

LÜRV-A Klärschlamm 2024: Zusammenfassung

Berichtersteller:
Heidi Müller, Niculina Peica (Lfl Freising)
Anja Mannuß (LUFA Speyer)

Der **Länderübergreifende Ringversuch Klärschlamm nach Fachmodul Abfall** (LÜRV-A Klärschlamm 2024) fand auf Basis der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 27.09.2017 statt. Im Mai 2023 wurde das Fachmodul Abfall neu aufgelegt. Im Ringversuch 2024 wurden die Verfahren aus dem FMA 2018 und FMA 2023 angeboten. Die Teilnehmer sollten ihre jeweilig notifizierten Verfahren anwenden.

1 Zeitplan

Tabelle 1: Zeitplan LÜRV-A Klärschlamm 2024

Termine	Thema
17.10.2023	Treffen der Ringversuchsveranstalter und Notifizierungsstellen
31.01.2024	Ausschreibung und Ankündigung des LÜRV-A 2024 in allen Bundesländern über die Notifizierungsstellen mit direkten Anschreiben, im Staatsanzeiger oder im Internet
22.03.2024	Ende der Anmeldefrist
ab 23.04.2024	Versendung der Klärschlammproben mit Festsetzung des Termins für die Rücksendung der Analyseergebnisse
30.04.2024	Einsendeschluss für die Ergebnisübermittlung des Parameters Ammonium-Stickstoff
04.06.2024	Einsendeschluss für Ergebnisübermittlung aller Parameter
08./09.2024	Mitteilung des Teilnahmeerfolgs und Ergebnisberichts an die Teilnehmer und Notifizierungsstellen

2 Veranstalter und Parametergruppen

Der Ringversuch fand getrennt nach den Teilbereichen Anorganik und Organik statt. Die Teilnehmer im Bereich Anorganik wurden von der **Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL)**, Freising betreut. Der Ausrichter für den Bereich Organik war die **Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt** in Speyer.

Jeder Ringversuchsveranstalter hat für seinen Teilnehmer- bzw. Parametergruppenbereich, den Ringversuch hinsichtlich Generierung, Homogenitätstest und Versand der Ringversuchsproben bis hin zur separaten Auswertung der Ergebnisse und Erstellung eines separaten Ringversuchsberichts, eigenständig durchgeführt.

2.1 Teilbereich: Klärschlamm Anorganik

Tabelle 2: Übersicht Parameter Anorganik

Zuständig: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Freising	
FMA 1.2 Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kupfer, Nickel, Thallium, Quecksilber, Zink Chrom (VI) fakultativ	As, Pb, Cd, Cr, Fe, Cu, Ni, Tl, Hg, Zn Cr (VI)
FMA 1.3 Adsorbierte organisch gebundene Halogene	AOX
FMA 1.4 Trockenrückstand, organische Substanz, pH-Wert, basisch wirksame Stoffe, Gesamt-Stickstoff, Ammonium-Stickstoff, Phosphor	TS, Org. Subs., pH, BWS, Ges-N, NH ₄ -N, P

2.2. Teilbereich: Klärschlamm Organik

Tabelle 3: Übersicht Parameter Organik

Zuständig: Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt, Speyer	
FMA 1.5 Polychlorierte Biphenyle	PCB
FMA 1.6 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane sowie dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dl-PCB)	PCDD, PCDF und dl-PCB
FMA 1.7 Benzo(a)pyren	B(a)P
FMA 1.8 Polyfluorierte Verbindungen mit den Einzelsubstanzen Perfluorooctansäure und Perfluorooctansulfonsäure	PFC (PFOA+PFOS)

3 Klärschlamm-Anorganik

Im Bereich Klärschlamm-Anorganik wurden alle 83 Teilnehmer von der Lfl Freising betreut.

3.1 Teilnehmer und Erfolgsquoten im Überblick

Wie sich die Erfolgsquoten seit Beginn des LÜRV-A 2011 entwickelt haben, zeigt folgende Tabelle:

Tabelle 4: Prozentualer Anteil erfolgreicher Teilnahmen im Bereich Klärschlamm Anorganik

Jahr	Labore insgesamt	FMA 1.2	FMA 1.3	FMA 1.4
2011	156	84%	96%	80%
2012	145	83%	94%	82%
2013	145	84%	93%	83%
2014	130	85%	94%	86%
2015	132	87%	89%	83%
2016	118	89%	87%	84%
2017	118	82%	86%	80%
2018*	105	82%	85%	84%
2019*	93	86%	76%	81%
2020*	92	85%	84%	73%
2021*	89	88%	83%	75%
2022*	80	89%	85%	80%
2023*	86	86%	91%	79%
2024*	83	90%	86%	74%

* Nach Revision der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 27.09.2017 und Änderung des Fachmoduls Abfalls (FMA).

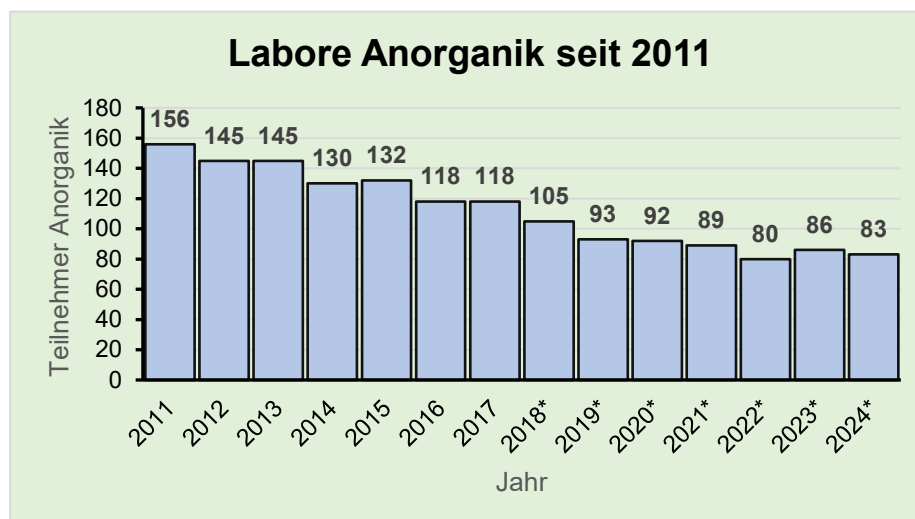


Abbildung 1: Teilnehmer Anorganik seit 2011

Im Jahr 2024 lag die Teilnehmerzahl bei 83 Teilnehmern.

Von der Gesamtheit der teilnehmenden Labore haben im Ringversuch LÜRV-A Klärschlamm 90% (FMA 1.2), 86% (FMA 1.3) und 74% (FMA 1.4) den Ringversuch erfolgreich abgeschlossen.

3.2 FMA 1.2

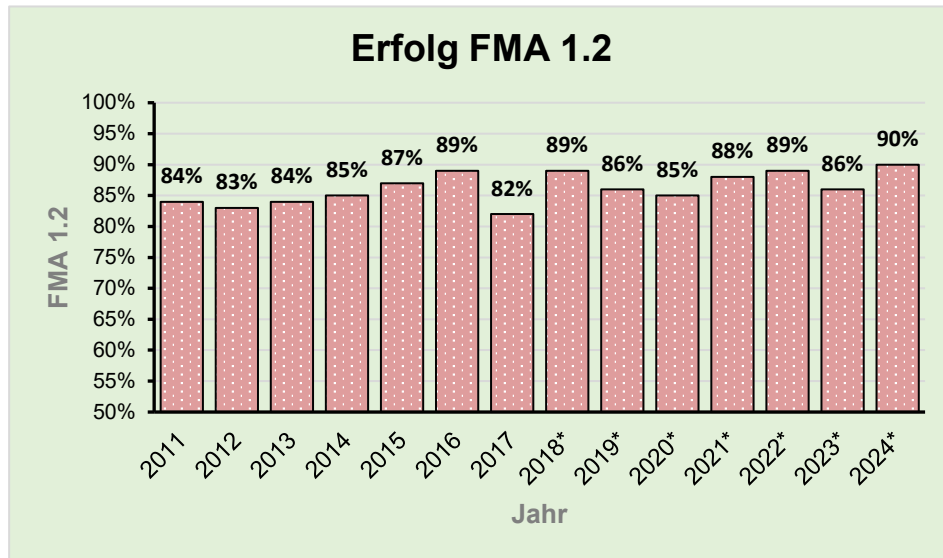


Abbildung 2: Erfolg FMA 1.2 seit 2011

In der Parametergruppe FMA 1.2 werden im Ringversuch die Parameter Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kupfer, Nickel, Thallium, Quecksilber und Zink abgefragt. Messverfahren sind Methoden der Instrumentellen Analytik z. B.: ICP-MS, ICP-OES oder AAS.

Die Erfolgsquoten der Parametergruppe FMA 1.2 lagen über die Jahre stabil hoch bei über 80%. In diesem Jahr ist mit 90% die bisher höchste Erfolgsquote erreicht worden.

Erfolgreich in dieser Gruppe kann nur ein Teilnehmer sein, der folgende Kriterien einhält:

FMA 1.2 (Schwermetalle):

Parameter: 10 Parameter > davon 80%: 8,0 → 2 Fehler toleriert

Analysen: 20 Analysen > davon 80%: 16,0 → 4 Fehler toleriert

3.3 FMA 1.3

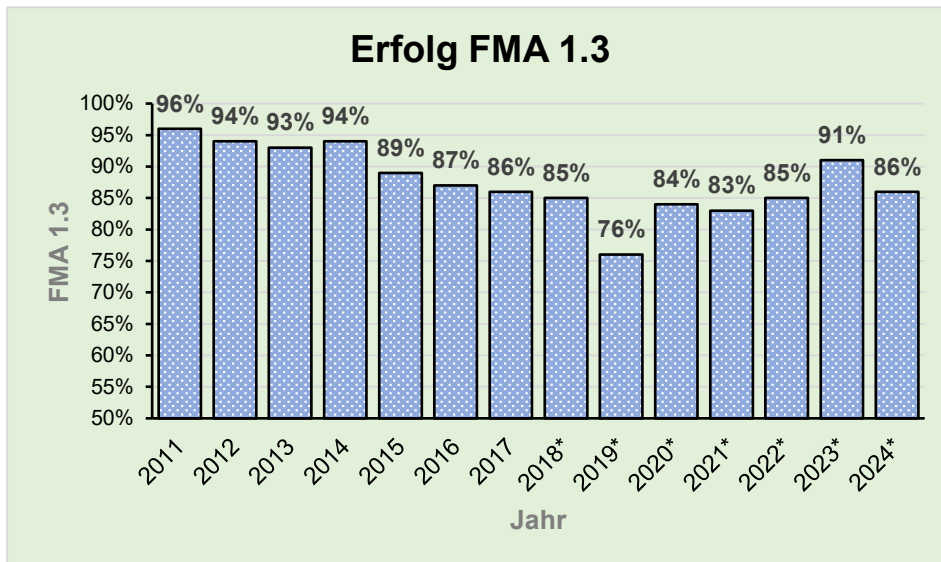


Abbildung 3: Erfolg FMA 1.3 seit 2011

* Nach Revision der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 27.09.2017 und Änderung des Fachmoduls Abfalls (FMA).

In der Parametergruppe FMA 1.3 wird im Ringversuch nur der Parameter AOX (Adsorbierte organisch gebundene Halogene) abgefragt.

Erfolgreich in dieser Gruppe kann nur ein Teilnehmer sein, der folgende Kriterien einhält:

FMA 1.3 (AOX):

Parameter: 1 Parameter > davon 80%: 0,8 → 0 Fehler toleriert

Analysen: 2 Analysen > davon 80%: 1,6 → 0 Fehler toleriert

Seit dem Jahr 2015 wird die DIN 38402 A 45 konsequent umgesetzt, es gilt die Null-Fehler-Toleranz.

Einmaliger Einbruch der Erfolgsquote im Jahr 2019. In diesem Jahr haben 86% der Teilnehmer erfolgreich abgeschlossen.

3.4 FMA 1.4

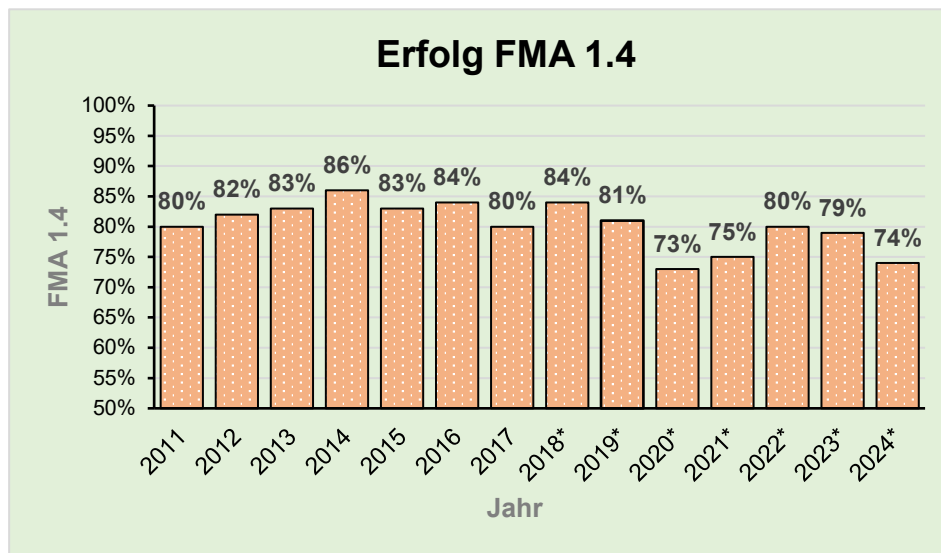


Abbildung 4: Erfolg FMA 1.4 seit 2011

* Nach Revision der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 27.09.2017 und Änderung des Fachmoduls Abfalls (FMA).

In der Parametergruppe FMA 1.4 werden im Ringversuch die Parameter Trockenrückstand, organische Substanz, pH-Wert, basisch wirksame Stoffe, Gesamt-Stickstoff, Ammonium-Stickstoff und Phosphor abgefragt.

Erfolgreich in dieser Gruppe kann nur ein Teilnehmer sein, der folgende Kriterien einhält:

FMA 1.4 (Nährstoffe und physikalische Parameter):

Parameter: 7 Parameter > davon 80%: 5,6 → 1 Fehler toleriert

Analysen: 14 Analysen > davon 80%: 11,2 → 2 Fehler toleriert

Bezüglich der Erfolgsquoten, ist für die Parametergruppe FMA 1.4 (Nährstoffe und physikalische Parameter) zu berücksichtigen, dass hier immer die größten Lücken in der Ergebnisabgabe zu verzeichnen sind. Da nicht abgegebene Werte als Fehler in der Ringversuchsauswertung anzusehen sind, hat dies auch einen direkten Einfluss auf die Gesamtbewertung und damit auf die Erfolgsquoten.

Im Jahr 2024 (72 Teilnehmer - 7 Parameter - 2 Proben) war ein Eingang von 1008 Werten zu erwarten. 76 Werte wurden in dieser Gruppe nicht eingereicht, dies entspricht 7,5% der Werte. Im vergangenen Jahr lag der Wert bei 6% nicht abgegebener Werte in dieser Gruppe.

3.5 Kreisdiagramme

Folgende Diagramme zeigen die Erfolgsquoten nach Parametergruppen für den Teilbereich Klärschlamm-Anorganik:

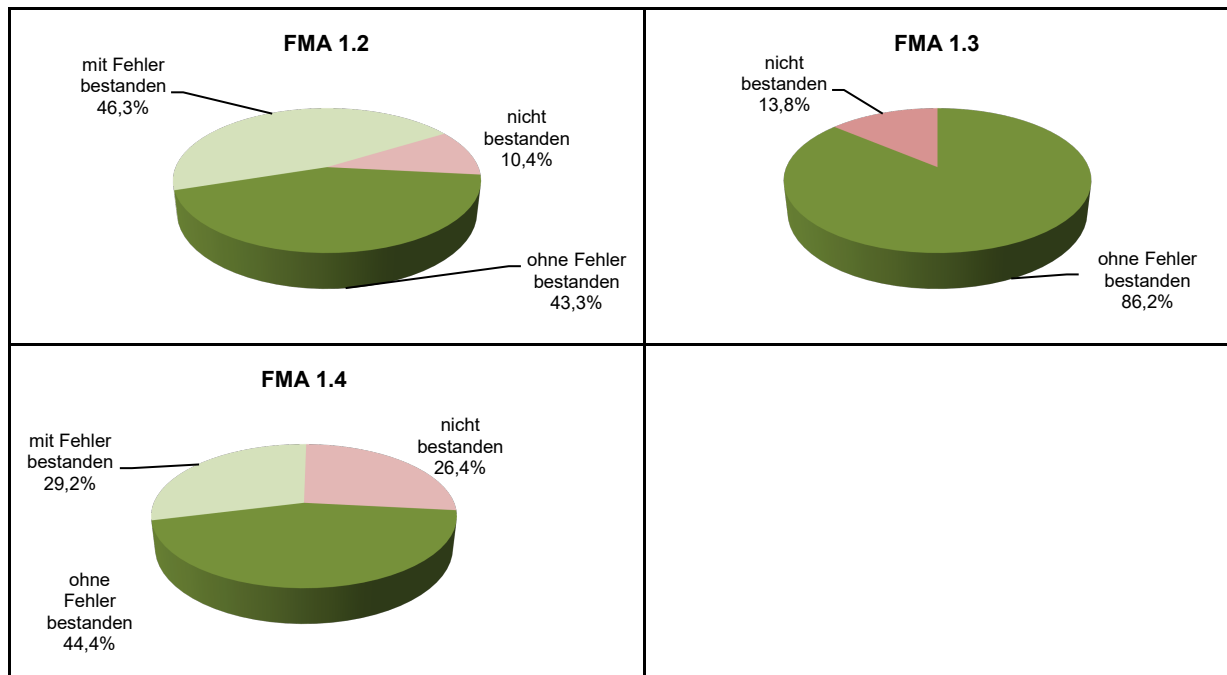


Abbildung 6: Erfolg FMA 1.2, 1.3 und 1.4 Jahr 2024

3.6 Neue Analysemethoden FMA 05/2023

Tabelle 5: Nutzung der neuen Analysemethoden aus FMA Mai 2023 (LÜR-A Klärschlamm Anorganik)

Parameter	Analysemethode	Teilnehmer	Teilnahme an neuen Analysemethoden
Königswasseraufschluss	DIN EN ISO 54321:2021-04	72	4
AOX	DIN EN 16166:2022-04	65	3
org.Subs.	DIN EN 15169:2007-05	72	0
org.Subs.	DIN EN 15935:2021-10	72	56
pH-Wert	DIN EN ISO 10390:2022-08	72	7
Ammonium-N	DIN ISO 14255:1998-11	72	0
Ammonium-N	DIN EN ISO 11732:2005-05	72	2
Ammonium-N	DIN EN 14671:2006-09	72	1
Gesamt-N	DIN EN 13654- 1:2002-01	72	0

3.7 Chrom(VI)

Im Ringversuch LÜRV-A Klärschlamm 2024 wurde die Bestimmung des Parameters Chrom(VI) fakultativ angeboten.

Da in den vergangenen Jahren eine Auswertung nicht möglich war, die Werte lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze, wurde in diesem Jahr bei der Probe KS1-FS/2024 eine Dotierung mit Chrom(VI) in Form von Cr_2O_3 vorgenommen.

Im Anschluss an den Homogenisierungsvorgang fand im hauseigenen Labor ein qualitativer Test auf Chrom(VI) statt, es war jedoch kein Chrom(VI) nachzuweisen. Die dotierte Menge entsprach ca. 5 mg/kg/TM Chrom(VI). Der Grenzwert für Chrom(VI) liegt bei 2 mg/kg/TM Chrom(VI). Es ist zu vermuten, dass das dotierte Chrom(VI) während der Homogenisierung zu Chrom(III) reduziert wurde.

Daher konnte auch in diesem Jahr keine Bewertung durchgeführt werden. Mehr als 25% der Teilnehmer mit Ergebnissen, lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze (DIN 38402-45:2014-06).

4 Klärschlamm-Organik

Im Bereich Klärschlamm-Organik wurden alle 49 Teilnehmer von der LUFA Speyer betreut.

Auch in diesem Jahr konnten nicht alle Proben-Parameter-Kombinationen bewertet werden. Dies lag bspw. daran, dass die Bewertung eines Parameters nur dann erfolgt, wenn mindestens 75% der abgegebenen Werte quantifizierbar sind (DIN38402-45).

Einzelheiten hierzu sind dem Ergebnisbericht LÜRV-A Organik 2024 zu entnehmen.

4.1 Teilnehmer und Erfolgsquoten

Folgende Tabelle zeigt die Erfolgsquoten seit 2011:

Tabelle 5: Prozentualer Anteil erfolgreicher Teilnahmen im Bereich Klärschlamm Organik

Jahr	Labore insgesamt	FMA 1.5 PCB	FMA 1.6 PCDD, PCDF	B(a)P	PFC	dl-PCB
2011	121	86%	92%	95%	92%	-
2012	96	81%	86%	97%	91%	-
2013	96	87%	87%	93%	95%	-
2014	87	83%	91%	98%	83%	76%
2015	84	84%	79%	83%	73%	75%
2016	82	81%	77%	91%	87%	67%
2017	77	77%	90%	78%	85%	75%
Jahr	Labore insgesamt	FMA 1.5 PCB	FMA 1.6 PCDD, PCDF und dl-PCB	FMA 1.7 B(a)P	FMA 1.8 PFC	
2018*	71	84%	85%	91%	72%	
2019*	70	82%	76%	92%	82%	
2020*	59	89%	92%	87%	92%	
2021*	56	79%	78%	84%	83%	
2022*	57	81%	100%	84%	nicht bewertet	
2023*	58	89%	81%	90%	83%	
2024*	49	77%	78%	92%	87%	

* Nach Revision der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 27.09.2017 und Änderung des Fachmoduls Abfalls (FMA).

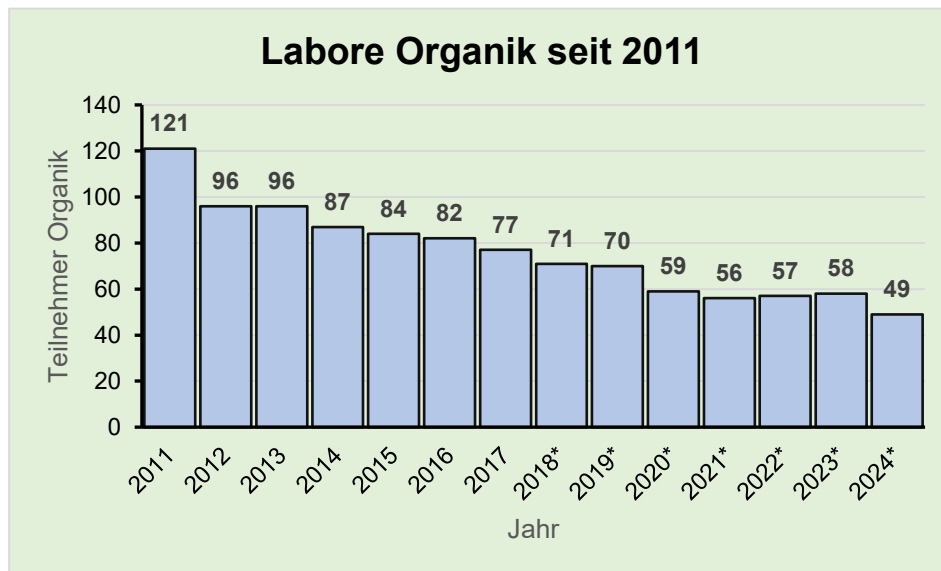


Abbildung 7: Teilnehmer Organik seit 2011

* Nach Revision der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 27.09.2017 und Änderung des Fachmoduls Abfalls (FMA).

Mit 49 Teilnehmern 2024 hat sich die Teilnehmerzahl im Vergleich zu den Vorjahren erneut reduziert.

4.2 FMA 1.5

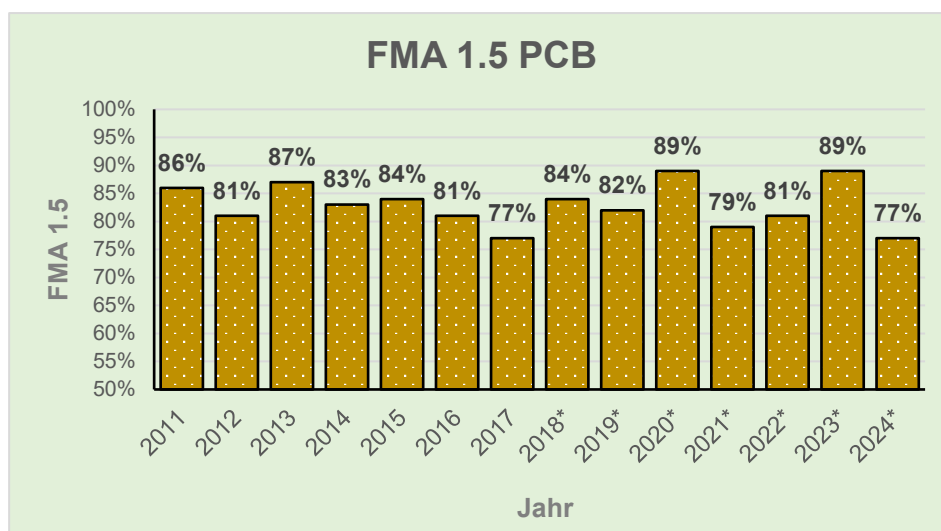


Abbildung 8: Erfolg FMA 1.5 seit 2011

* Nach Revision der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 27.09.2017 und Änderung des Fachmoduls Abfalls (FMA).

Erfolgreich in dieser Gruppe kann nur ein Teilnehmer sein, der folgende Kriterien einhält:

FMA 1.5

Analysen: 10 → davon 80 %: 8 → 2 Fehler erlaubt

Parameter: 6 → davon 80 %: 4,8 → 1 Fehler erlaubt

Polychlorierte Biphenyle (PCB): PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180

Die durchschnittliche Erfolgsquote von 2011-2024 liegt bei 83%. Damit ist die Erfolgsquote über die Jahre insgesamt immer auf hohem Niveau geblieben.

4.3 FMA 1.7

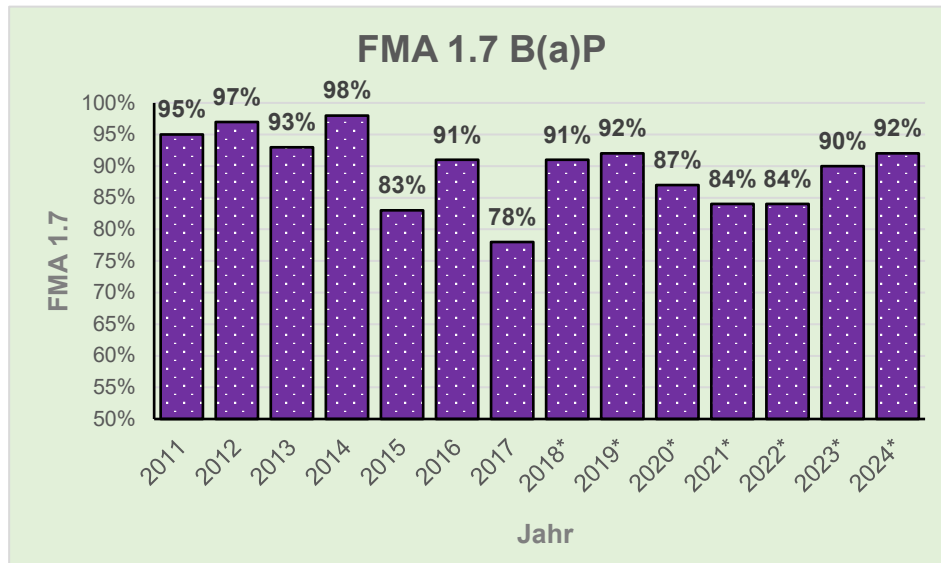


Abbildung 9: Erfolg FMA 1.7 seit 2011

* Nach Revision der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 27.09.2017 und Änderung des Fachmoduls Abfalls (FMA).

Erfolgreich in dieser Gruppe kann nur ein Teilnehmer sein, der folgende Kriterien einhält:

FMA 1.7

Parameter: 1 Parameter > davon 80%: 0,8 → 0 Fehler toleriert

Analysen: 2 Analysen > davon 80%: 1,6 → 0 Fehler toleriert

In der Parametergruppe FMA 1.7 wird nur ein Parameter: B(a)P abgefragt.

Sehr gute durchschnittliche Erfolgsquote für den Zeitraum 2011-2024 von 90%.

Eine grundsätzliche Problematik stellt die unterschiedliche Zulassung verschiedener Extraktionsmethoden und Lösungsmittel im FMA für die Benzoapyren-Analytik dar. Bei einer Extraktion mit Toluol als Lösungsmittel und einer Soxhletextraktion werden höhere Gehalte extrahiert als bei anderen Lösungsmitteln und Extraktionsmethoden (siehe Ergebnisbericht LÜRV-A Klärschlamm Organik, 2022-23). Ein Teilnehmer schlug vor die Methode für den Ringversuch genauer festzulegen.

4.4 Kreisdiagramme Organik

Erfolgsquoten nach Parametergruppen im Bereich Klärschlamm-Organik:

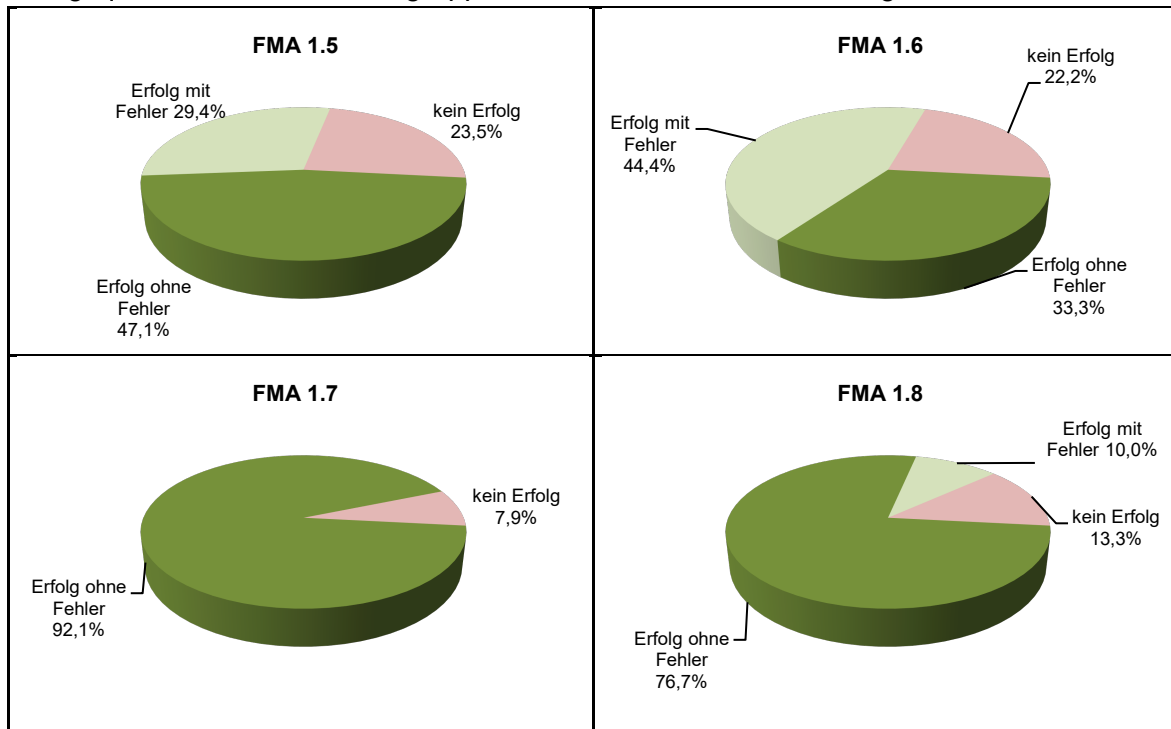


Abbildung 10: Erfolg FMA 1.5, 1.6, 1.7 und 1.8

5. Zusammenfassung

Die beiden Teilringversuche des LÜR-V-A-Klärschlamm 2024 verliefen ohne nennenswerte Vorkommnisse. Die Erstellung der Ergebnisberichte konnte bis September 2024 abgeschlossen werden.

Zum Abschluss des Ringversuchs erhielten die Labore von den Veranstaltern die Teilnahmebescheinigungen und individuelle Laborbewertungen zugesandt. Zudem wurde den Notifizierungsstellen die Ergebnisberichte, die Laborbewertungen sowie eine Auflistung der angewandten Verfahren übermittelt.