

## **Probenahme, Probevorbereitung und Probeuntersuchung**

### **1. Klärschlamm**

#### **1.1 Probenahme**

Für die nach § 4 Absatz 2, 3 und 6, § 5 Absatz 2, § 6 Absatz 3 und 4 und § 13 Absatz 3 Nummer 1 bis 3 vorgeschriebenen Untersuchungen des Klärschlammes sowie für die Probenahme nach § 6 Absatz 7 erfolgt die Probennahme nach DIN EN ISO 5667-13 (Ausgabe Mai 2009)<sup>1</sup> in dem Zustand des Klärschlammes, wie dieser auf die Bodenflächen aufgebracht oder in das Pflanzenbeet gemäß § 4 Absatz 5 Satz 3 eingeleitet oder eingebracht wird. Für Probenahme, Transport und Aufbewahrung von Proben zur Untersuchung der Hygieneparameter müssen zusätzlich alle mit der Probe in Kontakt kommenden Geräte oder Gefäße steril, ggf. bis zur Verwendung steril verpackt sein (LAGA PN 98 - Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen, Ausgabe Juli 2004)<sup>1</sup>.

#### **1.2 Probevorbereitung**

Allgemeine und auch auf die Probevorbereitung von Schlämmen übertragbare Grundsätze sind in DIN ISO 11464 (Ausgabe Dezember 2006) enthalten.

Die zur Untersuchung gelangende Schlammprobe wird unmittelbar vor der Entnahme einer Teilprobe 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.

---

<sup>1</sup> und <sup>2</sup> Bezugsquelle siehe Nr. 5

Für die Gefriertrocknung nach DIN EN ISO 16720 (Ausgabe Juni 2007) wird ebenfalls eine Teilprobe entnommen, die mindestens ausreicht, um vier parallele Bestimmungen für die Parameter PCB und PCDD/PCDF nach Abschnitt 1.3.1 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.

### **1.3 Durchführung der Untersuchungen**

Beim Arbeiten mit frischem und gefriergetrocknetem Klärschlamm sind die üblichen Sicherheitsregeln für das Arbeiten in mikrobiologischen Laboratorien<sup>2)</sup> 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.

Die Mittelwertbildung ist nur zulässig, wenn die Differenz der beiden Einzelwerte die methodenübliche Wiederholbarkeit nicht überschreitet. Im Falle einer derartigen Überschreitung sind eine Überprüfung auf mögliche Ursachen der überhöhten Differenz und eine dritte Messung erforderlich. Sofern die Überprüfung der überhöhten Differenz keine eindeutige Ursache erbracht hat, ist als Endergebnis der mittlere der drei der Größe nach geordneten Einzelwerte (Median) anzugeben<sup>3</sup>.

Der Nachweis ist durch den Anwender zu erbringen.

---

<sup>2</sup> Siehe z.B. Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei Tätigkeiten mit biologischen Arbeitsstoffen (Biostoffverordnung - BioStoffV)

<sup>3</sup> Zur Ermittlung siehe z.B. DIN ISO 5725 Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen

- Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (DIN ISO 5725-1, Berichtige Ausgabe September 1998),
- Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (DIN ISO 5725-2, Ausgabe Dezember 2002),
- Teil 3: Präzisionsmaße eines vereinheitlichten Messverfahrens unter Zwischenbedingungen (DIN ISO 5725-3, Ausgabe Februar 2003),
- Teil 4: Grundlegende Methoden für die Ermittlung der Richtigkeit eines vereinheitlichten Messverfahrens (DIN ISO 5725-4, Ausgabe Januar 2003),
- Teil 5: Alternative Methoden für die Ermittlung der Präzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (DIN ISO 5725-5, Ausgabe November 2002).

Alle Angaben hinsichtlich der Schadstoffe sind auf den Zustand des Klärschlammes zu beziehen, wie dieser auf die Bodenflächen aufgebracht oder in das Pflanzenbeet gemäß § 4 Absatz 5 Satz 3 eingeleitet oder eingebracht wird.

### **1.3.1 Bestimmung des pH-Wertes, des Trockenrückstandes, des Glühverlustes, der Nährstoffe, der Schwermetalle und der organischen Schadstoffe (ohne PFC)**

Die vorgeschriebenen Untersuchungen dieser Parameter sind nach den in Tabelle 1 aufgeführten Untersuchungsmethoden durchzuführen. Dabei muss die Bestimmungsgrenze eines gewählten Analyseverfahrens um mindestens einen Faktor von drei kleiner sein als der Grenzwert des entsprechenden Parameters. Die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze erfolgt nach DIN V ENV ISO 13530 (Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik, Oktober 1999) oder DIN 32645 (Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung, Mai 1994).

Zur Berechnung der 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalente (TEQ) werden die jeweiligen Massenkonzentrationen mit den in Tabelle 2 stehenden Faktoren multipliziert und die Produkte addiert. Dabei bleiben Einzelstoffkonzentrationen unterhalb der analytischen Nachweisgrenze unberücksichtigt und Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze, aber unterhalb der Bestimmungsgrenze, gehen mit der Hälfte des Wertes der Bestimmungsgrenze in die Summenbildung ein.

**Tabelle 1: Untersuchungsmethoden für Klärschlämme**

Parameter	Untersuchungsmethode(n) <sup>4</sup>
pH-Wert	DIN EN 12176 Bestimmung des pH-Wertes (Ausgabe Juni 1998)
Trockenrückstand	DIN EN 12880 Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes (Ausgabe Februar 2001)
Glühverlust (Organische Substanz)	DIN EN 12879 Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse (Ausgabe Februar 2001)
Gesamt-Stickstoff	DIN EN 13342 Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl (Ausgabe Januar 2001)

<sup>4</sup> Bezugsquelle siehe Nr. 5

Parameter	Untersuchungsmethode(n) <sup>4</sup>
Ammonium-Stickstoff	DIN 38406-5-2 Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5) (Ausgabe Oktober 1983)
Extraktion von Blei, Cadmium, Chrom, Kalium, Kupfer, Magnesium, Nickel, Phosphor, Quecksilber, Zink	DIN EN 13346 Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser (Ausgabe April 2001), Extraktion nach Verfahren A
Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink	DIN ISO 11047 Bestimmung von Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink im Königswasserextrakt - Flammen- und elektrothermisches atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren (Ausgabe Mai 2003)  DIN EN ISO 11885 Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (Ausgabe September 2009)  DIN EN ISO 17294-2 Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen (Ausgabe Februar 2005)
Quecksilber	DIN EN 1483 Bestimmung von Quecksilber – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (Ausgabe Juli 2007)  DIN EN ISO 17294-2 Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen (Ausgabe Februar 2005)
Phosphor	DIN EN ISO 6878 Bestimmung von Phosphor – Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat (Ausgabe September 2004)  DIN EN ISO 11885 Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (Ausgabe September 2009)  DIN EN ISO 17294-2 Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen (Ausgabe Februar 2005)

Parameter	Untersuchungsmethode(n) <sup>4</sup>
Kalium	<p>DIN 38406-13 Bestimmung von Kalium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E 13) (Ausgabe Juli 1992)</p> <p>DIN ISO 9964-3 Bestimmung von Natrium und Kalium - Teil 3: Bestimmung von Natrium und Kalium mittels Flammenphotometrie (Ausgabe August 1996)</p> <p>DIN EN ISO 11885 Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (Ausgabe September 2009)</p> <p>DIN EN ISO 17294-2 Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen (Ausgabe Februar 2005)</p>
Magnesium	<p>DIN EN ISO 7980 Bestimmung von Calcium und Magnesium – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (Ausgabe Juli 2000)</p> <p>DIN EN ISO 11885 Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (Ausgabe September 2009)</p> <p>DIN EN ISO 17294-2 Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen (Ausgabe Februar 2005)</p>
Adsorbierte organisch gebundene Halogene (AOX)	DIN 38414-18 Bestimmung von adsorbierten, organisch gebundenen Halogenen (AOX) (S 18) (Ausgabe November 1989)
Benzo(a)pyren (B(a)P)	<p>DIN 38414-23 Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) (S 23) (Ausgabe Februar 2002)</p> <p>DIN EN 15527 Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) (Ausgabe September 2008)</p> <p>DIN ISO 18287 Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) (Ausgabe Mai 2006)</p>
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	DIN 38414-20 Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) (S 20) (Ausgabe Januar 1996)
Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und -furane (PCDF)	DIN 38414-24 Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) (S 24) (Ausgabe Oktober 2000)

**Tabelle 2: 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF)**

Kongener	TEF
2,3,7,8-Tetra-CDD	1,0
1,2,3,7,8-Penta-CDD	1,0
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-Octa-CDD	0,0001
2,3,7,8-Tetra-CDF	0,1
1,2,3,7,8-Penta-CDF	0,05
2,3,4,7,8-Penta-CDF	0,5
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0,1
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-Octa-CDF	0,0001

### **1.3.2 Bestimmung der Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)**

Die Bestimmung von Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) erfolgt in Anlehnung an die Norm ISO 25101 (Ausgabe März 2009) und unter Berücksichtigung jüngster, relevanter Publikationen.

*[derzeit wird bei DIN eine Norm zur PFC-Bestimmung erarbeitet, die voraussichtlich die Normnummer „DIN 38414 Teil 14“ haben wird – bis zur Veröffentlichung der Norm ist die Bestimmung von PFOA und PFOS wie folgt durchzuführen:]*

#### **I. Grundsätze**

Das folgende Bestimmungsverfahren ist für die aus Vorsorgegründen nach § 4 Absatz 3 vorgeschriebene Ermittlung von PFOA und PFOS 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  $^{13}\text{C}$ -markierten PFC-Standards versetzt und mit Methanol bzw. Acetonitril extrahiert. Die zugesetzten Standards und die in der Probe gegebenenfalls enthaltenen PFC werden durch Flüssigchromatographie aufgetrennt und anschließend massenspektrometrisch (LC-MS/MS) bestimmt. Um Matrixeffekte auszuschließen, sollte das Rohextrakt zusätzlich vor der chromatographischen Auftrennung mittels Festphasenextraktion gereinigt werden (clean up).

## 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 Fluorpolymeren und -elastomeren sein (Problem PTFE-Dichtungen!). Alle Chemikalien müssen einen Reinheitsgrad aufweisen, der die massenspektrometrische Bestimmung von PFC im Rahmen der Nachweisgrenze des Verfahrens gestattet. Dies ist durch regelmäßige Blindwertuntersuchungen zu prüfen und zu gewährleisten.

III.1 Übliche Laborgeräte, die den Ansprüchen nach Absatz III genügen (z.B. Polypropylengefäße)

III.2 Hochleistungsflüssigchromatograph

(HPLC oder auch UPLC, um neuesten Entwicklungstrends Rechnung zu tragen)

Passende Chromatographiesäulen (lediglich eine Auswahl zur Erleichterung, keine Verpflichtung):

Betasil C18: Thermo Hypersil-Keystone

ACE 3 C18: Advanced Chromatography Technologies

H-RP: Machery & Nagel

III.3 Tandem-Massenspektrometer mit Auswerteeinheit

Anmerkung: Mit einigen Einschränkungen können auch LC-MS-Systeme eingesetzt werden.

III.4 Passende Copolymer-Sorbentien für die Festphasenextraktion (SPE)

Oasis®WAX (Waters)

Oasis®HLB (Waters)

SepPak®C18 (Waters)

III.5 Interne Standards

Lösungen der internen Standards sind kommerziell erhältlich und sollten bis auf die geforderten Konzentrationen (1 ng/μl) mit Methanol verdünnt werden.

$^{13}\text{C}_4$ -PFOA,  $^{13}\text{C}_4$ -PFOS, etc.

Da die Reinheit mancher kommerzieller Standards nicht den Anforderungen entspricht bzw. schwankt, ist diese vom Labor vor der Anwendung neuer Chargen der Standards und Reagenzien zu bestimmen. Es dürfen nur Referenzsubstanzen bzw. Lösungen verwendet werden, die die unverzweigten Isomere mit einem Gehalt von mindestens 95 % enthalten.

Anmerkung: Die Referenzsubstanzen werden in Lösungen in Form der freien Säure oder als Salz im Handel angeboten.

### III.6 Kalibriersubstanzen

Die Quantifizierung der Zielanalyten erfolgt auf Basis interner Standards, die vor der Probenaufbereitung (nach Gefriertrocknung) zugesetzt werden.

Standard- und Kalibrierlösungen sind bei einer Temperatur von  $4 \pm 2$  °C aufzubewahren und vor Anwendung auf Raumtemperatur zu bringen.

## IV. Probenvorbereitung und Extraktion

Der homogenisierten, dann gefriergetrockneten und anschließend gemahlene Probe werden die internen Standards zugegeben. Danach erfolgt die sequentielle Mehrfachextraktion mit Methanol (10 g Proben werden 3-mal mit jeweils 20 ml 30 min bei Raumtemperatur auf einer Schüttelmaschine geschüttelt). Vergleichbare Ausbeuten erhält man auch bei Extraktion mittels Ultraschallbad. Alternativ kann auch mit Acetonitril/Wasser (1:1) extrahiert werden (mit purem Acetonitril wurden häufig Minderbefunde erhalten).

Eventuell aus dem Rohextrakt ausfallender Niederschlag ist vorsichtig zu dekantieren. Um Störeffekte auszuschließen empfiehlt sich ein Clean-Up-Schritt entsprechend der SPE-Extraktion bei der Wasseranalytik. Dafür wird der Rohextrakt auf 6 ml aufkonzentriert, mit Wasser auf 60 ml verdünnt und auf eine konditionierte SPE-Säule gegeben. Diese Säule wird getrocknet, anschließend mit Methanol eluiert und das Eluat auf 0,3 ml aufkonzentriert. Die Messlösung sollte danach klar sein.

## V. Flüssigchromatographisch/massenspektrometrische Analyse (LC-MS/MS)

Die Identifizierung und Quantifizierung von PFOA und PFOS erfolgt nach einer Optimierung des jeweiligen Systems nach Herstellervorgaben.

## VI. Qualitätssicherung und -kontrolle

- a) Die Höhe bzw. Reproduzierbarkeit der Wiederfindungsraten (WFR) der <sup>13</sup>C-markierten PFC-Standards sind regelmäßig zu kontrollieren. Mindestens aber bei Verwendung neuer Chargen.

- b) Die Standard- und Referenzproben sind den gleichen Prozeduren zu unterziehen wie die Realproben.
- c) Die Leistungsfähigkeit des Meßsystems (LC-MS/MS) ist regelmäßig zu kontrollieren und zu kalibrieren.
- d) Vor jeder Messung verschiedener Probenchargen (max. 10 Proben) ist eine Blindwertmessung durchzuführen und aufzuzeichnen.

#### VII. Angaben der Ergebnisse

Die Ergebnisse werden als arithmetischer Mittelwert aus zwei separaten Bestimmungen gebildet. Dabei werden die Massenkonzentrationen für PFOA und PFOS in mg/kg TM angegeben. Verzweigte Isomere können angegeben werden, sofern sie auch als solche identifiziert wurden.

#### Wichtige Literatur zur Methodik:

1. ISO 25101 (2009)  
Water quality – Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) – Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry
2. UBA Texte 41/07  
Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota; Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee
3. LANUV NRW Länderübergreifender Ringversuch LÜRV-S01  
Perfluorierte Tenside in Wasser und Schlamm
4. Elsevier Arsenault et.al., Some issues relating to the use of perfluorooctanesulfonate (PFOS) samples as reference standards, *Chemosphere*, 70 (2008) 616-625

#### **1.3.3 Bestimmung basisch wirksamer Stoffe**

Die im Folgenden erläuterte Methode ist anwendbar bei Klärschlämmen, die Calcium und Magnesium in basisch wirksamer Form (z.B. als Oxid, Hydroxid und Carbonat) enthalten. Das Prinzip der Methode besteht darin, dass die entsprechende Substanz mit Säure in Lösung gebracht und der Säureüberschuss zurücktitriert wird. Die basisch wirksamen Stoffe werden als Prozent CaO angegeben.

Von der nach DIN EN 12880<sup>5</sup> bei 105 °C getrockneten und nach DIN ISO 11464 zerkleinerten und homogenisierten Probe werden auf einer Analysenwaage 2 g auf 1 mg genau abgewogen, in einen 200 ml Messkolben überführt und mit 100 ml Salzsäure ( $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/l}$ ) 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.

Entsprechend der Methode von FOERSTER werden 100 ml (A) des salzsauren Filtrats in einen 200 ml Messkolben pipettiert und unter Zusatz von Phenolphthaleinlösung ( $w(\text{Phenolphthalein}) = 1 \%$  in Ethanol ( $w = 96 \%$ )) mit Natronlauge ( $c(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/l}$ ) titriert. Die noch schwach saure Flüssigkeit wird zur Entfernung des Kohlendioxids aufgekocht und die Titration bis zum Auftreten einer Trübung fortgesetzt (verbrauchte Laugenmenge = 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).

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

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

$$B = x + 2 y$$

- 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 in ml
- y: Verbrauch an Natronlauge-Maßlösung nach erfolgter Filtration in ml
- C: Umrechnungsfaktoren
  - o  $C_1 = 1,402$  für CaO
  - o  $C_2 = 2,502$  für  $\text{CaCO}_3$

---

<sup>5</sup> Bezugsquelle siehe Nr. 5

### **1.3.4 Untersuchungsmethoden zur hygienischen Beschaffenheit des Klärschlamm**

Die vorgeschriebenen Untersuchungen dieses Parameters sind nach DIN 38414-13: Nachweis von Salmonellen in entseuchten Klärschlämmen (März 1992) durchzuführen; DEV S13) Steriles Arbeiten beachten.

## **2. Boden**

### **2.1 Bestimmung der Schadstoffe und des pH-Wertes**

Die Bodenuntersuchungen gemäß § 3 Absatz 2 sind nach Anhang 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) wie folgt durchzuführen:

#### **2.1.1 Probenahme**

Für die Probenahme ist der Zeitraum nach der Ernte bis zur nächsten Klärschlammaufbringung zu wählen. Die Probenahme ist nach Nr. 2 mit Ausnahme der Nummern 2.1.1, 2.1.3, 2.2, 2.3 und 2.4.2 des Anhangs 1 der BBodSchV durchzuführen.

Nr. 2.1 des Anhangs 1 der BBodSchV gilt mit der Maßgabe, dass die Beprobungstiefe gem. Tabelle 1, Wirkungspfad Boden - Nutzpflanze, abhängig vom Bearbeitungshorizont des Bodens 0 - 30 cm beträgt.

#### **2.1.2 Probevorbereitung und Untersuchung**

Die Probevorbereitung und Untersuchung sind nach Nr. 3.1 des Anhangs 1 der BBodSchV durchzuführen.

Für die Extraktion gem. Nr. 3.1.2 des Anhangs 1 der BBodSchV sind die Abschnitte „Königswasserextrakt“ bzw. „Extraktion organischer Schadstoffe“ anzuwenden.

Nr. 3.1.3 des Anhangs 1 der BBodSchV gilt für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink; der Abschnitt „Eluate und Sickerwasser“ findet keine Anwendung.

### **2.2 Bestimmung der Pflanzennährstoffe**

Die Bodenuntersuchungen sind mit den in der landwirtschaftlichen Düngeberatung üblichen wissenschaftlich anerkannten Methoden<sup>6)</sup> durchzuführen.

### **2.3 Sonstige Regelungen**

Die Nummern 4 (Qualitätssicherung), 5 (Abkürzungsverzeichnis) und 6 (Normen, Technische Regeln und sonstige Methoden, Bezugsquellen) des Anhangs 1 der BBodSchV gelten sinngemäß.

### **3. Überschreitung der Grenzwerte**

Die Überschreitung eines Wertes der nach § 3 Absatz 2 und nach § 4 Absatz 5 zulässigen Gehalte ist grundsätzlich nachgewiesen, wenn die ermittelten Gehalte

- des jeweiligen Schwermetalls um mehr als 5 %,
- von halogenorganischen Verbindungen (AOX) um mehr 10 %,
- des jeweiligen PCB-Kongeneren um mehr als 25 %,
- an TCDD-Toxizitätsäquivalenten um mehr als 25 %,
- an Benzo(a)pyren (B(a)P) um mehr als 25 % und
- an Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) als Summe um mehr als 25 %

über den entsprechenden Grenzwerten liegen.

### **4. Qualitätssicherung und -kontrolle**

Nummer 4 des Anhangs 1 der BBodSchV in der jeweils geltenden Fassung gilt sinngemäß.

### **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,
- das Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch), Band 1: Die Untersuchung von Böden, im VDLUFA-Verlag in Darmstadt.“
- die Richtlinie LAGA PN 98 als Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 32, Erich Schmidt Verlag, Berlin.

---

<sup>6)</sup> Siehe z.B. Schriftenreihe des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (s. Nr. 5)