

# LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

Dr. Anja Mannuß

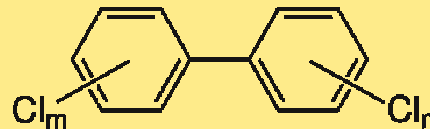
# Allgemeines

## Parameter

### FMA 1.5

### Polychlorierte Biphenyle (PCB)

- PCB 28
- PCB 52
- PCB 101
- PCB 138
- PCB 153
- PCB 180

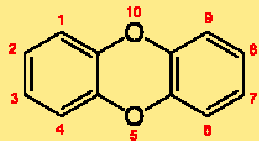


# Parameter

## FMA 1.6 PCDD/PCDF (Dioxine ,Furane) + dIPCB (dioxinähnliche PCB)

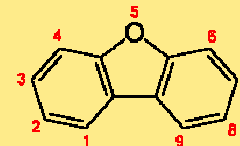
### Dioxine

- D48 – 2,3,7,8 – Tetra CDD
- D54 – 1,2,3,7,8 – Penta CDD
- D66 – 1,2,3,4,7,8 – Hexa CDD
- D67 – 1,2,3,6,7,8 – Hexa CDD
- D70 – 1,2,3,7,8,9 – Hexa CDD
- D73 – 1,2,3,4,6,7,8 – Hepta CDD
- D75 – 1,2,3,4,5,6,7,8 – Octa CDD
- Toxizitätsäquivalent (ITE)



### Furane

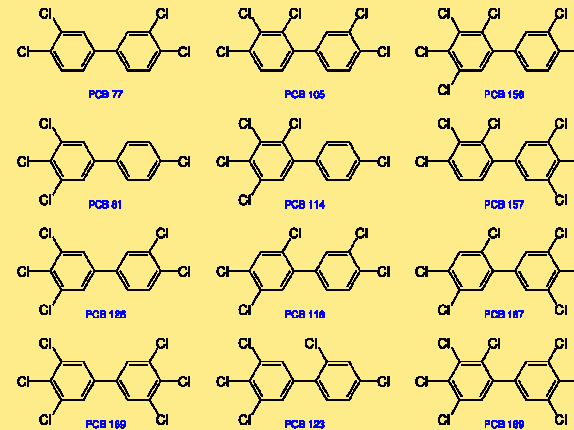
- F83 - 2,3,7,8 – Tetra CDF
- F94 – 1,2,3,7,8 – Penta CDF
- F114 – 2,3,4,7,8 – Penta CDF
- F118 – 1,2,3,4,7,8 – Hexa CDF
- F121 – 1,2,3,6,7,8 – Hexa CDF
- F124 – 1,2,3,7,8,9 – Hexa CDF
- F130 – 2,3,4,6,7,8 – Hexa CDF
- F131 – 1,2,3,4,6,7,8 – Hepta CDF
- F134 – 1,2,3,4,7,8,9 – Hepta CDF
- F135 – 1,2,3,4,5,6,7,8 – Octa CDF



# Parameter

## FMA 1.6 PCDD/PCDF (Dioxine ,Furane) + dlPCB (dioxinähnliche PCB)

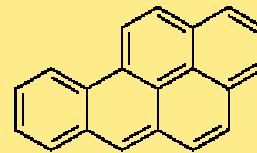
- Dioxinähnliche PCB (dl-PCB)
  - PCB 77
  - PCB 81
  - PCB 126
  - PCB 169
  - PCB 105
  - PCB 114
  - PCB 118
  - PCB 123
  - PCB 156
  - PCB 157
  - PCB 167
  - PCB 189
  - dl-PCB Toxizitätsäquivalent



# Parameter

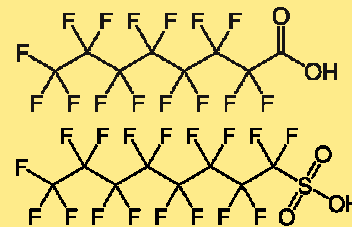
## FMA 1.7 Benzo(a)pyren B(a)P

- Benzo(a)pyren B(a)P



## FMA 1.8 Polyfluorierte Tenside (PFC)

- PFC (PFOA+PFOS)
- PFOA
- PFOS



# Zeitlicher Ablauf LÜRV-A Klärschlamm 2019 Teilbereich Organik

- Dez. 2018 – März 2019: Suche nach geeigneten Klärschlämmen
- Eingang der Anmeldungen bis 02.04.2019
- April: Abfüllen der Klärschlämme in die Probenflaschen und Entnahme von Rückstellmuster und Proben für den Homogenitätstest
- Durchführung/Auswertung Homogenitätstest
- 07.05.2019: Versand der Proben an die Teilnehmer
- Eingang der Ergebnisse bis 06.06.2019
- Juli+August: Auswertung mit ProLab Version 2019.1.23.0
- Ende August: Versand des Berichtes
- September: Versand der Urkunden + Rechnungen

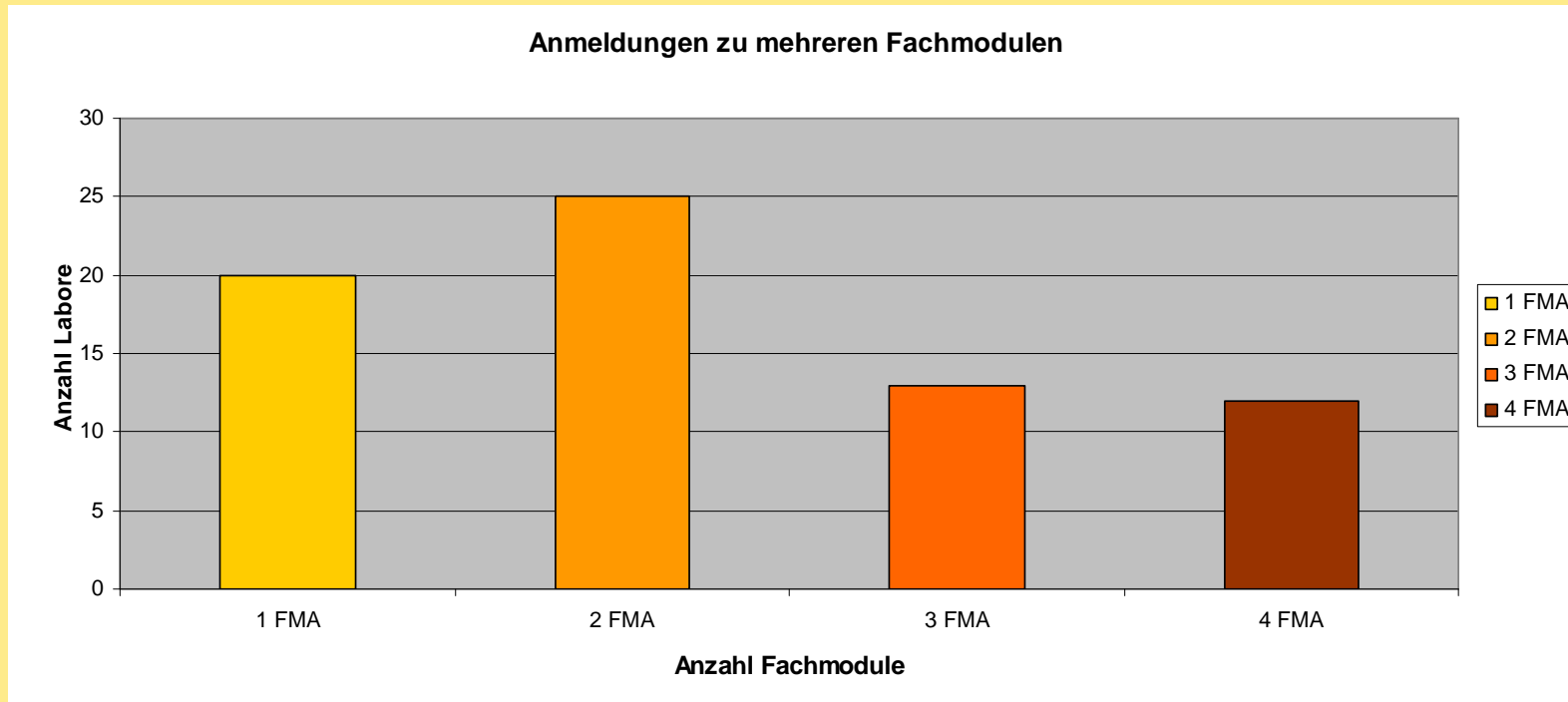


# Teilnehmer LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

Parameter	Anmeldungen	Ergebnisse
FMA 1.5 PCB	50	48
FMA 1.6 PCDD/F dIPCB	21	18
FMA 1.7 B(a)P	48	47
FMA 1.8 PFC	38	38
Labore insgesamt	70	

# Teilnehmerverteilung LÜRV-A Klärschlamm 2019 Teilbereich Organik

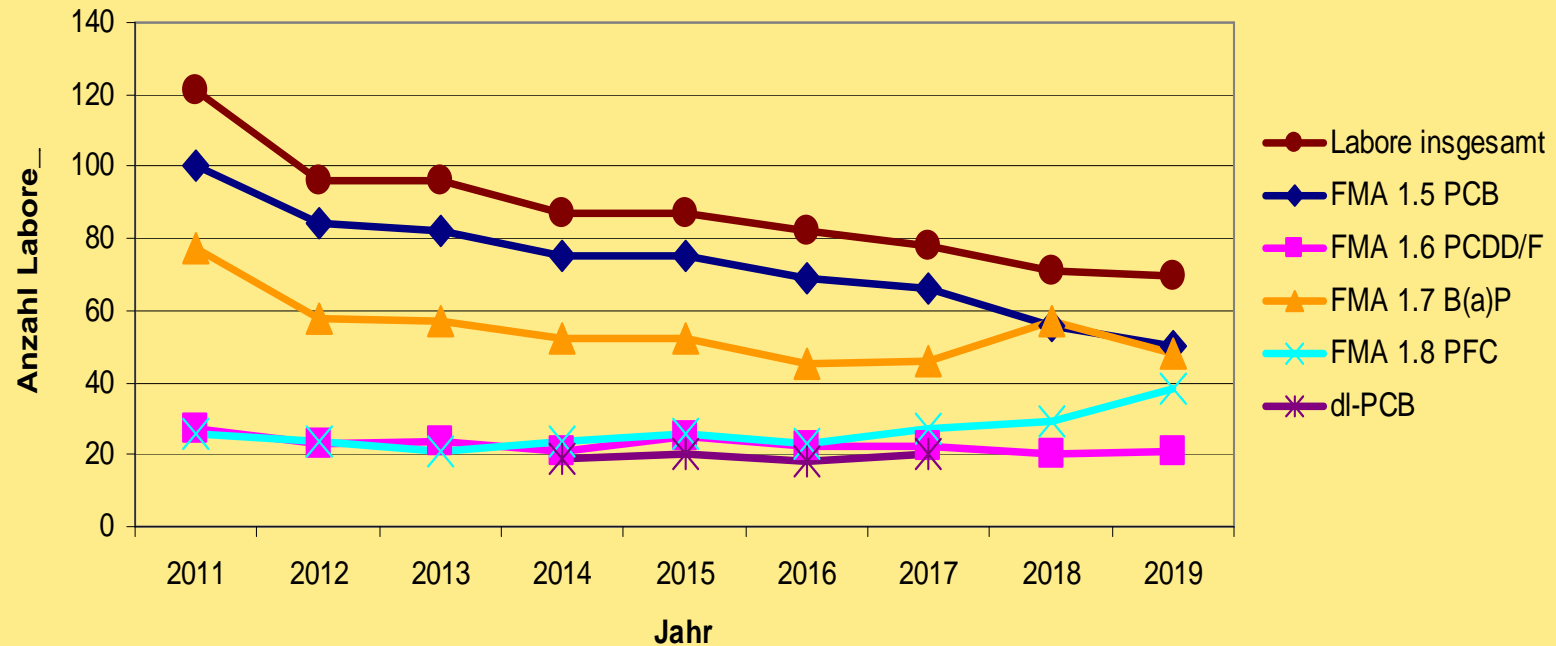




# Teilnehmer LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

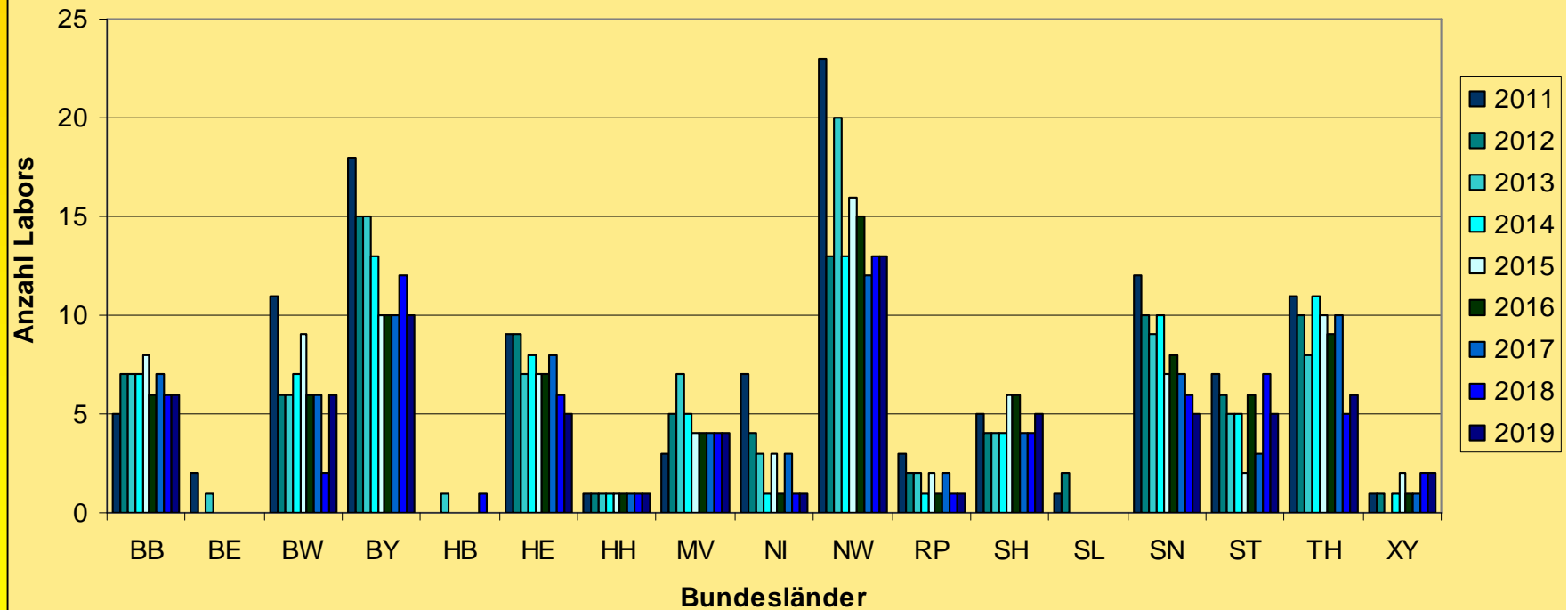
Teilnehmerzahlen im Zeitverlauf



# Teilnehmer LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

Teilnahmestärke Bundesländer

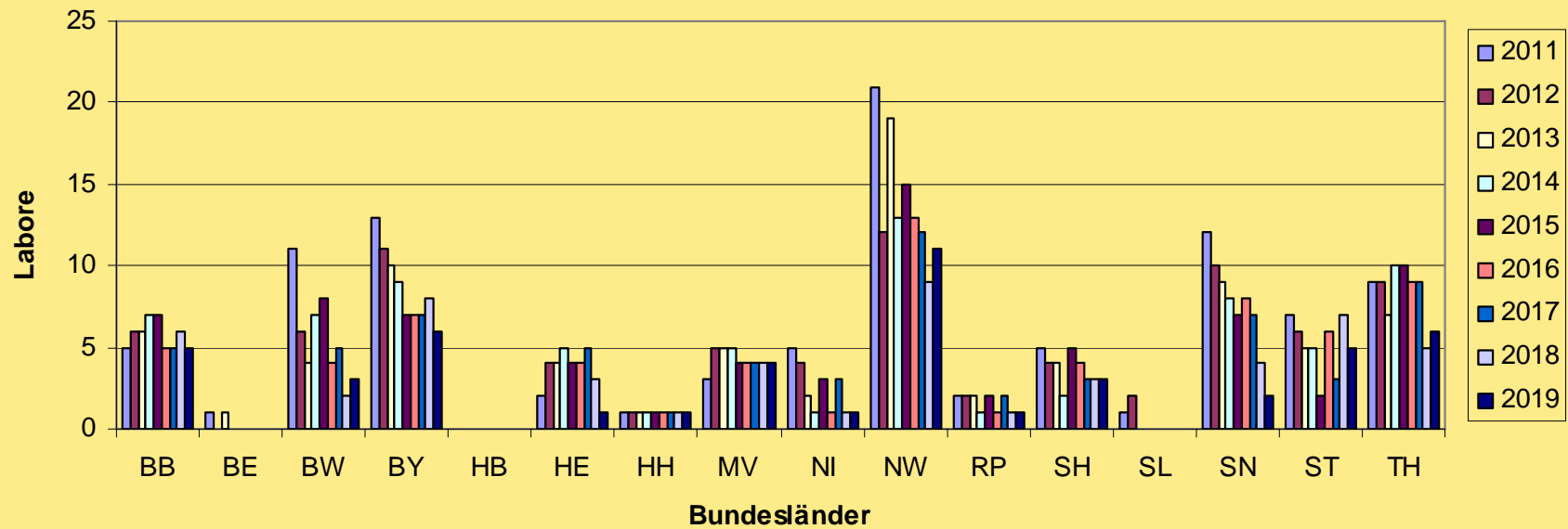


- |                       |                            |                    |
|-----------------------|----------------------------|--------------------|
| BB: Brandenburg       | HH: Hamburg                | SL: Saarland       |
| BE: Berlin            | MV: Mecklenburg-Vorpommern | SN: Sachsen        |
| BW: Baden-Württemberg | NI: Niedersachsen          | ST: Sachsen-Anhalt |
| BY: Bayern            | NW: Nordrhein-Westfalen    | TH: Thüringen      |
| HB: Bremen            | RP: Rheinland-Pfalz        |                    |
| HE: Hessen            | SH: Schleswig-Holstein     |                    |

# Teilnehmer LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

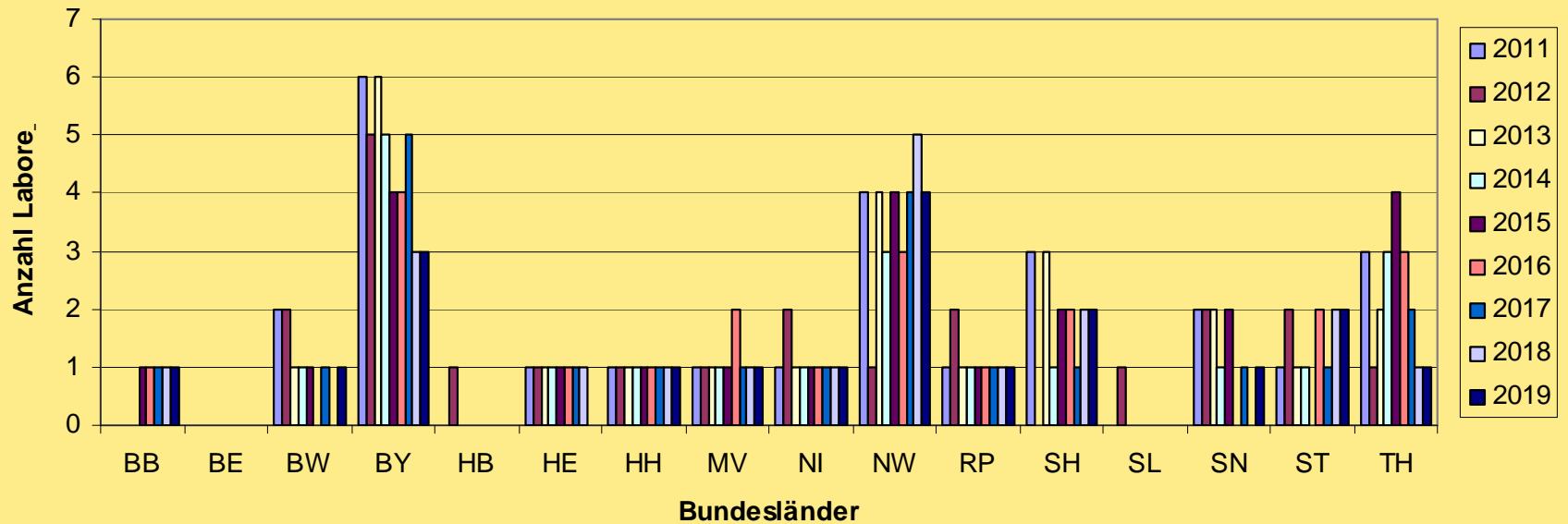
Teilnahmestärke Bundesländer  
 FMA 1.5 PCB



# Teilnehmer LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

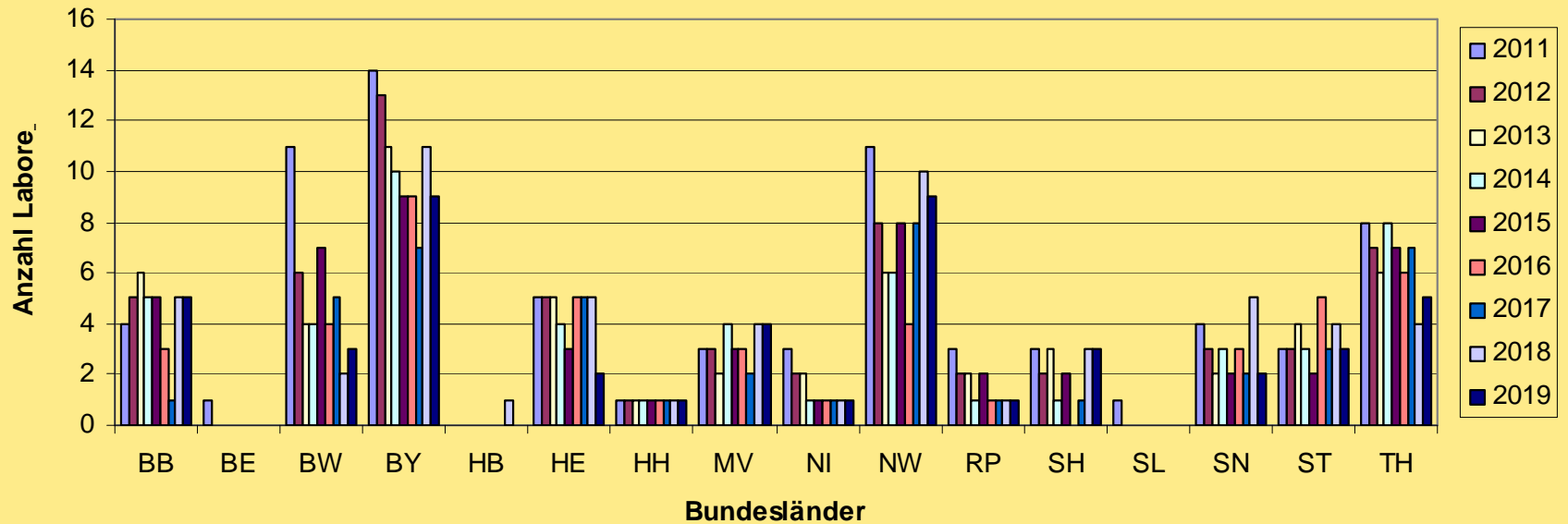
Teilnahmestärke Bundesländer  
 FMA 1.6 PCDD/PCDF (+ dIPCB)



# Teilnehmer LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

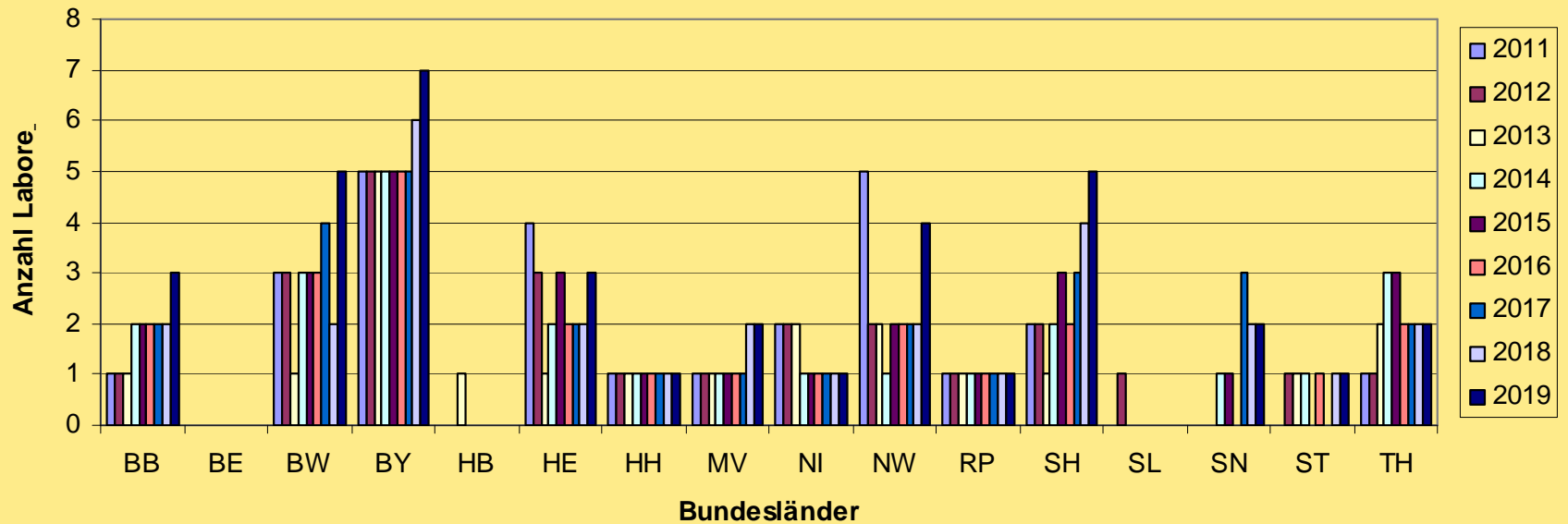
Teilnahmestärke Bundesländer  
FMA 1.7 B(a)P



# Teilnehmer LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

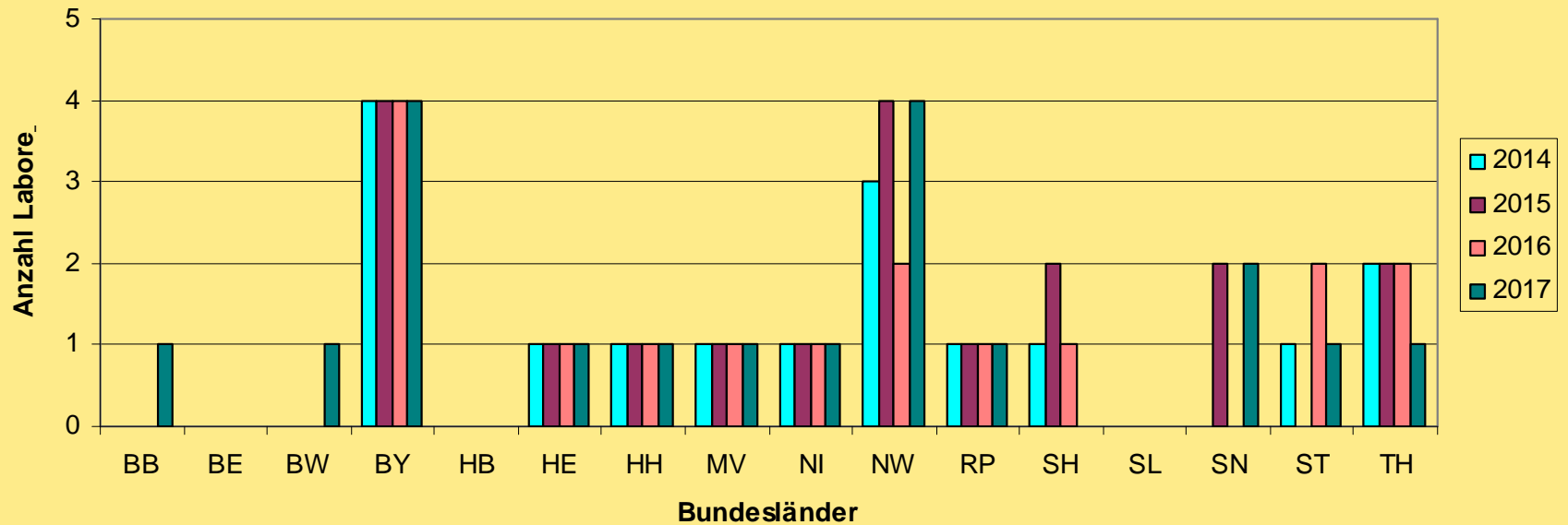
Teilnahmestärke Bundesländer  
 FMA 1.8 PFT



# Teilnehmer LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

Teilnahmestärke Bundesländer  
 dIPCB



# Parameterbewertung LÜRV-A Klärschlamm

## Teilbereich Organik

Die Bewertung des Ringversuchs erfolgte parametergruppenweise nach den Richtlinien des Fachmoduls Abfall/AQS Merkblatt A3. Demnach ist ein Ringversuch erfolgreich absolviert, wenn

- mindestens 80% der Mittelwerte aller Proben-Parameter-Kombinationen („Analysen“) erfolgreich analysiert sind

**und**

- mindestens 80% der zu untersuchenden Parameter erfolgreich analysiert sind. Ein Parameter ist erfolgreich analysiert, wenn mindestens 50% der Mittelwerte eines Parameters im Toleranzbereich liegen.



# Parameterbewertung LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

- FMA 1.5 (polychlorierte Biphenyle (PCB))

	Einheit	Grenzwert	FMA	Probe	Einbezogen ja/nein	
PCB_28	µg/kg	1	1.5	A	ja	12 Analysen 80%=9,6 10 müssen richtig sein 2 dürfen falsch sein
				C	ja	
PCB_52	µg/kg	1	1.5	A	ja	6 Parameter 80%=4,8 5 Parameter müssen richtig sein 1 darf falsch sein
				C	ja	
PCB_101	µg/kg	1	1.5	A	ja	
				C	ja	
PCB_138	µg/kg	1	1.5	A	ja	
				C	ja	
PCB_153	µg/kg	1	1.5	A	ja	
				C	ja	
PCB_180	µg/kg	1	1.5	A	ja	
				C	ja	

# Parameterauswertbarkeit LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

### • FMA 1.6 Dioxine/Furane (PCDD/PCDF) und dIPCB

	Einheit	Grenzwert	FMA	Probe	Einbezogen ja/nein	
F_83	ng/kg	1	1.6	A	ja	57 Analysen 80%=45,6 (ohne D48 KSB) 46 müssen richtig sein 11 dürfen falsch sein
				C	ja	
F_94	ng/kg	1	1.6	A	nein über 25% kleiner als	30 Parameter 80 % = 24 24 müssen richtig sein 6 dürfen falsch sein
				C	ja	
F_114	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
F_118	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
F_121	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
F_124	ng/kg	1	1.6	A	nein über 25% kleiner als	MW: 1,166
				C	ja, aber untere Toleranzg. 0,243	
F_130	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
F_131	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
F_134	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
F_135	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
D_48	ng/kg	1	1.6	A	nein über 25% kleiner als	
				C	nein über 25% kleiner als	
D_54	ng/kg	1	1.6	A	nein über 25% kleiner als	
				C	ja	
D_66	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
D_67	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
D_70	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
D_73	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
D_75	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
ITE	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_77	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_81	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_126	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_169	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_105	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_114	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_118	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_123	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_156	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_157	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_167	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_189	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	
PCB_TE	ng/kg	1	1.6	A	ja	
				C	ja	

DIN 38402-45 Juni 2014

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) –

Teil 45: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A45)

Seite 16

10.5 Auswertbarkeit von Ringversuchen

....muss sichergestellt werden, dass die statistischen Verfahren unter diesen Bedingungen noch zuverlässige Werte liefern.....diese Voraussetzung ist erfüllt....solange der relative Anteil von Teilnehmern mit Ergebnissen unter der Bestimmungsgrenze nicht über 25 % liegt.

# Parameterauswertbarkeit LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

- FMA 1.7 Benzo(a)pyren (B(a)P)

	Einheit	Grenzwert	FMA	Probe	Einbezogen ja/nein	
BAP	mg/kg	0,05	1.7	A	ja	Analyse KS A muß richtig sein.
				C	Nein, da untere Toleranzgrenze 0,016	

AQS – Merkblatt A-3 : Von einer Bewertung kann abgesehen werden, wenn die berechnete untere Toleranzgrenze unterhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze liegt.

- FMA 1.8 PFC, PFOA, PFOS (Polyfluorierte Tenside)

	Einheit	Grenzwert	FMA	Probe	Einbezogen ja/nein	
PFOA	mg/kg	0,01	1.8	A	nein über 25% kleiner als	4 Analysen 80%= 3,2 alle vier Analysen müssen richtig sein
				D	nein über 25% kleiner als	2 Parameter 80% = 1,6 beide Parameter müssen richtig sein
PFOS	mg/kg	0,01	1.8	A	ja	
				D	ja	
PFT	mg/kg	0,01	1.8	A	ja	
				D	ja	

# Probleme bei der Ergebnisabgabe

## Bestimmungsgrenzen/Tippfehler?

### 2.2.17 F134 – 1,2,3,4,7,8,9 – Hepta CDF [ng/kg TM]

#### KS A

Labor	Zu-Score	Messwert	Ausreißer
T011	1,9	1,85	
T016	-0,5	0,98	
T018	-0,4	1,0	
T041	0,1	1,17	
T042	0,4	1,29	
T054		<2	F
T055	-0,4	1,00	
T056	-0,2	1,07	
T057	-0,2	1,063	
T058	0,2	1,18	
T059	0,8	1,43	
T060	-0,4	1,01	
T061	1,6	1,75	
T062	4,8	2,96	> Zu
T063	-1,1	0,791	
T067	-2,5	<0,8	< Zu
T070	-0,6	0,93	

#### KS C

Labor	Zu-Score	Messwert	Ausreißer
T011	-0,4	5,35	
T016	-0,6	5,1	
T018	0,3	6,5	
T041	0,1	6,19	
T042	0,9	7,61	
T054	0,8	7,57	
T055	0,4	6,62	
T056	-0,9	4,55	
T057	0,4	6,675	
T058	1,1	8,04	
T059	-0,3	5,46	
T060	0,4	6,79	
T061	-1,8	3,36	
T062	0,1	6,19	
T063	-0,2	5,66	
T067	-2,7	1,91	< Zu
T070	-0,2	5,65	

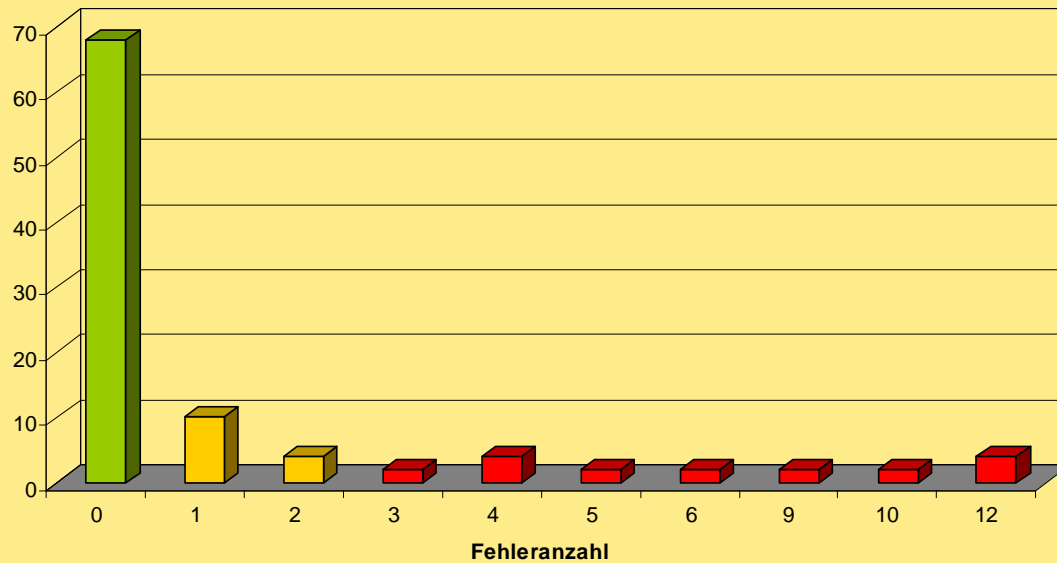
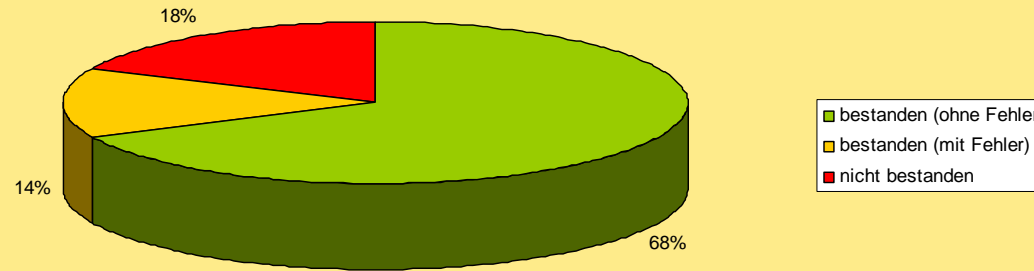
# Erfolgsquote LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

### FMA 1.5 PCB

82 % bestanden

18 % nicht bestanden



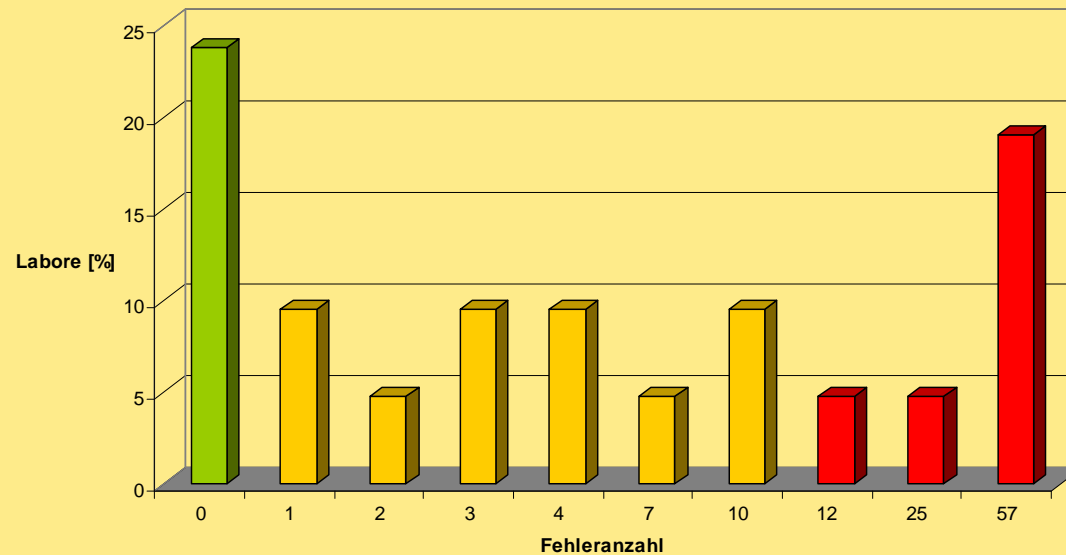
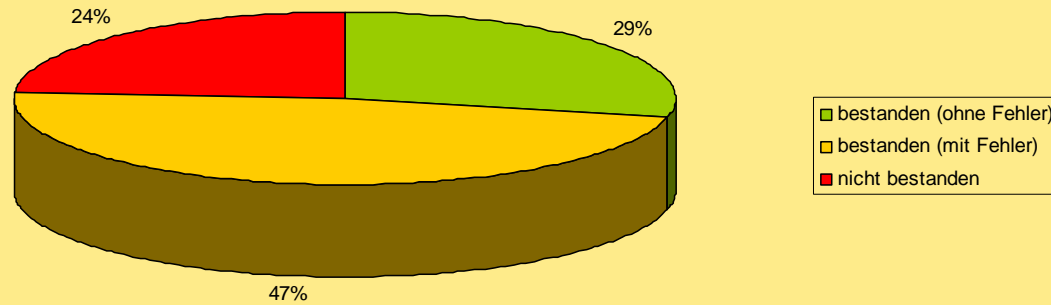
# Erfolgsquote LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

### FMA 1.6 PCDD/PCDF u. dIPCB

76 % bestanden

24 % nicht bestanden



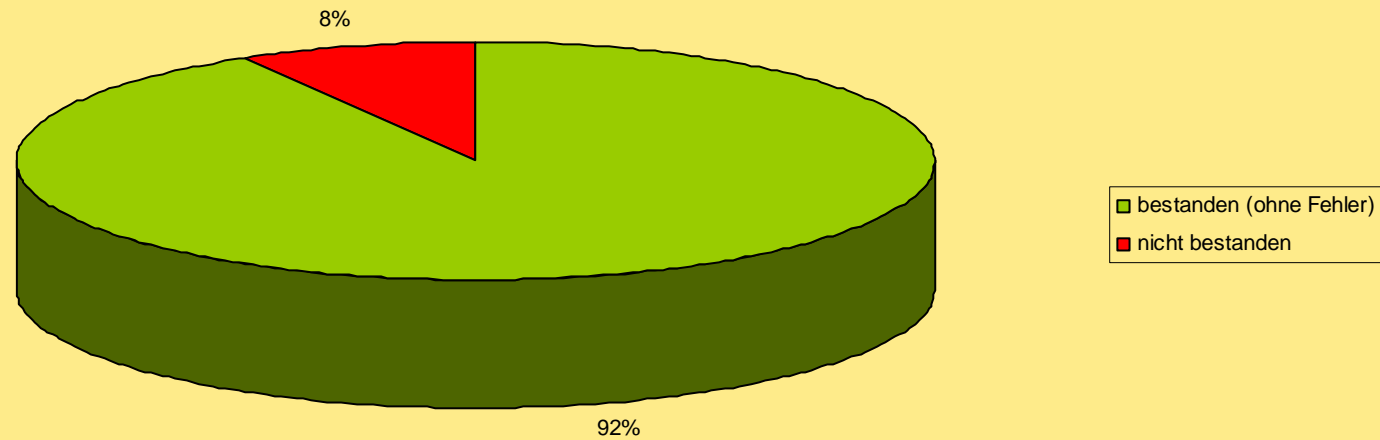
# Erfolgsquote LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

### FMA 1.7 Benzo(a)pyren (B(a)P)

92 % bestanden

8 % nicht bestanden



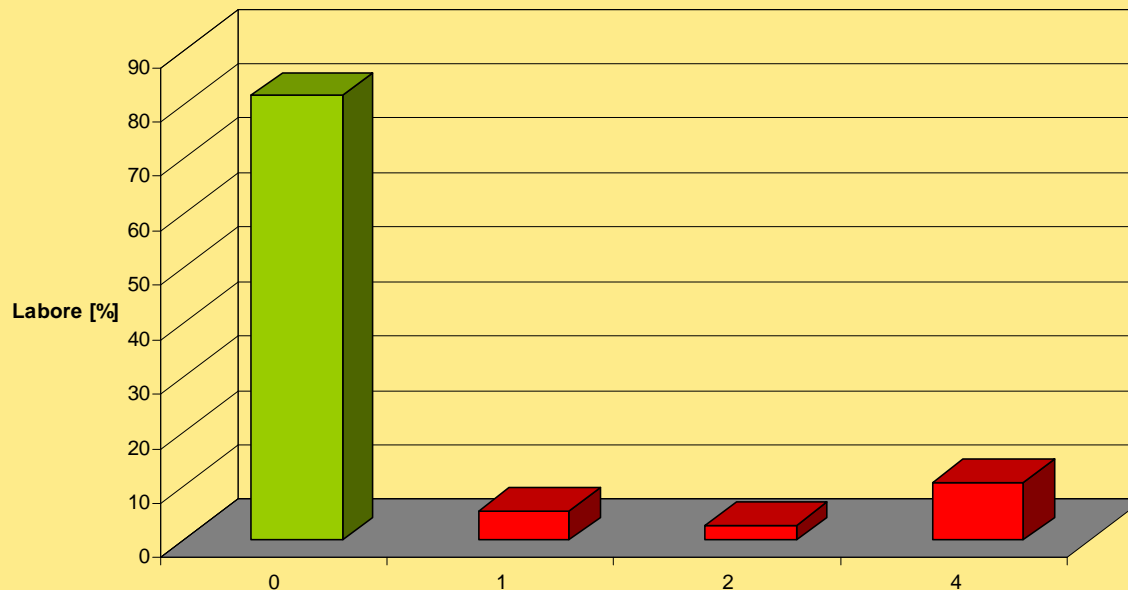
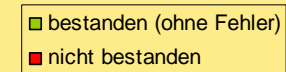
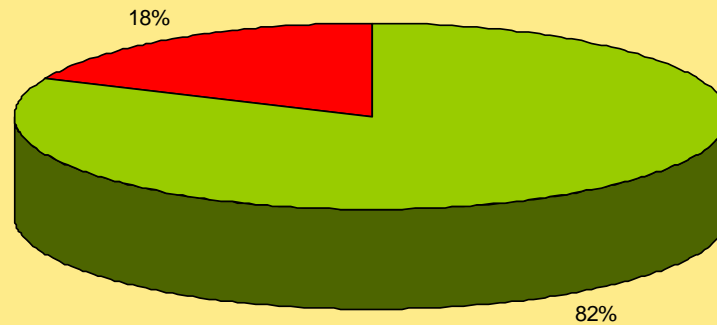
# Erfolgsquote LÜRV-A Klärschlamm 2019

## Teilbereich Organik

### FMA 1.8 PFC, PFOA, PFOS

82 % bestanden

18 % nicht bestanden

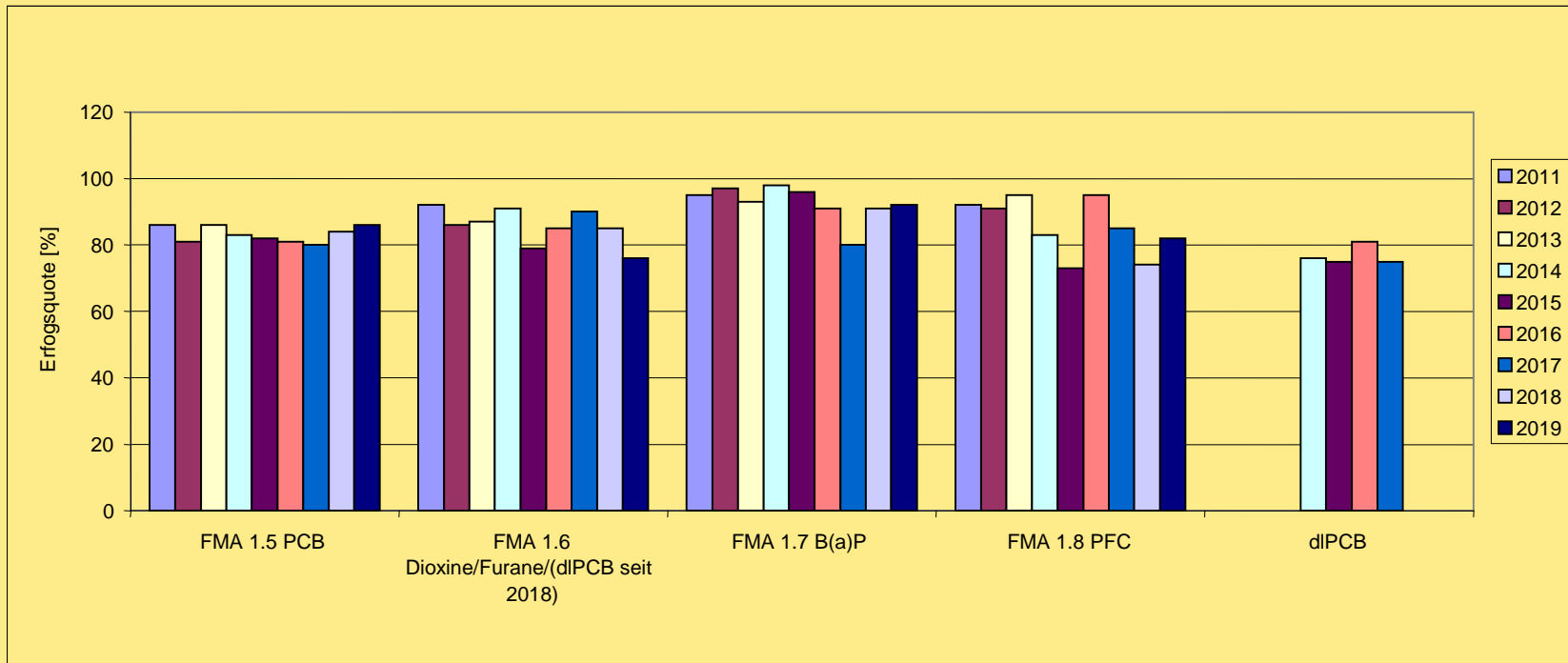




# Erfolgsquote LÜRV-A Klärschlamm

## Teilbereich Organik

### Entwicklung



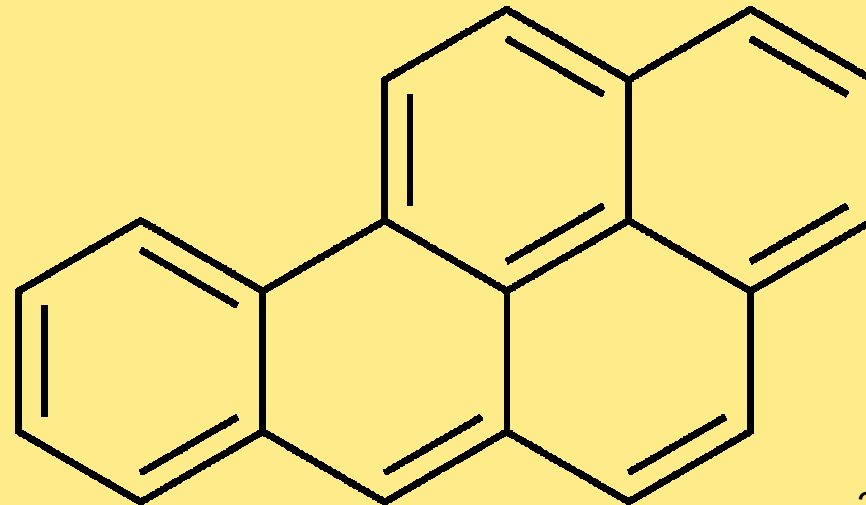
# Benzo(a)pyren

Zugelassene Methoden im FMA (2018)

**DIN EN 15527 (09.08) (Methode 1)**

**DIN 38414-23 (02.02) (Methode 2)**

**DIN CEN/TS 16181; DIN SPEC 91243 (12.13) (Methode 3)**

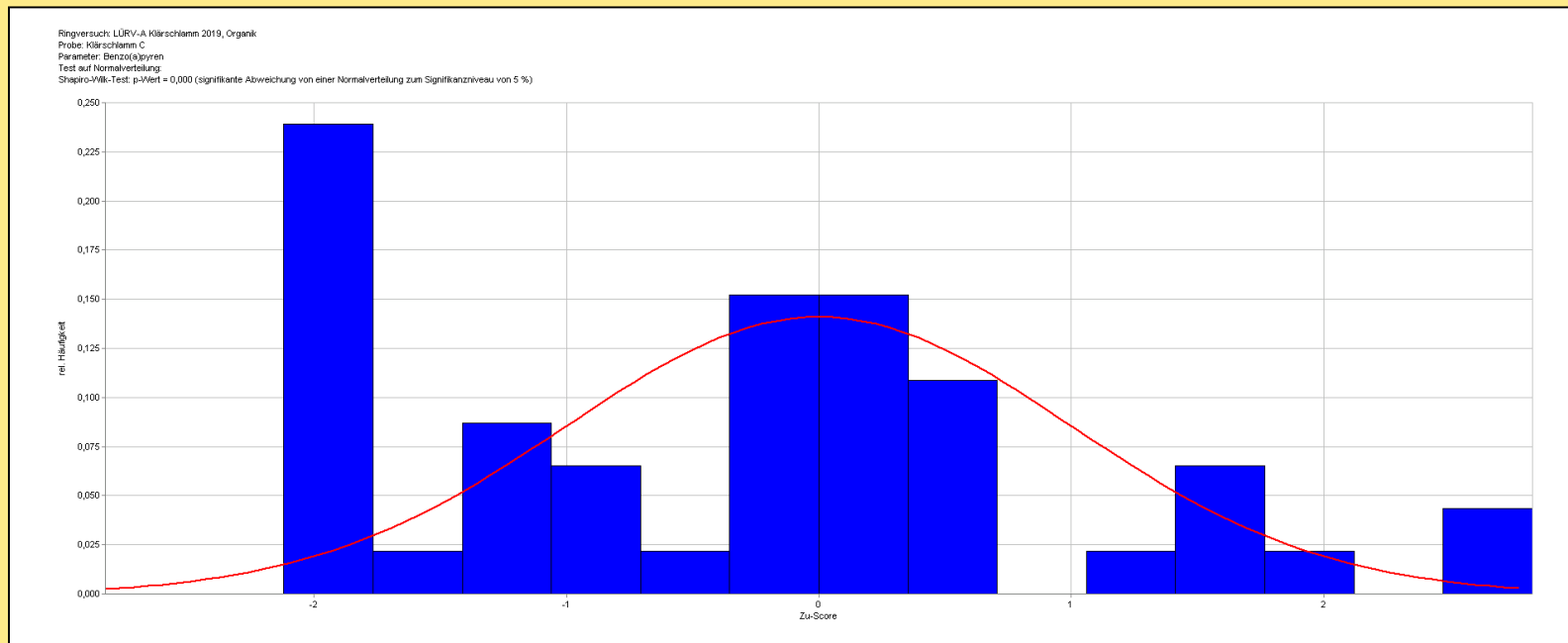


# Benzo(a)pyren

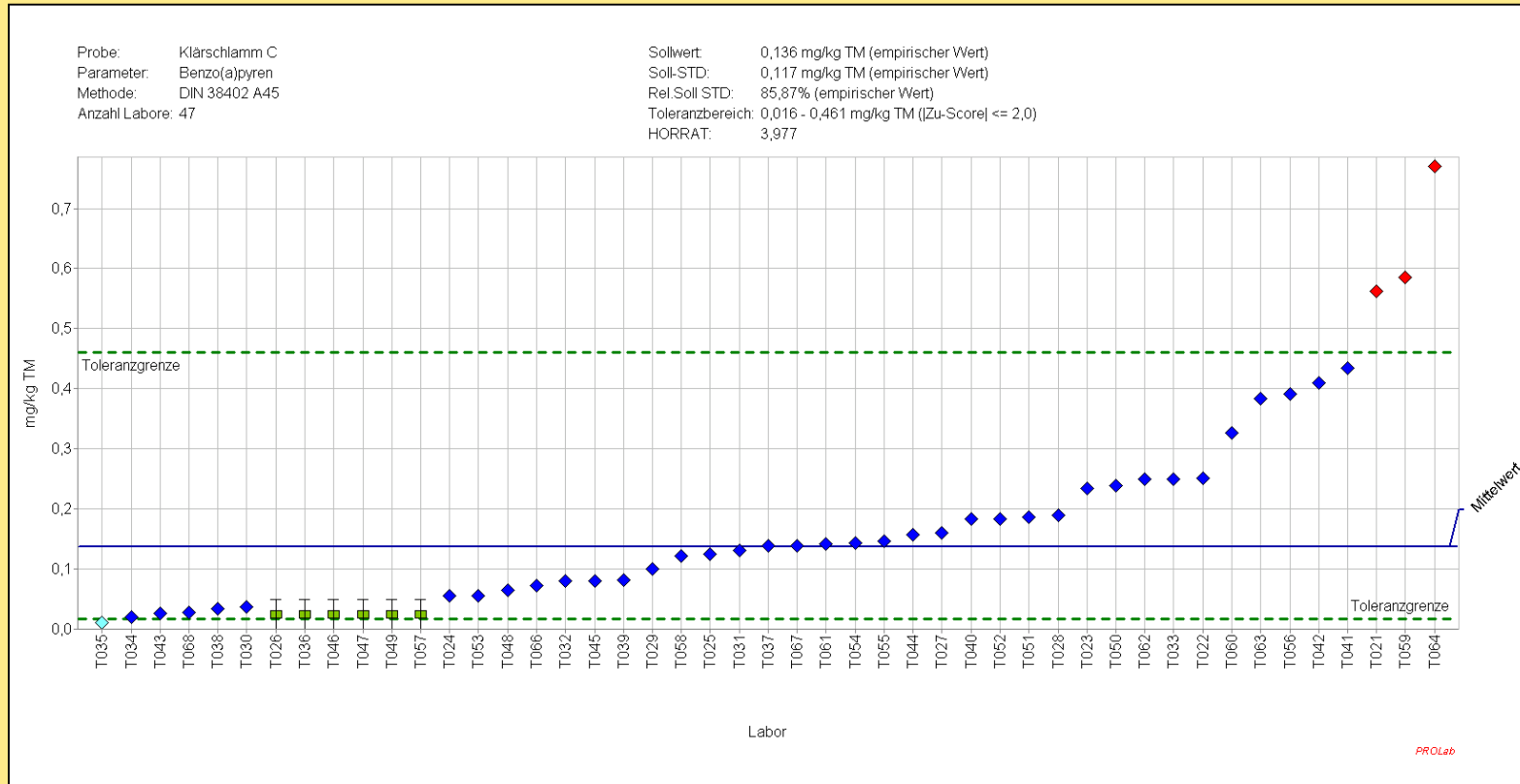
		Benzo(a)pyren
		rel. Standardabweichung [%]
2014	KS C	35,52
	KS D	33,4
2015	KS A	56,6
	KS C	46,29
2016	KS B	34,81
	KS C	38,31
2017	KS B	31,43
	KS C	41,5
2018	KS D	31,22
	KS F	43,8
2019	KS A	28,78
	KS C	85,87

# Benzo(a)pyren LÜRV-A 2019

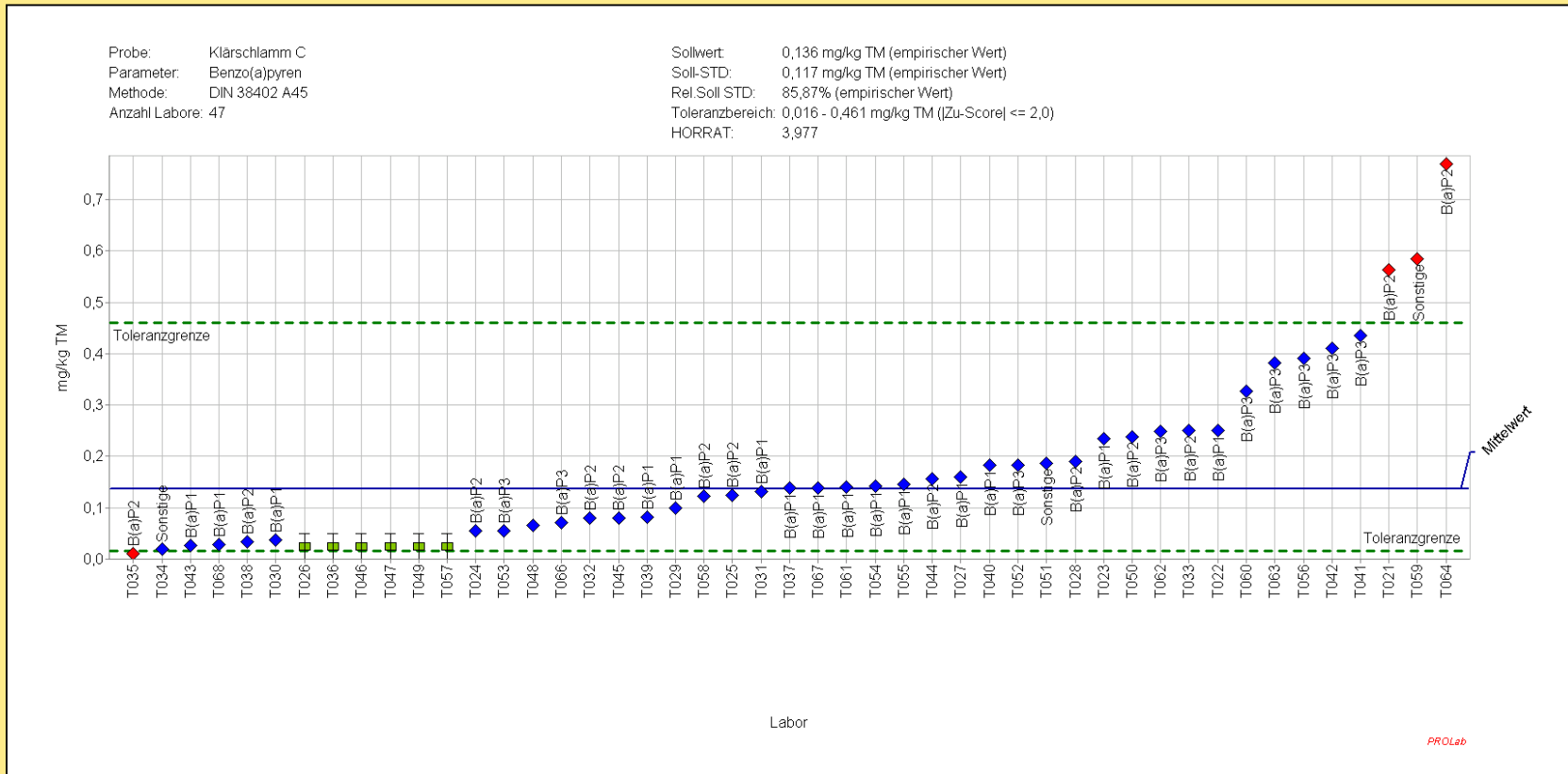
Keine Normalverteilung der Ergebnisse



# Benzo(a)pyren LÜRV-A 2019



# Benzo(a)pyren LÜRV-A 2019



Probleme könnten sein: Rußpartikel, Asche, Reifenabrieb, Kohle

## Benzo(a)pyren LÜRV-A 2019

Labor	Zu-Score	Analysemethode	Messwert:	Ausreißer
T026	-1,9	DIN 38414-23 (02.02)	<0,05	E
T036	-1,9	DIN EN 15527 (09.08)	<0,05	E
T046	-1,9	DIN 38414-23 (02.02)	<0,05	E
T047	-1,9	DIN 38414-23 (02.02)	<0,05	E
T049	-1,9	DIN 38414-23 (02.02)	<0,05	E
T057	-1,9	DIN 38414-23 (02.02)	<0,05	E
T035	-2,1	DIN 38414-23 (02.02)	0,0107	E
T034	-2	Sonstige	0,020	
T043	-1,9	DIN EN 15527 (09.08)	0,0260	
T068	-1,8	DIN EN 15527 (09.08)	0,0282	
T038	-1,8	DIN 38414-23 (02.02)	0,0334	
T030	-1,7	DIN EN 15527 (09.08)	0,0374	
T024	-1,4	DIN 38414-23 (02.02)	0,0550	
T053	-1,4	DIN CEN/TS 16181; DIN SPEC 91243 (12.13)	0,055	
T048	-1,2		0,065	
T066	-1,1	DIN CEN/TS 16181; DIN SPEC 91243 (12.13)	0,0717	
T032	-1	DIN 38414-23 (02.02)	0,08	
T045	-1	DIN 38414-23 (02.02)	0,0806	
T039	-0,9	DIN EN 15527 (09.08)	0,081	
T029	-0,6	DIN EN 15527 (09.08)	0,10	
T058	-0,2	DIN 38414-23 (02.02)	0,122	
T025	-0,2	DIN 38414-23 (02.02)	0,125	
T031	-0,1	DIN EN 15527 (09.08)	0,131	
T037	0	DIN EN 15527 (09.08)	0,138	
T067	0	DIN EN 15527 (09.08)	0,139	
T061	0	DIN EN 15527 (09.08)	0,141	
T054	0	DIN EN 15527 (09.08)	0,143	
T055	0,1	DIN EN 15527 (09.08)	0,146	
T044	0,1	DIN 38414-23 (02.02)	0,157	
T027	0,1	DIN EN 15527 (09.08)	0,160	
T040	0,3	DIN EN 15527 (09.08)	0,183	
T052	0,3	DIN CEN/TS 16181; DIN SPEC 91243 (12.13)	0,183	
T051	0,3	Sonstige	0,186	
T028	0,3	DIN 38414-23 (02.02)	0,190	
T023	0,6	DIN EN 15527 (09.08)	0,234	
T050	0,6	DIN 38414-23 (02.02)	0,239	
T062	0,7	DIN CEN/TS 16181; DIN SPEC 91243 (12.13)	0,249	
T033	0,7	DIN 38414-23 (02.02)	0,250	
T022	0,7	DIN EN 15527 (09.08)	0,251	
T060	1,2	DIN CEN/TS 16181; DIN SPEC 91243 (12.13)	0,327	
T063	1,6	DIN CEN/TS 16181; DIN SPEC 91243 (12.13)	0,383	
T056	1,6	DIN CEN/TS 16181; DIN SPEC 91243 (12.13)	0,391	
T042	1,7	DIN CEN/TS 16181; DIN SPEC 91243 (12.13)	0,410	
T041	1,9	DIN CEN/TS 16181; DIN SPEC 91243 (12.13)	0,435	
T021	2,7	DIN 38414-23 (02.02)	0,563	E
T059	2,8	Sonstige	0,585	E
T064	4	DIN 38414-23 (02.02)	0,770	E

# Benzo(a)pyren

Zugelassene Methoden im FMA (2018)

**DIN EN 15527 (09.08)**

**DIN 38414-23 (02.02)**

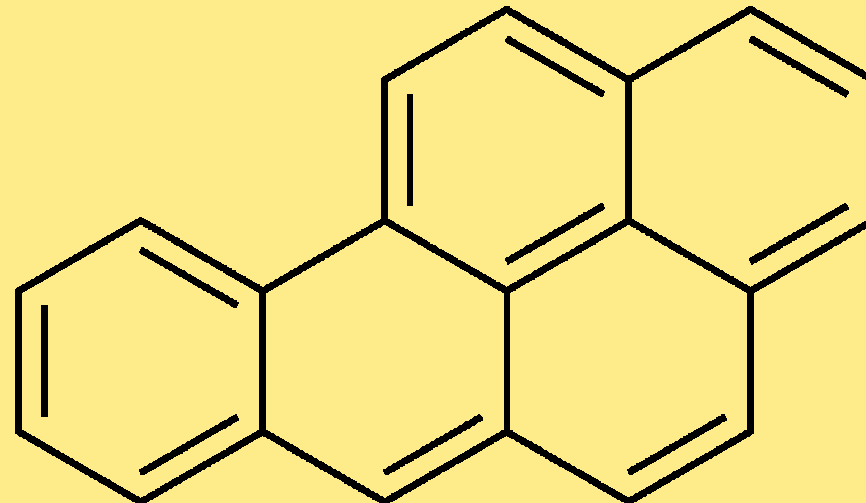
**DIN CEN/TS 16181; DIN SPEC  
91243 (12.13)**

In jeder Methode sind mehrere Extraktionsmethoden und unterschiedliche Lösungsmittel erlaubt.



# Benzo(a)pyren

- Weitere Abfrage der Teilnehmer nach Extraktionsmethode, Lösemittel und Analysemethode
- Zu Beachten bei der Auswahl der Klärschlämme im Ringversuch

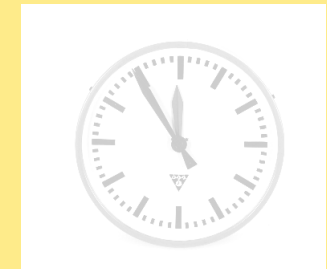




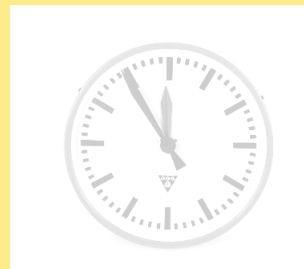
**Anmeldeschluß LÜRV-A Klärschlamm 2020  
Teilbereich Organik ist am 31.03.2020**

**Ausschreibungstext zum LÜRV-A auf der  
Homepage der LUFA Speyer:**

**[www.lufa-speyer.de](http://www.lufa-speyer.de) / Dienstleistungen / Ringversuche**



**Anmeldung über das LTZ Augustenberg  
Service, Arbeitshilfen für Labore**



# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Dr. Anja Mannuß

Tel. 06232/136-291

[mannuss@lufa-speyer.de](mailto:mannuss@lufa-speyer.de)

Dr. Dieter Martens

Tel. 06232/136-155

[martens@lufa-speyer.de](mailto:martens@lufa-speyer.de)