 15. April 1992

(BGBl. I S. 912), geändert durch Verordnung vom 6. März 1997 (BGBl. I S. 446), durch Art. 3 Gesetz zur Neuregelung des Rechts des Naturschutzes und der Landschaftspflege und zur Anpassung anderer Rechtsvorschriften vom 25. März 2002 (BGBl. I S. 1193) und durch Art. 2 Verordnung zur Änderung abfallrechtlicher Nachweisbestimmungen vom 25. April 2002 (BGBl. I S. 1488)

Auf Grund des § 15 Abs. 2 des Abfallgesetzes vom 27. August 1986 (BGBl. I S. 1410, 1501) verordnet der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit im Einvernehmen mit dem Bundesminister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten und mit dem Bundesminister für Gesundheit, auf Grund des § 11 Abs. 2 Satz 3, Abs. 3 Satz 4 dieses Gesetzes verordnet der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit:

§ 1

Anwendungsbereich

(1) Diese Verordnung hat zu beachten, wer

1. Abwasserbehandlungsanlagen betreibt und Klärschlamm zum Aufbringen auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden abgibt oder abgeben will,
2. Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden aufbringt oder aufbringen will.

(2) Die Vorschriften des Düngemittelrechts bleiben unberührt.

(3) Die betroffenen Stellen wirken darauf hin, daß die in dieser Verordnung genannten Grenzwerte soweit wie möglich unterschritten werden. Die in der Verordnung genannten Bodengrenzwerte wurden für die spezifischen Bedingungen der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung festgelegt. Generelle Anbaubeschränkungen oder Beschränkungen anderer Art lassen sich aus dem Erreichen oder Überschreiten der Werte nicht ableiten.

*) Diese Verordnung dient der Umsetzung der Richtlinie 86/278/EWG des Rates vom 12. Juni 1986 über den Schutz der Umwelt und insbesondere der Böden bei der Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft (ABl. EG Nr. L 181 S. 6).

§ 2

Begriffsbestimmungen

(1) Abwasserbehandlungsanlagen sind Anlagen zur Behandlung von Abwasser, ungeachtet deren Ausbaugröße und Behandlungsart. Kleinkläranlagen sind Anlagen mit mehreren Kammern zur Behandlung häuslichen Abwassers mit einem Schmutzwasserzufluß von weniger als 8 Kubikmetern je Tag. Abwassersammelgruben ohne Abfluß sind keine Abwasserbehandlungsanlagen im Sinne der Verordnung.

(2) Klärschlamm ist der bei der Behandlung von Abwasser in Abwasserbehandlungsanlagen einschließlich zugehöriger Anlagen zur weitergehenden Abwasserreinigung anfallende Schlamm, auch entwässert oder getrocknet oder in sonstiger Form behandelt. Rohschlamm ist Schlamm, der Abwasserbehandlungsanlagen unbehandelt entnommen wird. Die Entwässerung von Rohschlamm gilt nicht als Behandlung von Klärschlamm. In Kleinkläranlagen anfallender Schlamm gilt als Klärschlamm im Sinne dieser Verordnung. Als Klärschlamm im Sinne dieser Verordnung gelten auch Klärschlammkomposte und Klärschlammgemische. Klärschlammgemische sind Mischungen aus Klärschlamm mit anderen Stoffen.

(3) Feldfutter im Sinne dieser Verordnung sind Pflanzenarten, die auf Ackerflächen angebaut werden und deren vegetative Teile für eine Verfütterung an Tiere vorgesehen sind. Der Anbau von Mais zählt nicht zum Feldfutteranbau im Sinne dieser Verordnung.

§ 3

Voraussetzungen für das Aufbringen

(1) Klärschlamm darf auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzten Böden nur so aufgebracht werden, daß das Wohl der Allgemeinheit nicht beeinträchtigt wird und die Aufbringung nach Art, Menge und Zeit auf den Nährstoffbedarf der Pflanzen unter Berücksichtigung der im Boden verfügbaren Nährstoffe und organischen Substanz sowie der Standort- und Anbaubedingungen ausgerichtet wird. Im übrigen gelten für das Aufbringen von Klärschlamm die Bestimmungen des Düngemittelrechts entsprechend.

(2) Der Betreiber einer Abwasserbehandlungsanlage ist verpflichtet, vor dem erstmaligen Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden deren Gehalt an Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink durch Bodenuntersuchungen einer von der zuständigen Behörde bestimmten Stelle untersuchen zu lassen.

(3) Die Bodenuntersuchungen gemäß Absatz 2 sind im Abstand von 10 Jahren zu wiederholen. Die zuständige Behörde ordnet in Abstimmung mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde an, daß die Bodenuntersuchungen in kürzeren Zeitabständen zu wiederholen sind, wenn nach dem Ergebnis der durchgeführten Klärschlamm- und Bodenuntersuchungen und unter Berücksichtigung der Aufbringungsmenge sowie anderer Ursachen der Schwermetallbelastung eine Überschreitung der in § 4 Abs. 8 genannten Werte zu besorgen ist. Sie kann die zusätzlichen Bodenuntersuchungen auf bestimmte Flächeneinheiten und Schwermetalle beschränken.

(4) Klärschlamm darf nur aufgebracht werden, wenn der Boden auf den pH-Wert, den Gehalt an pflanzenverfügbarem Phosphat, Kalium und Magnesium untersucht worden ist. Die Kosten für die Durchführung dieser Bodenuntersuchung hat der Betreiber der Abwasserbehandlungsanlage zu tragen.

(5) Klärschlamm darf zum Aufbringen auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden nur abgegeben oder dort aufgebracht werden, wenn in Abständen von längstens sechs Monaten Proben des Klärschlammes durch eine von der zuständigen Behörde bestimmte Stelle auf die Gehalte an Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink, auf die Summe der organischen Halogenverbindungen als adsorbierte organisch-gebundene Halogene (AOX), Gesamt- und Ammoniumstickstoff, Phosphat, Kalium, Magnesium sowie den Trockenrückstand, die organische Substanz, die basisch wirksamen Stoffe und den pH-Wert untersucht werden. Die zuständige Behörde kann die Untersuchung auf weitere Inhaltsstoffe ausdehnen. Sie kann den Abstand der Untersuchungen des Klärschlammes bis auf zwei Monate verkürzen. Dabei kann sie die Untersuchungen auf einzelne Schwermetalle beschränken.

(6) Klärschlamm darf zum Aufbringen auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden nur abgegeben oder dort aufgebracht werden, wenn vor dem erstmaligen Auf-

bringen und danach in Abständen von längstens zwei Jahren Proben des Klärschlammes auf die Gehalte an den organisch-persistenten Schadstoffen

- polychlorierte Biphenyle und
- polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane

untersucht werden. Absatz 5 Satz 3 gilt entsprechend. Die Untersuchung ist von einer der von der zuständigen Behörde bestimmten Stellen durchführen zu lassen.

(7) Die Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen haben die Probenahmen und Untersuchungen nach den Absätzen 2, 3, 5 und 6 nach der Anweisung im Anhang 1 dieser Verordnung durchzuführen oder durchführen zu lassen.

(8) Bei dem Aufbringen von Schlamm aus Kleinkläranlagen eines landwirtschaftlichen Betriebes auf betriebseigenen Ackerflächen sind die Bestimmungen der Absätze 2 bis 7 nicht anzuwenden. Schlämme aus solchen Anlagen sind vor dem erstmaligen Aufbringen auf die in Absatz 5 genannten Parameter zu analysieren. Die Ergebnisse sind der zuständigen Behörde und der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde unverzüglich zuzuleiten.

(9) Bei dem Aufbringen von Klärschlamm aus Abwasserbehandlungsanlagen zur Behandlung von Haushaltsabwässern, kommunalen Abwässern oder Abwässern mit ähnlich geringer Schadstoffbelastung und mit einer kleineren Ausbaugröße als 1.000 EW können nach einer Erstuntersuchung nach Absatz 2 mit Zustimmung der zuständigen Behörde die Untersuchungen nach den Absätzen 3 und 6 entfallen. Die Untersuchungen nach Absatz 5 sind in Abständen von längstens zwei Jahren durchzuführen; die zuständige Behörde kann den Abstand der Untersuchungen bis auf sechs Monate verkürzen oder bis auf 48 Monate verlängern sowie die Untersuchung auf weitere Inhaltsstoffe ausdehnen.

(10) Für Kleinkläranlagen von Einzelhaushalten in dem in Artikel 3 des Einigungsvertrages genannten Gebiet sind Untersuchungen nach den Absätzen 2 bis 7 bis zum 31. Dezember 1998 nur auf Anordnung der zuständigen Behörde durchzuführen.

§ 4

Aufbringungsverbote und Beschränkungen

- (1) Das Aufbringen von Rohschlamm oder Schlamm aus anderen Abwasserbehandlungsanlagen als zur Behandlung von Haushaltsabwässern, kommunalen Abwässern oder Abwässern mit ähnlich geringer Schadstoffbelastung auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden ist verboten.
- (2) Das Aufbringen von Klärschlamm auf Gemüse- und Obstanbauflächen ist verboten. Auf Ackerflächen, die auch zum Anbau von Feldgemüse genutzt werden, ist im Jahr der Aufbringung des Klärschlammes und dem darauf folgenden Jahr der Anbau von Feldgemüse verboten.
- (3) Auf Ackerflächen, die zum Anbau von Feldfutter oder zum Anbau von Zuckerrüben, soweit das Zuckerrübenblatt verfüttert wird, genutzt werden, ist eine Klärschlammaufbringung nur vor der Aussaat mit anschließender tiefwendender Einarbeitung zulässig. Beim Anbau von Silo- und Grünmais ist der Klärschlamm vor der Saat in den Boden einzuarbeiten.
- (4) Das Aufbringen von Klärschlamm auf Dauergrünland ist verboten.
- (5) Das Aufbringen von Klärschlamm auf forstwirtschaftlich genutzte Böden ist verboten.
- (6) Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden in Naturschutzgebieten, Naturdenkmälern, Nationalparks, geschützten Landschaftsbestandteilen und Flächen nach § 30 des Bundesnaturschutzgesetzes ist verboten, es sei denn, es liegt eine Ausnahme nach § 5 vor.
- (7) Das Aufbringen von Klärschlamm auf Böden in Zonen I und II von Wasserschutzgebieten sowie auf Böden im Bereich der Uferrandstreifen bis zu einer Breite von 10 Metern ist verboten. Weitergehende Regelungen für Wasserschutzgebiete nach wasserrechtlichen Vorschriften bleiben unberührt.
- (8) Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden ist verboten, wenn sich aus den Bodenuntersuchungen nach § 3 Abs. 2 oder 3

ergibt, daß die Gehalte nachstehend genannter Schwermetalle mindestens einen der folgenden Werte übersteigen (Milligramm je Kilogramm Trockenmasse):

| | |
|-------------|-----|
| Blei | 100 |
| Cadmium | 1,5 |
| Chrom | 100 |
| Kupfer | 60 |
| Nickel | 50 |
| Quecksilber | 1 |
| Zink | 200 |

Bei Böden, die im Rahmen der Bodenschätzung als leichte Böden eingestuft sind und deren Tongehalt unter 5 vom Hundert liegt oder deren Untersuchung gemäß § 3 Abs. 4 einen pH-Wert von mehr als 5 und weniger als 6 ergeben hat, ist eine Aufbringung von Klärschlamm auch dann verboten, sofern bei den Schwermetallen Cadmium und Zink folgende Werte (Milligramm je Kilogramm Trockenmasse) überschritten werden:

| | |
|---------|-----|
| Cadmium | 1 |
| Zink | 150 |

(9) Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden ist verboten, sofern für diese Böden ein Zielwert von pH 5 oder kleiner im Rahmen ordnungsgemäßer Bewirtschaftung angestrebt oder ein pH-Wert von 5 oder kleiner bei der Untersuchung nach § 3 Abs. 4 festgestellt wird. Böden, deren Zielwert über pH 5 im Rahmen ordnungsgemäßer Bewirtschaftung liegt, bedürfen bei Unterschreitung dieses Wertes und vor einer Klärschlammaufbringung der Aufkalkung mit Düngekalken. Bei der Berechnung der Kalkmenge sind die anschließend aufzubringenden basisch-wirksamen Anteile im Klärschlamm zu berücksichtigen.

(10) Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden ist verboten, wenn sich aus den Klärschlammuntersuchungen nach § 3 Abs. 6 ergibt, daß die Gehalte der nachstehend genannten organisch-persistenten Schadstoffe mindestens einen der folgenden Werte übersteigen:

- polychlorierte Biphenyle (PCB) jeweils 0,2 Milligramm je Kilogramm Schlamm-Trockenmasse für die Komponenten Nummer 28, 52, 101, 138, 153, 180;
- polychlorierte Dibenzodioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF) 100 Nanogramm TCDD-Toxizitätsäquivalente (gemäß Berechnungsformel im Anhang 1) je Kilogramm Schlamm-Trockenmasse.

(11) Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden ist verboten, wenn sich aus den Klärschlammuntersuchungen nach § 3 Abs. 5 ergibt, daß die Summe der halogenorganischen Verbindungen, ausgedrückt als Summenparameter AOX, 500 Milligramm je Kilogramm Schlamm-Trockenmasse überschreitet.

(12) Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden ist verboten, wenn sich aus Klärschlammuntersuchungen nach § 3 Abs. 5 ergibt, daß die Gehalte nachstehender Schwermetalle mindestens einen der folgenden Werte übersteigen (Milligramm je Kilogramm Schlamm-Trockenmasse):

| | |
|-------------|-------|
| Blei | 900 |
| Cadmium | 10 |
| Chrom | 900 |
| Kupfer | 800 |
| Nickel | 200 |
| Quecksilber | 8 |
| Zink | 2.500 |

Bei Böden, die im Rahmen der Bodenschätzung als leichte Böden eingestuft sind und deren Tongehalt unter 5 vom Hundert liegt oder deren Untersuchung gemäß § 3 Abs. 4 einen pH-Wert von mehr als 5 und weniger als 6 ergeben hat, sind in Satz 1 folgende Werte für Cadmium und Zink einzusetzen:

| | |
|---------|-------|
| Cadmium | 5 |
| Zink | 2.000 |

(13) Bei der Herstellung von Gemischen unter Verwendung von Klärschlamm beziehen sich die Schadstoffwerte nach den Absätzen 10, 11 und 12 sowohl auf den eingesetzten Klärschlamm und die Zuschlagstoffe vor der Vermischung als auch auf das hergestellte Gemisch. Bei der Aufbringung eines unter Verwendung von Klärschlamm hergestellten Gemisches darf die sich aus dem Produkt der nach den Absätzen 10, 11 und 12 zulässigen Schadstoffgehalte und der nach § 6 Abs. 1 zulässigen Aufbringungsmenge ergebende Schadstofffracht nicht überschritten werden.

(14) Klärschlamm darf auf oder in der Nähe der Aufbringungsfläche nur gelagert werden, soweit dies für die Aufbringung erforderlich ist.

§ 5

Ausnahmeregelungen

Die zuständige Behörde kann im Einvernehmen mit der zuständigen Naturschutzbehörde im Einzelfall eine Genehmigung für die Aufbringung von Klärschlamm auf Ackerflächen in Naturschutzgebieten, Naturdenkmälern, Nationalparks, geschützten Landschaftsbestandteilen und Flächen nach § 30 des Bundesnaturschutzgesetzes erteilen.

§ 6

Aufbringungsmenge

(1) Auf die in § 1 genannten Böden dürfen innerhalb von drei Jahren nicht mehr als 5 Tonnen Trockenmasse an Klärschlamm je Hektar aufgebracht werden. Klärschlammkomposte dürfen innerhalb von 3 Jahren bis zu 10 Tonnen Trockenmasse je Hektar aufgebracht werden, wenn die Schadstoffgehalte im Klärschlammkompost die Hälfte der gemäß § 4 Abs. 12 zulässigen Schwermetallgehalte und die Hälfte der gemäß § 4 Abs. 10 zulässigen Gehalte an organischen Schadstoffen nicht überschreiten.

(2) Im Falle der Aufbringung eines Gemisches unter Verwendung von Klärschlamm bezieht sich die nach Absatz 1 zulässige Aufbringungsmenge auf den eingesetzten Klärschlamm und nicht auf das Gemisch. Der Anteil an Klärschlamm muß vom Anlieferer nachgewiesen und dem Anwender bekannt gemacht werden. Unabhängig davon gilt § 4 Abs. 13 Satz 2.

§ 7

Nachweispflichten

(1) Spätestens zwei Wochen vor Abgabe des Klärschlammes zeigt der Betreiber der Abwasserbehandlungsanlage oder ein beauftragter Dritter der für die Aufbringungsfläche zuständigen Behörde und der landwirtschaftlichen Fachbehörde die beabsichtigte Aufbringung durch Übersenden einer Durchschrift des ausgefüllten Lieferscheins nach dem Muster in Anhang 2 dieser Verordnung an.

(2) Der Betreiber der Abwasserbehandlungsanlage vermerkt den Zeitpunkt der Abgabe des Klärschlammes auf dem Lieferschein und übergibt diesen dem Beförderer. Der Lieferschein ist während des Transports im Fahrzeug mitzuführen. Die Anlieferung und das Aufbringen des Klärschlammes ist vom Abnehmer zu bestätigen.

(3) Der Abnehmer und der Beförderer behalten je eine Durchschrift des Lieferscheins, je eine weitere Durchschrift sendet der Beförderer an die für die Abwasserbehandlungsanlage und die für die Aufbringungsfläche zuständige Behörde, das Original an den Betreiber der Abwasserbehandlungsanlage. Dieser hat das Original 30 Jahre ab dem Zeitpunkt der Abgabe aufzubewahren und den zuständigen Behörden auf Verlangen vorzulegen. Bei der Durchführung der Absätze 1 und 2 und des Satzes 1 können die Möglichkeiten elektronischer Datenverarbeitung genutzt werden.

(4) Die Verpflichtungen nach den Absätzen 1 bis 3 gelten auch dann, wenn Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen den Klärschlamm auf eigenen Flächen aufbringen oder aufbringen lassen.

(5) Die für die Aufbringungsfläche zuständige Behörde kann im Benehmen mit der landwirtschaftlichen Fachbehörde für bestimmte Abwasserbehandlungsanlagen auf die Anzeigen nach Absatz 1 verzichten.

(6) Bei der Verbringung von Klärschlamm in den Geltungsbereich des Abfallgesetzes gelten die Pflichten des Betreibers der Abwasserbehandlungsanlage nach den Absätzen 1 bis 4 für den Besitzer des Klärschlammes, der diesen in den Geltungsbereich des Abfallgesetzes verbringt oder verbringen läßt.

(7) Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen führen Register, in denen folgende Angaben enthalten sind:

1. erzeugte Schlammengen und die an die Landwirtschaft gelieferten Schlammengen (in Tonnen Trockenmasse),
2. Eigenschaften der Klärschlämme gemäß § 3 Abs. 5,
3. Art der Behandlung der Klärschlämme,
4. Name und Anschrift der Empfänger der Schlämme, schlagspezifische Bezeichnung der Aufbringungsfläche, geordnet nach Flurstücksnummer,

5. Ergebnisse über die durchgeführten Bodenuntersuchungen, gegliedert nach Schlägen und geordnet nach Flurstücksnummer.

Die Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen leiten diese Angaben bis zum 31. März des Folgejahres für das vorherige Kalenderjahr an die für den Vollzug der Klärschlammverordnung fachlich zuständigen Behörden weiter.

(8) Die für den Vollzug der Klärschlammverordnung zuständigen Behörden übermitteln die Angaben nach Absatz 7 Nr. 1 bis 3 bis zum 31. August eines Folgejahres für das vorherige Kalenderjahr an die zuständigen obersten Landesbehörden. Die Länder leiten die zusammengefaßten Daten an den Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit erstellt auf Grundlage der von den Ländern übermittelten Angaben alle vier Jahre, erstmalig im Jahr 1991, einen zusammenfassenden Bericht für die Kommission der Europäischen Gemeinschaften.

(9) Von den Pflichten nach den Absätzen 1 bis 7 sind die Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen zur Behandlung von Haushaltsabwässern, kommunalen Abwässern oder Abwässern mit ähnlich geringer Schadstoffbelastung und mit einer kleineren Ausbaugröße als 1.000 EW ausgenommen.

(10) Auf die Verwertung von Klärschlämmen, für welche die Bestimmungen dieser Verordnung gelten, finden die Bestimmungen der Nachweisverordnung mit Ausnahme des § 26 der Nachweisverordnung keine Anwendung.

§ 8

Aufbringungsplan

Die zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörden der Länder oder von diesen beauftragte Dritte haben jährlich einen Aufbringungsplan über die im Verlauf des Kalenderjahres aufgebrauchten Klärschlämme zu erstellen.

§ 9

Ordnungswidrigkeiten

Ordnungswidrig im Sinne des § 61 Abs. 1 Nr. 5 des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes handelt, wer vorsätzlich oder fahrlässig

1. entgegen § 3 Abs. 4 Satz 1 Klärschlamm ohne die vorgeschriebene Bodenuntersuchung aufbringt,
2. entgegen § 3 Abs. 5 Satz 1 oder Abs. 6 Satz 1 Klärschlamm ohne die vorgeschriebene Untersuchung zum Aufbringen abgibt oder aufbringt,
3. entgegen § 3 Abs. 8 Satz 2 oder 3 Klärschlamm nicht analysiert oder die Ergebnisse nicht den zuständigen Behörden zuleitet,
4. entgegen § 3 Abs. 9 Satz 2 Klärschlamm ohne die vorgeschriebene Untersuchungen zum Aufbringen abgibt oder aufbringt,
5. entgegen § 3 Abs. 10 einer vollziehbaren Anordnung nicht, nicht richtig oder nicht rechtzeitig nachkommt,
6. entgegen § 4 Abs. 1, 2 Satz 1, Abs. 4 oder 5, Abs. 6 Satz 1 erster Halbsatz oder Abs. 7 bis 11 Schlamm aufbringt,
7. entgegen § 4 Abs. 2 Satz 2, auch in Verbindung mit Abs. 3 Satz 1, dort genannte Pflanzen anbaut oder den Boden nicht tiefwendend bearbeitet,
8. entgegen § 4 Abs. 3 Satz 2 den Klärschlamm vor der Saat nicht in den Boden einarbeitet,
9. entgegen § 4 Abs. 12 Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden aufbringt,
10. Klärschlammgemische entgegen § 4 Abs. 13 Satz 2 aufbringt,
11. entgegen § 4 Abs. 14 Klärschlamm auf oder in der Nähe der Aufbringungsfläche lagert,
12. entgegen § 6 mehr als die dort genannten Mengen Trockenmasse an Klärschlamm, Klärschlammkomposten oder eines Gemisches unter Verwendung von Klärschlamm aufbringt,
13. entgegen § 7 Abs. 1 die Aufbringung von Klärschlamm nicht oder nicht rechtzeitig anzeigt,
14. entgegen § 7 Abs. 2 Satz 2 den Lieferschein während des Transports im Fahrzeug nicht mitführt,

15. den Lieferschein nach Anhang 2 zu dieser Verordnung nicht, nicht richtig oder nicht vollständig ausfüllt oder eine Ausfertigung des Lieferscheins entgegen § 7 Abs. 3 Satz 2 nicht 30 Jahre aufbewahrt oder ihn der zuständigen Behörde auf Verlangen nicht zur Prüfung vorlegt,
16. entgegen § 7 Abs. 7 Register nicht, nicht richtig oder nicht vollständig führt oder die Angaben nicht oder nicht rechtzeitig weiterleitet.

§ 10

Inkrafttreten, Außerkrafttreten

Diese Verordnung tritt am ersten Tage des dritten auf die Verkündung folgenden Kalendermonats in Kraft. Gleichzeitig tritt die Klärschlammverordnung vom 25. Juni 1982 (BGBl. I S. 734) außer Kraft.

Der Bundesrat hat zugestimmt.

Bonn, den 15. April 1992

Der Bundesminister
für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
Klaus Töpfer

Anhang 1

Probenahme, Probearbeitung und Untersuchung von Klärschlamm und Boden

1 Klärschlamm

1.1 Probenahme

Für die nach § 3 vorgeschriebenen Untersuchungen des Klärschlammes erfolgt die Probenahme nach DIN 38414, Teil 1 (Ausgabe November 1986)¹⁾ in dem Zustand des Klärschlammes, wie dieser auf die landwirtschaftlichen Flächen aufgebracht wird.

Zur Gewährleistung repräsentativer Analysenergebnisse sind Sammelproben auf folgende Weise herzustellen:

Vor dem Stichtag der Untersuchung sind von mindestens fünf verschiedenen Klärschlammabgaben jeweils fünf Liter Schlamm zu entnehmen und in einem geeigneten Behälter (z.B. aus Aluminium) zur Sammelprobe zu vereinigen. Die Probenahmen sollten nach Möglichkeit mehrere Tage auseinanderliegen.

Aus der sorgfältig gemischten Sammelprobe wird eine Teilmenge entnommen, die ausreicht, um für sämtliche vorgeschriebenen Untersuchungsparameter vier parallele Untersuchungen zu gewährleisten.

Die Teilmenge wird in einen gut verschließbaren, geeigneten Behälter (z.B. aus Aluminium) abgefüllt und umgehend der Untersuchungsstelle zugestellt.

1.2 Probearbeitung

Die zur Untersuchung gelangende Schlammprobe wird unmittelbar vor der Entnahme einer Teilprobe anhaltend gemischt. Wenn die Gefahr einer Entmischung besteht, ist die Teilprobe während des Mischens zu entnehmen.

Für sämtliche Untersuchungsparameter, die aus der Trockenmasse bestimmt werden, ist eine Teilprobe zu entnehmen, die mindestens ausreicht, um vier parallele Untersuchungen zu gewährleisten.

Für die Gefriertrocknung wird ebenfalls eine Teilprobe entnommen, die mindestens ausreicht, um vier parallele Bestimmungen nach den Abschnitten 1.3.3.1 und 1.3.3.2 durchzuführen.

Die Gefriertrocknung ist so durchzuführen, daß Verdampfungsverluste der zu untersuchenden Stoffe vermieden werden. Insbesondere ist darauf zu achten, daß die Probe während der Gefriertrocknung nicht antaut. Klärschlämme mit hohem Wassergehalt sollten vor der Gefriertrocknung durch Zentrifugieren teilentwässert werden. Das abgetrennte Zentrifugat soll keine Partikel enthalten.

¹⁾ Bezugsquelle siehe Abschnitt 5.

1.3 Durchführung der Untersuchungen

Beim Arbeiten mit frischem und gefriergetrocknetem Klärschlamm sind die üblichen Sicherheitsregeln für das Arbeiten in mikrobiologischen Laboratorien²⁾ einzuhalten. Wenn die Untersuchungsergebnisse nicht beeinflusst werden, kann gegebenenfalls eine Teilmenge des frischen bzw. gefriergetrockneten Schlammes für die entsprechenden Untersuchungen sterilisiert werden (z.B. durch 30minütiges Erhitzen der Probe bei 70 °C).

Für jeden Untersuchungsparameter sind mindestens zwei parallele Untersuchungen auszuführen, und als Ergebnis ist das arithmetische Mittel der beiden Werte anzugeben. Gleichwertige Methoden sind zugelassen.

1.3.1 Bestimmung der Schwermetalle, der Nährstoffe, des pH-Wertes, des Trockenrückstandes, des Glühverlustes und der adsorbierten organisch gebundenen Halogene (AOX).

Die vorgeschriebenen Untersuchungen dieser Parameter sind nach den in Tabelle 1 aufgeführten Untersuchungsmethoden durchzuführen.

1.3.2 Bestimmung der basisch wirksamen Stoffe

I. Zweck und Anwendungsbereich

Die Methode ist anwendbar bei Klärschlämmen, die Calcium und Magnesium in basisch wirksamer Form (z.B. als Oxid, Hydroxid und Carbonat) enthalten.

II. Prinzip

Die Substanz wird mit Säure in Lösung gebracht und der Säureüberschuß zurücktitriert. Die basisch wirksamen Stoffe werden als % CaO angegeben.

III. Chemikalien

III.1 Salzsäure-Lösung

$c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/l}$

III.2 Natronlauge-Lösung

$c(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/l}$

²⁾ Siehe z.B. Laboratoriumssicherheit. Vorläufige Empfehlungen für den Umgang mit pathogenen Mikroorganismen und für die Klassifikation von Mikroorganismen und Krankheitserregern nach den im Umgang mit ihnen auftretenden Gefahren in: Bundesgesundheitsblatt 24 Nr. 22 vom 30. Oktober 1981, 347-359.

III.3 Phenolphthaleinlösung

w (Phenolphthalein) = 1 % in Ethanol (w = 96 %)

IV. Übliche Laborgeräte

V. Durchführung³⁾

V.1 Probenvorbereitung

Von der nach DIN 38414 Teil 2¹⁾ bei 105 °C getrockneten und nach DIN 38414 Teil 7¹⁾ zerkleinerten und homogenisierten Probe werden auf einer Analysenwaage 2 g auf 1 mg genau abgewogen, in einen 200 ml Meßkolben übergeführt und mit 100 ml Salzsäure nach Abschnitt III.1 versetzt. Der Meßkolben wird bis zur Beendigung der Hauptreaktion in der Kälte stehen gelassen. Darauf wird vorsichtig erhitzt und fünf Minuten im Sieden gehalten, so daß keine Verluste an Salzsäure auftreten. Nach Beendigung des Lösens wird abgekühlt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, geschüttelt und filtriert.

V.2 Methode von FOERSTER

50 ml (A) des salzsauren Filtrats (nach Abschnitt V.1) werden in einen 200 ml Meßkolben pipettiert und unter Zusatz von Phenolphthaleinlösung nach Abschnitt III.3 mit Natronlauge nach Abschnitt III.2 titriert. Die noch schwach saure Flüssigkeit wird zur Entfernung des Kohlendioxids aufgekocht und die Titration bis zum Auftreten einer Trübung fortgesetzt (verbrauchte Laugenmengen = x ml).

Danach wird abgekühlt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und filtriert. In 100 ml Filtrat = 0,25 g Substanz wird die Titration zu Ende geführt (verbrauchte Laugenmenge = y ml).

VI. Berechnung

Der Gehalt an basisch wirksamen Stoffen w_{bas} in % CaO wird nach folgender Formel berechnet:

$$w_{\text{bas}} (A - 0,5 B) \cdot C = \left(50 - \frac{x}{2} - y\right) \cdot 1,402$$

$$B = (x + 2 y) \text{ (ml)}$$

- A: Vorlage an Salzsäure-Lösung in ml (Faktor 1,00)
- B: Verbrauch an Natronlauge-Lösung in ml (Faktor 1,00)
- x: Verbrauch an Natronlauge-Lösung bis zum Auftreten einer Trübung
- y: Verbrauch an Natronlauge-Maßlösung nach erfolgter Filtration
- C: Umrechnungsfaktoren

$$C_1 = 1,402 \text{ für CaO}$$

$$C_2 = 2,502 \text{ für CaCO}_3$$

³⁾ Siehe Methodenbuch Bd. II des VDLUFA „Untersuchung von Düngemitteln“.

1.3.3 Bestimmung der polychlorierten Biphenyle (PCB), der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) und der polychlorierten Dibenzofurane (PCDF)

1.3.3.1 Bestimmung der polychlorierten Biphenyle

I. Grundsätze

Das nachfolgende Untersuchungsverfahren ist für die aus Vorsorgegründen nach § 3 Abs. 6 vorgeschriebene Bestimmung der sechs ausgewählten PCB-Kongenere im Klärschlamm geeignet.

Es basiert auf den Normen DIN 51527 Teil 1 (4)¹⁾ DIN 38407 Teil 2 (DEV F2, Entwurf 1985)¹⁾ (5) und ISO/TC 190/SC 3 N2 Rev. 3 (18) sowie auf den Ergebnissen der Ringversuche, die von der working party 2 der konzertierten Aktion COST 681 in der Europäischen Gemeinschaft durchgeführt wurden (6, 7). Außerdem wurde die neuere Literatur einbezogen (8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 19).

Das Verfahren beschreibt erprobte Vorgehensweisen, die nur von Analytikern beziehungsweise unter deren Aufsicht angewendet werden dürfen, die über Erfahrungen in der Spurenanalyse mit Gaschromatographie verfügen und für die erforderlichen Maßnahmen zur Qualitätssicherung und -kontrolle sorgen (siehe Abschnitt IX).

Von den vorgegebenen Arbeitsschritten darf nur abgewichen werden, wenn die gaschromatographische Trennung der PCB-Kongenere durch störende, koeluiierende Stoffe so gestört ist, daß eine sichere Identifizierung/Quantifizierung nicht möglich ist. In diesen Ausnahmefällen kann es sinnvoll sein, vorgegebene Reinigungsschritte zu wiederholen oder zusätzliche andere Reinigungsmethoden durchzuführen. Weiterhin kann es hier erforderlich sein, einen massenspektrometrischen Detektor einzusetzen.

Zur Abtrennung der PCB von einigen chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie z.B. p,p-DDT, Dieldrin, Heptachlorepoxid, HCH-Isomeren und anderen kann, falls erforderlich, als zusätzlicher Reinigungsschritt eine Kieselgel-Trennsäule eingesetzt werden (siehe z.B. 15, 18, 19 und 21).

Da sich die hier beschriebene Vorgehensweise an den Grenzwerten der AbfklärV orientiert, müssen bei der Ermittlung sehr niedriger PCB-Gehalte sowohl die Aliquotierungs- und Verdünnungsvolumina als auch die zugegebenen Massen an internem Standard verändert werden.

II. Kurzbeschreibung

Die gefriergetrocknete Klärschlammprobe wird nach Zugabe von internem Standard mit n-Hexan im Soxhlet extrahiert. Im Extrakt gegebenenfalls enthaltene PCB-Kongenere werden durch Reinigungsschritte von störenden Begleitstoffen weitgehend befreit, durch Kapillargaschromatographie aufgetrennt und mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) bestimmt (siehe Schema in Abbildung 1).

III. Chemikalien

Alle Chemikalien müssen einen Reinheitsgrad aufweisen, der die Bestimmung der PCB-Komponenten im Rahmen der Nachweisgrenze des Verfahrens gestattet. Dies ist durch regelmäßige Blindwertuntersuchungen zu prüfen und gegebenenfalls durch zusätzliche Reinigungsmaßnahmen zu gewährleisten.

III.1 Lösungsmittel für die Rückstandsanalyse

n-Dodecan, n-Hexan und Isopropanol, falls erforderlich, weitergehend gereinigt, z.B. über eine hocheffektive Destillationskolonne redestilliert.

III.2 Wasser, entmineralisiert

III.3 Trockenmittel

III.3.1 Natriumsulfat, wasserfrei

Das Natriumsulfat wird, falls erforderlich, zur Reinigung und Trocknung mindestens zwei Stunden bei 550 °C im Muffelofen geglüht.

III.3.2 Magnesiumperchlorat

III.4 Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA)

III.5 Natriumsulfit

III.6 TBA-Sulfit-Reagenz

3,39 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat werden in einen 100 ml Meßkolben auf 0,01 g genau eingewogen, in entmineralisiertem Wasser gelöst und mit Wasser aufgefüllt. Die Lösung wird in einem 250 ml Scheidetrichter dreimal mit 20 ml n-Hexan extrahiert und mit 25 g Natriumsulfit gesättigt. Die Lösung sollte nicht länger als einen Monat aufbewahrt werden.

III.7 Silbernitrat

III.8 Packungsmaterialien für die Säulenchromatographie

III.8.1 Aluminiumoxid

Aluminiumoxid W 200, basisch oder neutral, Aktivität Super 1 Woelm oder gleichwertig, wird 16 Stunden bei 150 °C oder zwei Stunden bei 400 °C getrocknet.

89 g des getrockneten Aluminiumoxids werden mit 11 g Wasser versetzt und in einer verschlossenen Flasche so lange geschüttelt, bis alle Klumpen verschwunden sind. Die Mischung wird vor der ersten Verwendung mindestens 16 Stunden in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt.

III.8.2 Kieselgel

Kieselgel 60, 0,063-0,200 mm (70-230 mesh), z.B. Merck Qualität Nr. 7754, oder gleichwertig, wird 16 Stunden bei 200 °C getrocknet, im Exsikkator über Magnesiumperchlorat abgekühlt und dort maximal für 14 Tage aufbewahrt.

III.8.3 Silbernitrat/Kieselgel-Mischung

10 g Silbernitrat werden in 40 ml Wasser gelöst und portionsweise in 90 g aktiviertes Kieselgel nach Abschnitt III.8.2 gegeben. Die Mischung wird so lange geschüttelt, bis keine Klumpen mehr vorhanden sind und anschließend im Trockenschrank innerhalb von fünf Stunden von 70 °C auf 120 °C aufgeheizt.

Das Gemisch wird zur Aktivierung 15 Stunden auf 125 °C erhitzt, im Exsikkator über Magnesiumperchlorat abgekühlt, in eine braune Flasche gefüllt und dort für maximal 14 Tage aufbewahrt.

III.9 Gase

III.9.1 Trägergas

Helium oder Wasserstoff, jeweils mit einem Volumenanteil $\geq 99,99\%$.

III.9.2 Hilfsgase

Gasgemisch bestehend aus 95 Volumenteilen Argon und fünf Volumenteilen Methan; alternativ Stickstoff, jeweils mit einem Volumenanteil $> 99,99\%$ Stickstoff, gereinigt und ölfrei für das Einengen kleiner Extraktvolumina.

III.10 Kalibrier- und Referenzsubstanzen

III.10.1 PCB-Einzelkomponenten

| | |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| 2,4,4'-Trichlorbiphenyl | PCB 28 |
| 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl | PCB 52 |
| 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl | PCB 101 |
| 2,2',3,4,5,5'-Hexachlorbiphenyl | PCB 138 |
| 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl | PCB 153 |
| 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl | PCB 180 |
| Decachlorbiphenyl | PCB 209 (Interner Standard) |

Als Stammlösungen werden die Einzelkomponenten als Gemisch mit einem Gehalt je Komponente von z.B. 10 µg/ml in Hexan gelöst. Die Arbeitsstandards werden durch Verdünnen der Stammlösung(en) mit n-Hexan so hergestellt, daß sich unter den gegebenen gaschromatographischen Bedingungen eine lineare Anzeige des Elektroneneinfangdetektors über den gewählten Arbeitsbereich ergibt. Im allgemeinen sind hierfür Gehalte von 2 µg/l bis 20 µg/l ausreichend.

Zu allen Arbeitsstandards wird eine gleich große Masse von Decachlorbiphenyl als interner Standard zugegeben. Diese Masse sollte so bemessen werden, daß das Meßsignal des internen Standards im linearen Arbeitsbereich größer ist als das Meßsignal der einzelnen PCB-Komponenten des Arbeitsstandards mit dem höchsten PCB-Gehalt. Bei einem Arbeitsbereich von 2 µg/l bis 20 µg/l und einem Injektionsvolumen von 1-2 µl könnte z.B. eine Konzentration an internem Standard von 20 µg/l ausreichen.

Auch die Klärschlammprobe wird vor der Extraktion mit so viel internem Standard versetzt, daß das Meßsignal des internen Standards in der Meßlösung nach Abschnitt V.2.1.2 beziehungsweise V.2.2 größer ist als das Meßsignal der einzelnen PCB-Komponenten in dieser Lösung, jedoch nicht mehr als das Zehnfache dessen beträgt. Eine Zugabe von 500 ng Decachlorbiphenyl ergibt bei dem hier beschriebenen Vorgehen einen entsprechenden Gehalt in der Meßlösung von 20 µg/l.

III.10.2 Technische PCB-Gemische

Zur Peakmustererkennung und zur Beurteilung der Trennleistung des gaschromatographischen Systems werden technische PCB-Gemische eingesetzt. Neben den einzelnen Produkten Chlophen^R A30, A40, A50 und A60 oder den entsprechenden Arochlorgemischen^R wird für den oben genannten Zweck insbesondere eine Mischung aus Chlophen^R A40 und A60 z.B. mit einer Konzentration von jeweils 2 µg/ml verwendet.

IV. Geräte

Alle mit der Probe und ihren Lösungen/Extrakten in Berührung kommenden Geräte müssen einen Reinheitsgrad aufweisen, der die Bestimmungen der PCB-Komponenten im Rahmen der Nachweisgrenze des Verfahrens gestattet. Dies ist durch regelmäßige Blindwertuntersuchungen zu prüfen und gegebenenfalls durch zusätzliche Reinigungsmaßnahmen zu gewährleisten.

IV.1 Übliche Laborgeräte

IV.2 Gefriertrocknungsanlage

IV.3 Kapillargaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor (ECD)

IV.4 Gaschromatographische Trennsäule

Siehe DIN 51527 Teil 1¹⁾, Abschnitt 5,3 (4) und DEV F2¹⁾, Abschnitt 7.2.2 (5).

IV.5 Säulen zur flüssigchromatographischen Vorreinigung

Glassäulen verschiedener Länge (z.B. 150 bis 250 mm) mit einem Innendurchmesser von 6 mm unten auslaufend zu einer Spitze mit ca. 40 mm Länge und am oberen Ende mit einem Reservoir versehen, z.B. 50 mm Länge mit 20 mm i.D.

Bei den nachfolgend beschriebenen Trennsäulen ist das Elutionsverhalten der PCB auf der Säule mit einem Gemisch der sechs PCB-Komponenten und Decachlorbiphenyl regelmäßig, mindestens jedoch bei jeder neuen Charge des Packungsmaterials zu überprüfen.

IV.5.1 Aluminiumoxid-Trennsäule

Eine Chromatographiesäule nach Abschnitt IV.5 wird mit einem Glaswollpfropfen versehen und mit 2 g in n-Hexan aufgeschlammtem Aluminiumoxid (siehe Abschnitt III.8.1) gefüllt.

IV.5.2 Silbernitrat/Kieselgel-Trennsäule

Eine Glassäule nach Abschnitt IV.5 wird mit einem Glaswollpfropfen versehen, mit einer 5 mm hohen Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat, darüber mit 2 g Silbernitrat/Kieselgel-Mischung nach Abschnitt III.8.3 und darüber wiederum mit einer 5 mm hohen Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat gefüllt. Die Säule muß vor jeder Reinigung frisch hergestellt werden.

V. Probenvorbereitung

V.1 Extraktion

2 Gramm des gefriergetrockneten und nach DIN 38414 Teil 7 (3)¹⁾ in einer Analysenmühle zerkleinerten und homogenisierten Klärschlammes werden in eine Extraktionshülse (gegebenenfalls vorgereinigt) auf 1 mg genau eingewogen, mit 500 ng Decachlorbiphenyl als internem Standard versetzt (siehe Abschnitt III.10.1) und im Soxhlet-Extraktor mit n-Hexan (z.B. 70 ml) extrahiert. Die Dauer der Extraktion wird so bemessen, daß etwa 80-100 Extraktionszyklen erfolgen. Der Extrakt wird, falls nötig, filtriert, durch schonende Destillation gegebenenfalls nach Zugabe von wenig n-Dodecan (z. B. 100 µl einer Lösung von 20 µg/µl n-Dodecan in n-Hexan) auf etwa 5 ml eingengt, quantitativ in einen 10 ml Messkolben übergeführt und mit n-Hexan aufgefüllt.

V.2 Reinigung des Extraktes

Zur Abtrennung der PCB von störenden Begleitstoffen sind hier zwei gleichwertige Vorgehensweisen beschrieben (siehe Schema in Abbildung 1).

- a) Eine zweistufige Vorgehensweise, die die Entfernung von Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen mit TBA und eine Säulenchromatographie mit Aluminiumoxid umfaßt.
- b) Eine einstufige Reinigung mit einer Silbernitrat/Kieselgel-Trennsäule.

Beide Vorgehensweisen sind in der Regel bei wenig belasteten Proben ausreichend.

V.2.1 Reinigung mit TBA und Aluminiumoxid

V.2.1.1 Entfernung von Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen (22)

2 ml des Extraktes nach Abschnitt V.1 oder gegebenenfalls ein anderes geeignetes Aliquot werden mit 1 ml Isopropanol und 1 ml TBA-Sulfit Reagenz versetzt und mindestens zwei Minuten kräftig geschüttelt. Sollte sich danach kein kristalliner Niederschlag gebildet haben, werden so oft jeweils 100 mg Natriumsulfit zugesetzt und geschüttelt, bis ein kristalliner Niederschlag verbleibt. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wird nochmals zwei Minuten geschüttelt. Die Hexanphase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit wenig n-Hexan nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Natriumsulfat wird zweimal mit wenig n-Hexan gewaschen, und die gesamte n-Hexanphase wird schonend mit Stickstoff auf 1 ml eingengt.

V.2.1.2 Aluminiumoxid-Trennsäule

Die auf 1 ml eingengte n-Hexanphase nach Abschnitt V.2.1.1 wird quantitativ mit einer Pipette auf die mit n-Hexan vorgewaschene Aluminiumoxid-Trennsäule nach Abschnitt IV.5.1 aufgegeben. Das Rückstandsgefäß wird mit 0,5 ml n-Hexan nachgewaschen. Das Hexan wird mit der Pipette auf die Oberfläche der Packung aufgegeben, wenn der Meniskus der Lösung gerade einsickert. Dieser Spülvorgang wird noch zweimal wiederholt. Dann wird die Säule wie oben beschrieben portionsweise mit 5 ml n-Hexan bzw. einem Volumen, das nach Abschnitt IV.5 ermittelt wurde, eluiert. Das Eluat wird bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom schonend auf circa 3 ml eingengt und zur GC-Analyse im Meßkolben mit n-Hexan auf 5 ml aufgefüllt.

V.2.2 Reinigung mit Silbernitrat/Kieselgel

2 ml des Extraktes nach Abschnitt V.1 oder gegebenenfalls ein anderes geeignetes Aliquot werden auf die mit n-Hexan vorgewaschene Silbernitrat/Kieselgelsäule nach Abschnitt IV.5.2 aufgegeben.

Wenn der Meniskus des Extraktes gerade in die Oberfläche der Packung einsickert, werden 40 ml n-Hexan oder ein anderes zur vollständigen Elution der PCB ausreichendes Volumen portionsweise auf die Säule gegeben. Das gesamte Eluat wird schonend auf etwa 3 ml eingengt und zur GC-Analyse im Meßkolben mit n-Hexan auf 5 ml aufgefüllt.

VI. Gaschromatographische Bestimmung

Die Identifizierung und Quantifizierung der sechs PCB-Kongeneren im gereinigten Extrakt erfolgt mit Kapillargaschromatographie und Elektroneneinfangdetektor. Die Trennleistung des GC-Systems muß so optimiert werden, daß eine ausreichende Auflösung der Komponenten PCB 28 und PCB 31 erreicht wird. Zur Optimierung der GC-Arbeitsbedingungen siehe DIN 51527 Teil 1¹⁾, Abschnitte 9.3 und 10 (4), DEV F2¹⁾, Abschnitte 7 und 10,4 (5), Beck und Mathar (8) sowie VDLUFA (10).

Es wird empfohlen, die Identifizierung der PCB-Komponenten mit zwei Kapillartrennsäulen unterschiedlicher Polarität abzusichern. Weiterhin ist sicherzustellen, daß keine Interferenzen zwischen der PCB-Komponenten 101 und o,p'-DDE beziehungsweise α -Endosulfan sowie zwischen PCP 138 und p,p'-DDT auftreten.

Enthält die Klärschlammprobe neben PCB auch Tetrachlordiphenylmethane (wie z.B. Ugilec 141), so befindet sich ein großer Teil der entsprechenden Isomere ebenfalls im Eluat der Trennsäule(n) und kann die Identifizierung beziehungsweise die Quantifizierung der PCB-Komponente 153 stören. Zur einwandfreien Quantifizierung dieser Komponente sollte daher in diesem Fall ein massenspektrometrischer Detektor eingesetzt werden (siehe z. B. 11, 15, 16, 17, 19).

VII. Kalibrierung

Das gaschromatographische Trennsystem wird im linearen Meßbereich des ECD kalibriert. Dabei werden zweckmäßigerweise Multikomponentenlösungen als Arbeitsstandards eingesetzt (siehe Abschnitt III.10.1).

Die linearen Kalibrierfunktionen der einzelnen PCB-Komponenten werden in Anlehnung an DIN 38402 Teil 51¹⁾ (1) durch mindestens fünf äquidistant über den Arbeitsbereich verteilte Kalibrierkonzentrationen folgendermaßen ermittelt:

Die mit internem Standard dotierten Arbeitsstandards werden in aufsteigenden Konzentrationen in den Gaschromatographen unter den gleichen Bedingungen wie bei der Probenmessung injiziert. Die j erhaltenen Meßwerte y_{iej} werden ins Verhältnis zu den Meßwerten des internen Standards y_{ie} gesetzt. Ebenso die den Meßwerten zugrundeliegenden Massenkonzentrationen β_{iej} und β_{ie} . Aus diesen Verhältnissen werden durch lineare Regressionen die Kalibrierfunktionen (1) berechnet:

$$\frac{Y_{ie}}{Y_{ie}} = m_{ij} \cdot \frac{\beta_{ie}}{\beta_{ie}} + b_{ij} \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

- y_{ie} Meßwert des PCB i bei der Kalibrierung; abhängig von β_{ie} ; Einheit auswertungsabhängig; z.B. Höhenwert
- y_{ie} Meßwert des internen Standards I bei der Kalibrierung; abhängig von β_{ie} ; Einheit auswertungsabhängig; z.B. Höhenwert
- β_{ie} Massenkonzentration der Substanz i im Arbeitsstandard in $\mu\text{g/l}$

| | |
|--------------|--|
| β_{ie} | Massenkonzentration des internen Standards in $\mu\text{g/l}$ |
| m_{ii} | Steigung der Kalibriergeraden, Einheit dimensionslos |
| b_{ii} | Achsenabschnitt der Kalibriergeraden auf der Ordinate, Einheit dimensionslos |

Diese Kalibrierfunktionen gelten nur für den damit abgedeckten Konzentrationsbereich. Sie sind außerdem vom Betriebszustand des Gaschromatographen abhängig (siehe VDLUFA (9)) und müssen regelmäßig überprüft werden. Für den Routinebetrieb ist täglich mindestens eine Justierung der Kalibrierfunktion in Form einer Zweipunktkalibrierung durchzuführen.

VIII. Auswertung

VIII.1 Identifizierung

Die PCB-Kongeneren in der Probe werden identifiziert, indem die Retentionszeiten der jeweiligen Peaks in den Proben-Gaschromatogrammen mit den unter denselben Bedingungen gemessenen Bezugslösungen oder mit jenen eines Gaschromatogrammes des mit den gesuchten Substanzen aufgestockten Probeextraktes verglichen werden (siehe DEV F2, Abschnitt 11.1 (5)). Dabei sollten möglichst auf zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität bei den erwarteten substanzspezifischen Retentionszeiten jeweils übereinstimmende Peaks auftreten.

Ist eine sichere Identifizierung einzelner PCB mit zwei Kapillarsäulen nicht möglich, z.B. bei stark belasteten Proben oder Störung durch Tetrachlordiphenylmethane, dann ist gegebenenfalls ein anderes Nachweisverfahren heranzuziehen, z. B. die Massenspektrometrie in Form der GC/MS-Kopplung.

VIII.2 Quantifizierung

Die identifizierten PCB-Kongeneren werden mit dem Verfahren des internen Standards quantifiziert. Die Massenkonzentration β_i , des PCB i in mg/kg in der Klärschlammprobe wird nach folgender Gleichung (2) berechnet:

$$\beta_i = \frac{\frac{Y_i}{Y_I} - b_{ii}}{m_{ii}} \cdot \frac{M_I}{E} \quad (2)$$

Hierin bedeuten:

| | |
|------------------|--|
| β_i | Massenkonzentration des gesuchten PCB-Kongeneren i in der Klärschlammprobe in mg/kg |
| y_i | Meßwert des Kongeneren i in der Meßlösung; Einheit auswertungsabhängig; z.B. Höhenwert |
| y_I | Meßwert des internen Standards I (Decachlorbiphenyl) in der Meßlösung; Einheit auswertungsabhängig; z.B. Höhenwert |
| M_I | Masse des internen Standards, die der Klärschlammprobe zugesetzt wurde in μg |
| E | Einwaage der Klärschlammprobe in g |
| m_{ii}, b_{ii} | siehe Gleichung (1) |

IX. Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle

Die Verlässlichkeit der Ergebnisse dieser Methode ist durch geeignete Maßnahmen der Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle abzusichern. Einzelne der erforderlichen Maßnahmen werden unter anderem beschrieben bei:

- American Chemical Society's Committee on Environmental Improvement (1983) (12)
- Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, Fachgruppe XI Umweltanalytik (1980) (9)
- Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, Fachgruppe XI Umweltanalytik (1984) (10)
- Erickson (1986) (15)
- Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1989) (20)

Für die Durchführung der Qualitätskontrolle in Anlehnung an die oben genannten Referenzen ist unter anderem besonders Wert darauf zu legen, daß:

- a) pro Analysenserie mindestens ein Methodenblindwert zu messen ist,
- b) hohe (> 80 %) und reproduzierbare Wiederfindungsraten der PCB-Kongeneren einschließlich des internen Standards erzielt werden,
- c) Die Leistungsfähigkeit des Meßsystems (GC/ECD) durch regelmäßige Messungen von Kontrollstandards kontrolliert und kalibriert wird (z.B. durch Führung von Kontrollkarten),
- d) sämtliche Qualitätskontrollmaßnahmen in nachprüfbarer Form dokumentiert und längere Zeit archiviert werden.

X. Blindwerte

Zur Kontrolle des Untersuchungsverfahrens ist pro Analysenserie mindestens ein Methodenblindwert zu messen. Dazu wird das gesamte Verfahren ohne Probe durchgeführt.

Bei einem signifikanten Blindwert sind die Informationswerte von Kalibrierung und Probenmessung zu korrigieren, wenn der Blindwert durch Optimierung der GC-Trennung oder Reinigung der Chemikalien und Geräte nicht weiter verringert werden kann.

XI. Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse werden als arithmetischer Mittelwert aus zwei separaten Bestimmungen (Extraktionen) gebildet. Dabei werden die Massenkonzentrationen β_{ij} der sechs PCB-Kongeneren einzeln in mg/kg Klärschlammprobe, gerundet auf 0,01 mg/kg angegeben.

XII. Analysenbericht

Der Bericht soll sich auf dieses Verfahren beziehen und folgende Einzelheiten enthalten:

- a) Identität der Klärschlammprobe,
- b) Angaben zur Probenvorbehandlung, -lagerung und -aufbereitung,
- c) vollständige Angabe des Vorgehens (Aliquotierung, Verdünnung, GC-Bedingungen),

- d) Vorgehensweise bei der Identifizierung und Quantifizierung der einzelnen PCB,
- e) Angabe der Ergebnisse nach Abschnitt XI,
- f) jede Abweichung vom oben genannten Untersuchungsverfahren und Angabe aller Umstände, die gegebenenfalls das Untersuchungsergebnis beeinflusst haben.

1.3.3.2 Bestimmung der polychlorierten Dibenzodioxine und polychlorierten Dibenzofurane

I. Grundsätze

Das folgende Bestimmungsverfahren ist für die aus Vorsorgegründen nach § 3 Abs. 6 vorgeschriebene Ermittlung ausgewählter PCDD- und PCDF-Kongenere in Klärschlamm anzuwenden.

Es stellt ein Untersuchungskonzept dar und ist derart zusammengestellt, daß es die notwendigen und möglichen Elemente einer Analysenmethode zusammenfaßt, bei deren Beachtung und Anwendung in spurenanalytisch erfahrenen Laboratorien und regelmäßiger Durchführung der Maßnahmen zur Qualitätssicherung und -kontrolle für die Durchführung der AbfKlärV ausreichend sichere Ergebnisse erhalten werden.

II. Kurzbeschreibung

Die gefriergetrocknete Klärschlammprobe wird mit ¹³C-markierten PCDD- und PCDF-Standards versetzt und mit Toluol extrahiert. Die zugesetzten Standards und die in der Probe gegebenenfalls enthaltenen PCDD/PCDF-Kongenere werden von störenden Begleitstoffen weitgehend befreit, durch Kapillargaschromatographie aufgetrennt und anschließend massenspektrometrisch nach der MID (Multiple ion detection)-Technik bestimmt, wobei der Quantifizierungsschritt nach der Isotopenverdünnungsmethode erfolgt.

III. Geräte und Chemikalien

Alle mit der Probe und ihren Lösungen/Extrakten in Berührung kommenden Geräte müssen im Rahmen der Nachweisgrenze des Verfahrens frei von PCDD und PCDF sein. Alle Chemikalien müssen einen Reinheitsgrad aufweisen, der die massenspektrometrische Bestimmung von PCDD und PCDF im Rahmen der Nachweisgrenze des Verfahrens gestattet. Dies ist durch regelmäßige Blindwertuntersuchungen zu prüfen und zu gewährleisten.

III.1 Übliche Laborgeräte

III.2 Gaschromatograph für Kapillarchromatographie

III.3 Massenspektrometer mit Auswerteeinheit

III.4 Gaschromatographische Trennsäulen

- polare Säule, z.B. SP 2331 oder SP 2330, 60 m
- unpolare Säule, z.B. DB-5, 25 m

III.5 Trennsäulen/Packungsmaterialien für mehrstufige Säulenchromatographie

III.6 Kalibrierungssubstanzen

Für die nach der Isotopenverdünnungsmethode durchzuführende Quantifizierung wird eine Lösung von ^{13}C -markierten PCDD- und PCDF-Standards verwendet, die pro Homologengruppe jeweils ein PCDD- beziehungsweise PCDF-Isomer enthält.

IV. Probenvorbereitung (Extraktion und Anreicherung)

Die mehrstufige Probenvorbereitung kann bei den qualifizierten und erfahrenen Untersuchungsstellen in den einzelnen Stufen durchaus verschieden sein. Dies ist zulässig, da mit der die Untersuchung begleitenden Qualitätssicherung und -kontrolle die Vergleichbarkeit der bei den unterschiedlichen Untersuchungsstellen gewonnenen Ergebnisse gesichert ist. Im Folgenden ist ein Beispiel für eine erprobte und in vielen Untersuchungslabors angewandte Vorgehensweise (24) niedergelegt⁴⁾:

50 g (in Einzelfällen auch weniger) der gefriergetrockneten und gemahlene Probe werden mit folgenden ^{13}C -markierten PCDD und PCDF versetzt: je 5 ng 2,3,7,8-TetraCDD, 2,3,7,8-TetraCDF, 1,2,3,7,8-PentaCDD, 1,2,3,7,8-PentaCDF, 1,2,3,6,7,8-HexaCDD und 1,2,3,4,7,8-HexaCDF sowie je 10 ng 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF, OctaCDD und OctaCDF.

Die Probe wird anschließend in einer Soxhlet-Apparatur 20 h mit Toluol extrahiert. Der Toluol-extrakt wird auf circa 25 ml eingengt. In einigen Fällen kann der Extrakt nur auf etwa 40 ml eingengt werden, da dann bereits eine gallertartige Masse vorliegt.

Der Extrakt wird anschließend mit Benzol auf 100 ml verdünnt. In den Fällen, in denen der Extrakt nur auf etwa 40 ml eingengt werden kann, wird mit Benzol auf 200 ml aufgefüllt. Die im Folgenden in Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf die Proben, die in 200 ml Benzol aufgenommen worden sind. In eine Chromatographiesäule (60 x 4 cm) werden 50 g (bzw. 75 g) Aluminiumoxid eingefüllt und mit 50 g Natriumsulfat überschichtet. Der Extrakt wird auf die Säule aufgetragen und mit 300 ml (beziehungsweise 400 ml) Benzol und 300 ml (beziehungsweise 500 ml) n-Hexan/Dichlormethan (98:2) eluiert. Die Eluate werden verworfen. Anschließend wird mit 300 ml n-Hexan/Dichlormethan (1:1) die PCDD/PCDF-Fraktion eluiert. Nach einem Lösungsmittelwechsel in n-Hexan werden die Proben an einer „gemischten“ Säule aus Kieselgel (2 g), Kieselgel/NaOH (5 g), Kieselgel (2 g), Kieselgel/H₂SO₄ (10 g), Kieselgel (2 g)

⁴⁾ Varianten, die ohne den gefährlichen Arbeitsstoff Benzol auskommen, sind der hier dargestellten Vorgehensweise vorzuziehen, sofern die die PCDD/PCDF-Analytik störenden Begleitsubstanzen ausreichend abgetrennt werden und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gesichert ist.

und Kieselgel/AgNO₃ (5 g) chromatographiert. Eluiert wird mit 300 ml n-Hexan. Das Eluat wird auf circa 5 ml eingeeengt und anschließend an einer Säule (30 x 2,5 cm), gefüllt mit BioBeads S-X3, mit Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) als Elutionsmittel chromatographiert. Die Fraktion von 100-160 ml enthält die PCDD/PCDF. Sie wird auf wenige Milliliter eingeeengt, in ein 3 ml Probengläschen überführt, das Lösungsmittel im Stickstoffstrom abgeblasen und der „Rückstand“ mit circa 50 µl Toluol aufgenommen. Nachdem die Wandlung des Probengläschens mit dem Lösungsmittel sorgfältig gespült wurde, werden 5 ng ¹³C₆-1,2,3,4-TetraCDD zugesetzt und das Volumen der Probenlösung auf circa 20 µl reduziert.

V. Gaschromatographisch/massenspektrometrische Analyse (GC/MS)

Die Identifizierung und Quantifizierung der 17 für die TCDD-Toxizitätsäquivalentberechnung heranzuziehenden PCDD/PCDF-Kongeneren erfolgt mit Kapillargaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion. Bei der Durchführung dieses Schrittes ist die VDI-Richtlinie 3499 (23) anzuwenden.

VI. Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle

In Ergänzung beziehungsweise Abänderung der Ausführungen unter 1.3.3.1/IX. dieses Anhanges gelten die folgenden Festlegungen:

- a) Höhe und Reproduzierbarkeit der Wiederfindungsraten (WFR) der ¹³C-markierten PCDD/PCDF-Standards für die gewählten Abtrennschritte sind regelmäßig zu kontrollieren, für OCDD/OCDF müssen die WFR bei > 40 %, für alle übrigen Kongeneren bei > 70 % liegen.
- b) Die Leistungsfähigkeit des Meßsystems (GC/MS) ist durch regelmäßige Messungen zu kontrollieren und zu kalibrieren (z.B. Führung von Kontrollkarten).

VII. Angaben der Ergebnisse

Die Ergebnisse werden als arithmetischer Mittelwert aus zwei separaten Bestimmungen (Extraktionen) gebildet. Dabei werden die Massenkonzentrationen der 17 für die TCDD-Toxizitätsäquivalentberechnung heranzuziehenden PCDD/PCDF-Kongeneren einzeln in ng/kg Klärschlamm-Trockenmasse, gerundet auf 1 ng/kg angegeben. Zur Berechnung der Summe der 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalente (TE) werden die jeweiligen Massenkonzentrationen mit den nachstehenden Faktoren multipliziert und die Produkte addiert.

| | |
|------------------------|-------|
| 2,3,7,8-TetraCDD | 1,0 |
| 1,2,3,7,8-PentaCDD | 0,5 |
| 1,2,3,4,7,8-HexaCDD | 0,1 |
| 1,2,3,6,7,8-HexaCDD | 0,1 |
| 1,2,3,7,8,9-HexaCDD | 0,1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD | 0,01 |
| OctaCDD | 0,001 |
| 2,3,7,8-TetraCDF | 0,1 |
| 1,2,3,7,8-PentaCDF | 0,05 |
| 2,3,4,7,8-PentaCDF | 0,5 |
| 1,2,3,4,7,8-HexaCDF | 0,1 |
| 1,2,3,6,7,8-HexaCDF | 0,1 |
| 1,2,3,7,8,9-HexaCDF | 0,1 |
| 2,3,4,6,7,8-HexaCDF | 0,1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF | 0,01 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF | 0,01 |
| OctaCDF | 0,001 |

Dieser so gewonnene Wert ist zur Kontrolle des nach § 4 Abs. 10 dieser Verordnung zu überprüfenden Wertes heranzuziehen.

1.3.3.3 Literatur

- (1) DIN (Hrsg.) Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und lineare Kalibrierfunktion für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen.
DIN 38402 Teil 51, Beuth Verlag, Berlin 1986
- (2) DIN (Hrsg.) Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz.
DIN 38414 Teil 2, Beuth Verlag, Berlin 1985
- (3) DIN (Hrsg.) Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen.
DIN 38414 Teil 7, Beuth Verlag, Berlin 1983
- (4) DIN (Hrsg.) Bestimmung polychlorierter Biphenyle.
DIN 51527 Teil 1, Beuth Verlag, Berlin 1987
- (5) Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh (Hrsg.) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfaßbare Stoffe (Gruppe F), Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen und Organochlorpestiziden in Wasser (F2).
VCH-Verlagsges. mbH, Weimar/Weinheim 1985

- (6) Leschber, R.,
Taradellas, J.,
L'Hermite, P.L. Polychlorinated Biphenyls (PCB), Determination in sewage sludge and related samples. Results of an interlaboratory comparison, Commission of the European Communities (Cost 681), Proceedings of a Round Table held in Langen, FRG 20-21 March 1985 Doc.SL/111/85, 96 S., Commission of the European Communities, DG XII, 1985
- (7) Taradellas, J.,
Muntau, H.,
Leschber, R. Interlaboratory Comparisons of the Determination of PCBs as a Model Case for Organic Substances in Sludges. In : Organic Contaminants in Waste Water, Sludge and Sediments: Occurrence, Fate and Disposal (D.Quaghebeur, I. Temmermann a. G. Angeletti, eds.), Proceedings of a Workshop held in Brussels, Belgium 26-27 October 1988 under the auspices of COST 641 and 681, S.81-93, Elsevier Applied Science, London-New York 1989
- (8) Beck, H.,
Mathar, W. Analysenverfahren zur Bestimmung von ausgewählten PCB-Einzelkomponenten in Lebensmitteln. Bundesgesundhbl. 28, Nr. 1, 1-12 (Januar 1985)
- (9) Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (Hrsg.) Interne Laborkontrolle in der Rückstandsanalytik von Chlorkohlenwasserstoffen. VDLUFA-Schriftenreihe, VDLUFA Verlag, Darmstadt 1980
- (10) Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (Hrsg.) Rahmenkonzept für die Routineanalytik von polychloriertem Biphenylen (PCB). VDLUFA-Schriftenreihe, Heft 12, VDLUFA-Verlag, Darmstadt/ Berlin 1985
- (11) Ballschmiter, K.,
Schäfer, W.,
Buchert H. Isomer-specific identification of PCB-congeners in technical mixtures and environmental samples by HRGC-ECD and HRGC-MSD. Fresenius Z. Anal. Chem. 326 (1987) 253
- (12) American Chemical Society's
Committee on Environmental
Improvement (Hrsg.) Principles of Environmental Analysis. Anal. Chem. 55 (1983) 2210
- (13) Buchholz, H.,
Carl, M.,
Beck, H.,
Tuinstra, L.G.M.Th. Kapillargaschromatographie „signifikanter“ Chlorbiphenyle, ein Konzept für die Routineanalytik Polychlorierter Biphenyle und seine Prüfung im Ringversuch. Landwirtsch. Forschung 39 (1986) 1

- (14) Tuinstra, L.G.M.Th.,
Roos, A.H.,
Wells, D.E.,
Griepink, B. Comparison of the Results for the Analysis of Individual Chlorobiphenyl Congeners in Various Interlaboratory Exercises.
Mikrochem. Acta 1 (1989) 1
- (15) Erickson, M.D. Analytical Chemistry of PCBs.
Butterworth Publishers, Boston 1986
- (16) Erickson, M.D. Analytical Method: The Analysis of By-product chlorinated Biphenyls in Commercial Products and Product Wastes, Revision 2.
EPA Report No. 560/5-85-010, Office of Toxic Substances, United States Environmental Protection Agency, Washington DC, May 1985
- (17) U.S. Environmental Protection Agency (Hrsg.) EPA-Method 680. Determination of Pesticides and PCBs in Water and Soil/Sediment by Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, November 1985
- (18) ISO (Hrsg.) Soil Quality-Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil.
ISO/TC 190/SC 2 N2 Rev. 3, Draft Proposal ISO/DP 10382, 1989
- (19) Kampe, W.,
Aldag, R.,
Zürcher, C.,
Jobst, H.,
LUFÄ Speyer Untersuchung von relevanten organischen Schadstoffen in Klärschlamm.
Forschungsbericht Nr. 103 03 521 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Speyer 1990
- (20) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (Hrsg.) AQS - Analytische Qualitätssicherung. Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen.
Erich Schmidt Verlag, Berlin 1989
- (21) Steinwandter, H. Contributions to Silica Gel Application in Residue Analysis.
Fresenius Z. Anal. Chem. 316 (1983) 493
- (22) Jensen, S.,
Renberg, L.,
Reutergardh, L. Residue Analysis of sediment and sewage sludge for organochlorines in the presence of elemental sulfur.
Anal. Chem. 49 (1977) 316

- (23) VDI (Hrsg.) VDI 3499 Blatt 1 Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode. Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacken.
Entwurf März 1990
- (24) Hagenmaier, H.,
Brunner, H.,
Knapp, W.,
Weberruß, U.,
Institut für Organische Chemie,
Universität Tübingen
Untersuchungen von ausgewählten Böden und Pflanzen auf Dioxine und Furane.
Forschungsbericht Nr. 107 01 010 im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin. Tübingen 1988

2 Boden

2.1 Probenahme und -vorbereitung

Für die Probenahme ist der Zeitraum nach der Ernte bis zur nächsten Klärschlammaufbringung zu wählen. Von jedem einheitlich bewirtschafteten Grundstück (z.B. Schlag, Koppel) ist bei der Größe bis zu einem Hektar mindestens eine Durchschnittsprobe zu ziehen. Auf größeren Grundstücken sind Proben aus Teilen von circa einem Hektar, bei einheitlicher Bodenbeschaffenheit und gleicher Bewirtschaftung aus Teilen bis zu drei Hektar zu nehmen. Für eine Durchschnittsprobe sind mindestens 20 Einstiche bis zur Bearbeitungstiefe erforderlich. Die Einstiche sind gleichmäßig über die Fläche zu verteilen.

Die Durchschnittsprobe wird an der Luft getrocknet, falls erforderlich zerdrückt, gesiebt (< 2 mm), gemischt und Teilproben nach DIN 38414, Teil 7¹⁾ auf eine Korngröße von 0,1 Millimeter zerkleinert.

Zur Beschleunigung der Trocknung kann bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet werden.

2.2 Durchführung der Untersuchungen

Für jeden Untersuchungsparameter sind mindestens zwei parallele Untersuchungen auszuführen, und als Ergebnis ist das arithmetische Mittel der beiden Werte anzugeben. Gleichwertige Methoden sind zugelassen.

2.2.1 Bestimmung der Schwermetalle

Aufschluß und Bestimmung der Schwermetalle erfolgen aus der lufttrockenen Durchschnittsprobe.

Die Proben werden nach der DIN-Norm 38414, Teil 7 (Ausgabe Januar 1983)¹⁾ (Königswasser-aufschluß) aufgeschlossen.

Die Messung erfolgt bei Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel und Zink nach der DIN-Norm 38406, Teil 22 (Ausgabe März 1988)¹⁾, für Quecksilber nach der DIN-Norm 38406 Teil 12 (Ausgabe Juli 1988)¹⁾.

Die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen sind in Milligramm je Kilogramm Trockenmasse (105 °C) anzugeben.

2.2.2 Bestimmung der Pflanzennährstoffe

Die Gehalte an pflanzenverfügbarem Phosphat, Kalium und Magnesium werden in der lufttrockenen Probe mit den in der landwirtschaftlichen Düngeberatung üblichen Methoden⁵⁾ ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Milligramm je Kilogramm Trockenmasse (105 °C) anzugeben.

2.2.3 Bestimmung des pH-Wertes

Die Bestimmung des pH-Wertes ist nach der DIN-Norm 19 684/T 1 (1977)¹⁾ durchzuführen. Vor jeder weiteren Beschlämmung kann die pH-Wert Messung mit einem mobilen Verfahren erfolgen. Die Genauigkeitsdifferenz zum DIN-Verfahren darf maximal 0,2 pH-Einheiten betragen.

2.2.4 Bestimmung des Tongehaltes

Die Bestimmung des Tongehaltes ist nach der DIN-Norm 18123 (1983)¹⁾ durchzuführen.

3 Überschreitung der Grenzwerte

Die Überschreitung eines der nach § 4 Abs. 8, 10, 11 und 12 zulässigen Gehalte ist grundsätzlich nachgewiesen, wenn die ermittelten Gehalte

- des jeweiligen Schwermetalls um mehr als 5 %
- des jeweiligen PCB-Kongeneren um mehr als 25 %
- von halogenorganischen Verbindungen (AOX) um mehr als 10 %
- an TCDD-Toxizitätsäquivalenten um mehr als 25 %

über den entsprechenden Grenzwerten liegen.

⁵⁾ Siehe z.B. VDLUFA-Schriftenreihe, Heft 15 (s. Abschnitt 5).

4 Qualitätssicherung und -kontrolle

Die Untersuchungsstellen sind verpflichtet, die Verlässlichkeit der Analysenergebnisse durch geeignete Maßnahmen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle⁶⁾ abzusichern. Dazu gehört unter anderem die erfolgreiche Teilnahme an Ringversuchen des zuständigen Bundeslandes.

5 Bekanntmachungen sachverständiger Stellen

Die in den Abschnitten 1 und 2 genannten Bekanntmachungen sachverständiger Stellen sind beim Deutschen Patentamt in München archivmäßig gesichert niedergelegt. Es sind erschienen:

- die DIN-Normen im Beuth-Verlag GmbH, Berlin und Köln,
- die „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“, der Fachgruppe Wasserchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße,
- das Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch) im Verlag J. Neumann-Neudamm in Melsungen.

6 Weitere Unterlagen

Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (Hrsg.): Untersuchung von Klärschlamm- und Bodenproben auf den Gehalt an Schwermetallen und Nährstoffen lt. Klärschlammverordnung des Bundes vom 25. Juni 1982, VDLUFA-Schriftenreihe, Heft 15, VDLUFA-Verlag, Darmstadt 1986.

⁶⁾ Siehe z.B. AQS - Analytische Qualitätssicherung. Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen. Hrsg.: LAWA, E. Schmidt Verlag, Berlin 1989.

Abbildung 1

Schema der PCB-Bestimmung in Klärschlamm

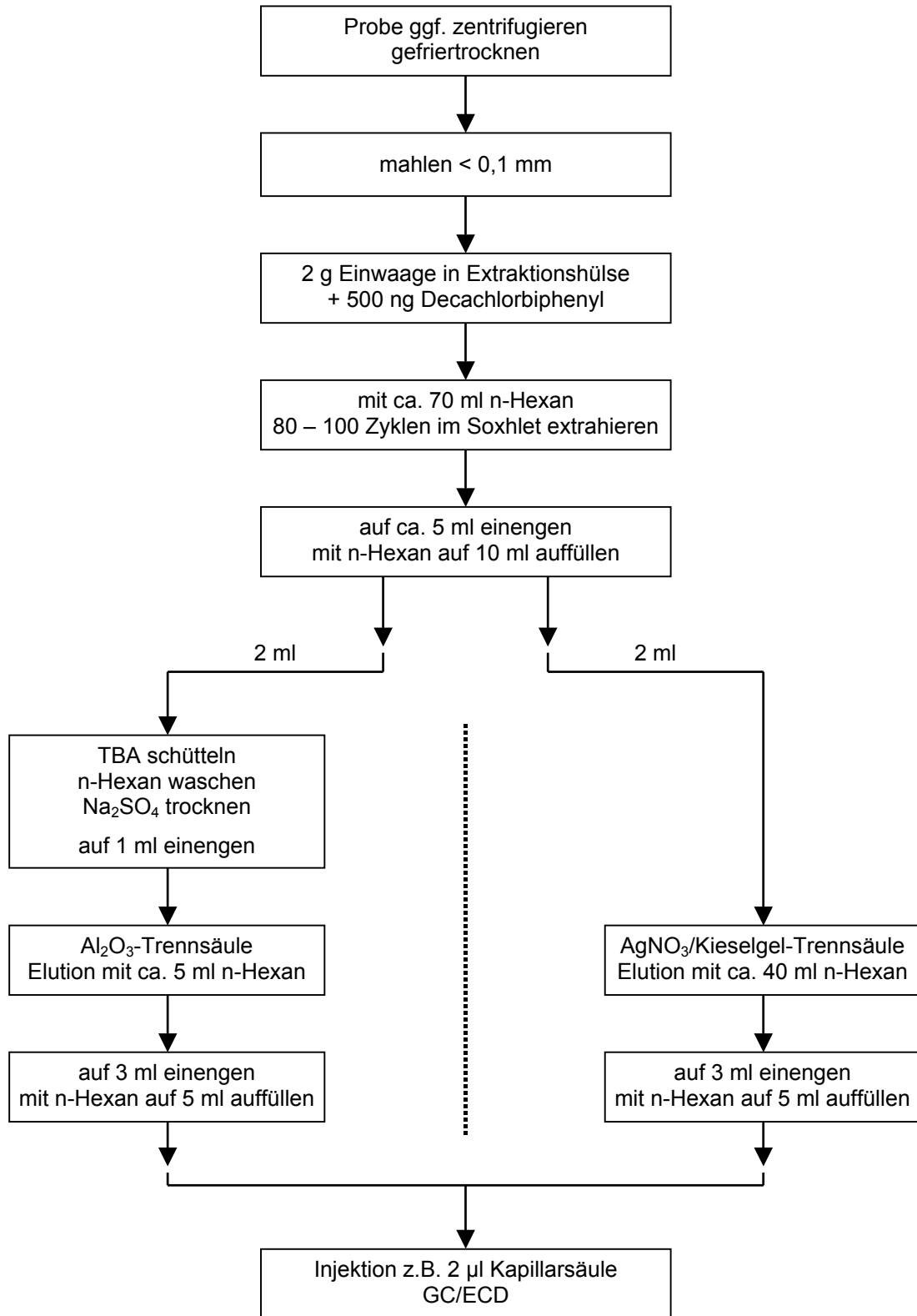


Tabelle 1

Untersuchungsmethoden für Klärschlamm

| Lfd. Nr. | Parameter | Untersuchungsmethode(n) ¹⁾ | Matrix/Probenvorbereitung |
|----------|---|--|-------------------------------------|
| 1 | pH-Wert | DIN 38414, Teil 5 (Ausgabe September 1981) | Originalprobe |
| 2 | Trockenrückstand | DIN 38414, Teil 2 (Ausgabe November 1985) | Originalprobe |
| 3 | Glühverlust (Organische Substanz) | DIN 38414, Teil 3 (Ausgabe November 1985) | Trockenrückstand |
| 4 | Gesamt-Stickstoff | DIN 19684, Teil 4 (Ausgabe Februar 1977) (Destillationsverfahren) | Originalprobe |
| 5 | Ammonium-Stickstoff | DIN 38406, Teil 5 (Ausgabe Oktober 1983) | Originalprobe |
| 6 | Blei | DIN 38406, Teil 6 (Ausgabe Mai 1981) DIN 38406, Teil 22 (Ausgabe März 1988) | Königswasseraufschluß ²⁾ |
| 7 | Cadmium | DIN 38406, Teil 19 (Ausgabe Juli 1980) DIN 38406, Teil 22 (Ausgabe März 1988) | Königswasseraufschluß ²⁾ |
| 8 | Calcium | DIN 38406, Teil 3 (Ausgabe September 1982) DIN 38406, Teil 22 (Ausgabe März 1988) | Königswasseraufschluß ²⁾ |
| 9 | Chrom | DIN 38406, Teil 10 (Ausgabe Juni 1985) DIN 38406, Teil 22 (Ausgabe März 1988) | Königswasseraufschluß ²⁾ |
| 10 | Kalium | DEV Verfahren E 13 (5. Lieferung 1968) DIN 38406, Teil 22 (Ausgabe März 1988) | Königswasseraufschluß ²⁾ |
| 11 | Kupfer | DIN 38406, Teil 22 (Ausgabe März 1988) | Königswasseraufschluß ²⁾ |
| 12 | Magnesium | DIN 38406, Teil 3 (Ausgabe September 1982) DIN 38406, Teil 22 (Ausgabe März 1988) | Königswasseraufschluß ²⁾ |
| 13 | Nickel | DIN 38406, Teil 22 (Ausgabe März 1988) | Königswasseraufschluß ²⁾ |
| 14 | Phosphor | DIN 38414, Teil 12 (Ausgabe November 1986) DIN 38406, Teil 22 (Ausgabe März 1988) | Königswasseraufschluß ²⁾ |
| 15 | Quecksilber | DIN 38406, Teil 12 (Ausgabe Juli 1988) | Königswasseraufschluß ²⁾ |
| 16 | Zink | DIN 38406, Teil 8 (Ausgabe Oktober 1980) DIN 38406, Teil 22 (Ausgabe März 1988) | Königswasseraufschluß ²⁾ |
| 17 | Adsorbierte, organisch gebundene Halogene (AOX) | DIN 38414, Teil 18 (Ausgabe November 1989) | Trockenrückstand |

¹⁾ Bezugsquellen siehe Abschnitt 5.

²⁾ Des Trockenrückstandes nach DIN 38414, Teil 7 (Ausgabe Januar 1983)¹⁾.

Anhang 2

Abwasserbehandlungsanlage

Name und Anschrift des Betreibers: _____ Ort: _____

Datum: _____

Tel.: _____

Fax: _____

Lieferschein gemäß § 7 AbfKlärV

Dieser Lieferschein ist vom Betreiber der Abwasserbehandlungsanlage 30 Jahre lang aufzubewahren.

Name und Anschrift des Anwenders:

Wir werden im/in den Monat/en 20..... _____ m³ Klärschlamm mit einem
Trockensubstanzgehalt von _____ %, das entspricht einer Menge von _____ t Trockenmasse, auf
Flurstück-Nr. _____, Gemarkung _____, Größe _____ (Hektar)

abgeben.

aufbringen.

durch _____
(Name und Anschrift des beauftragten Dritten)

überbringen/aufbringen lassen.

Derzeitige Bodennutzung: _____

Die Bodenuntersuchung vom _____ (Analyse-Nr.: _____)

hat keine Überschreitung der zulässigen Gehalten an Schwermetallen ergeben.

hat eine teilweise Überschreitung der zulässigen Gehalte an Schwermetallen ergeben.

Der Klärschlamm wurde wie folgt behandelt:

biologisch chemisch thermisch langfristig gelagert

entseucht sonstige Behandlung _____

Die Klärschlammuntersuchung vom _____ (Analyse-Nr.: _____)

hat keine Überschreitung der zulässigen Schadstoffgehalte ergeben.

hat eine teilweise Überschreitung der zulässigen Schadstoffgehalte ergeben.

Die Boden-/Klärschlammuntersuchungen haben folgende Ergebnisse:

1) Boden:

pH-Wert _____

Bodenart i.S.v. § 4 Abs. 8 bzw. 12 AbfKlärV _____

Der Boden enthält im Mittel:

| mg/100 g Trockenmasse | |
|--|--|
| Phosphat (P ₂ O ₅): | |
| Kaliumoxid (K ₂ O): | |
| Magnesium (Mg): | |

| mg/kg Trockenmasse | |
|--------------------|--|
| | Höchstgehalte gem. § 4 Abs. 8 AbfKlärV |
| Blei: | 100 |
| Cadmium: | 1,5 (1 nach § 4 Abs. 8 Satz 2) |
| Chrom: | 100 |
| Kupfer: | 60 |
| Nickel: | 50 |
| Quecksilber: | 1 |
| Zink: | 200 (150 nach § 4 Abs. 8 Satz 2) |

2) Klärschlamm:

Der Klärschlamm hat folgenden pH-Wert: _____

Der Klärschlamm enthält im Mittel:

| | a) Nährstoffgehalte in der Frischsubstanz in % | b) Nährstoffgehalte in der Trockensubstanz in % |
|--|--|---|
| Organische Substanz: | | |
| Gesamtstickstoff (N): | | |
| Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N): | | |
| Phosphat (P ₂ O ₅): | | |
| Kaliumoxid (K ₂ O): | | |
| Calciumoxid (CaO): | | |
| Magnesiumoxid (MgO): | | |

mg/kg Schlamm-Trockenmasse (m_T)

| | Grenzwerte gem. § 4 Abs. 11 und 12 AbfKlärV |
|--------------|---|
| Blei: | 900 |
| Cadmium: | 10 (5 nach § 4 Abs. 12 Satz 2) |
| Chrom: | 900 |
| Kupfer: | 800 |
| Nickel: | 200 |
| Quecksilber: | 8 |
| Zink: | 2500 (2000 nach § 4 Abs. 12 Satz 2) |
| AOX: | 500 |

mg/kg Schlamm-Trockenmasse (m_T)

| | Grenzwerte gem. § 4 Abs. 10 AbfKlärV |
|-----------------------|--|
| PCB ¹⁾ Nr. | |
| 28: 138: | 0,2 mg PCB/kg m _T je Komponente |
| 52: 153: | |
| 101: 180: | |

ng TE/kg m_T

| | |
|----------------------------|-----------------------------|
| PCDD, PCDF ²⁾ : | 100 ng TE/kg m _T |
|----------------------------|-----------------------------|

Es wird bestätigt, daß der Schlamm unserer Abwasserbehandlungsanlage gemäß den vorstehenden Angaben nach Maßgabe der Klärschlammverordnung vom 15. April 1992 (BGBl. I S. 912) und der von der zuständigen obersten Landesbehörde eingeführten Richtlinie zur Verwertung von Klärschlamm in der Landwirtschaft vom verwertet werden kann.

(Unterschrift des Betreibers der Abwasserbehandlungsanlage)

¹⁾ Systematische Nummerierung der PCB-Komponenten nach den Regeln der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC).

²⁾ Gemäß Berechnungsvorschrift im Anhang 1 zur AbfKlärV.

Bestätigung der Abgabe
gemäß § 7 Abs. 2 Satz 1 AbfKlärV

Wir haben heute _____ m³ Klärschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von _____ %,
das entspricht _____ t Trockenmasse, gemäß den vorstehenden Angaben abgegeben.

(Unterschrift des Betreibers der Abwasserbehandlungsanlage)

Bestätigung der Aufbringung des Klärschlammes
gemäß § 7 Abs. 2 Satz 3 AbfKlärV

Ich habe heute den mir durch _____ am _____
übergebenen Klärschlamm gemäß den vorstehenden Angaben aufgebracht. Die nach § 6 der Klär-
schlammverordnung zulässige Aufbringungsmenge wird nicht überschritten.

(Unterschrift des Abnehmers/Landwirts)

(Das Formular wird mit 6 Durchschriften benötigt.)