ca. 104 Seiten

Bundesrat Drucksache 493/91

14.08.91

U - A - Fz - G - In - R

Verordnung

des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

Novelle zur Klärschlammverordnung-AbfKlärV

A. ZIELSETZUNG

Wegen seines Gehaltes an Pflanzennährstoffen und an organischer Substanz wird Klärschlamm seit langem zur Pflanzendüngung und zur Verbesserung der Bodenstruktur eingesetzt.

Die landwirtschaftliche Verwertung geeigneter Klärschlämme entspricht damit den Zielen des Abfallgesetzes des Bundes vom 27. August 1986 (BGBl. I S. 1410, 1501).

Unabdingbare Voraussetzung für die Verwertung von Klärschlämmen in der Landwirtschaft ist jedoch, daß nur solche Klärschlämme zum Einsatz kommen, deren Gehalte an Schwermetallen, organischen Schadstoffen und Düngestoffen negative Auswirkungen auf Mensch und Umwelt nicht erwarten lassen.

Zudem ist hygienischen Belangen Rechnung zu tragen.

Alleinvertrieb: Verlag Dr. Hans Heger, Postfach 20 13 63, Herderstraße 56, 5300 Bonn 2
Telefon (02 28) 36 35 51, Telefax (02 28) 36 12 75
ISSN 0720-2946

493/91

B. LÖSUNG

Der nachfolgende Entwurf einer Novelle zur Klärschlammverordnung enthält über die bislang enthaltenen Aufbringungsverbote und mengenmäßigen Beschränkungen hinaus, vor allem folgende Regelungen:

1. Pflicht zur regelmäßigen Untersuchung des Klärschlammes auf die Gehalte der organischen Schadstoffe polychlorierte Biphenyle (PCB), polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF). Sofern bei diesen Untersuchungen zulässige Höchstgehalte überschritten werden, ist eine landwirtschaftliche Klärschlammverwertung nicht zulässig.

2. Pflicht zur regelmäßigen Untersuchung des Klärschlamms auf die Summe der organischen Halogenverbindungen als adsorbierte organisch gebundene Halogene (AOX). Sofern dabei ein zulässiger Höchstwert überschritten wird, darf Klärschlamm nicht landwirtschaftlich verwertet werden.

3. Weitgehende Einschränkung der Aufbringung von Klärschlamm auf Dauergrünland durch grundsätzliches Verbot. Hierdurch soll die Aufnahme organischer Schadstoffe durch Weidetiere mit nachfolgendem Schadstoffübergang in die Nahrungskette Tier-Mensch verhindert werden. Ausnahmegenehmigungen von dem Aufbringungsverbot sind nur bei Durchführung zusätzlicher Untersuchungen und bei Nachweis des Einhaltens verschärfter Höchstwerte für PCB und PCDD/F im Klärschlamm möglich. Die zulässige Aufbringungsmenge wird im Vergleich zur Aufbringung auf Ackerflächen reduziert. Zudem stellen die Regelungen über die Nutzung beschlammten Dauergrünlandes sicher, daß allenfalls sehr geringe Mengen von Klärschlamm in das Futter gelangen können.

4. Verbot der Beschlammung von Pflanzen des Feldfutterbaus. Auf Flächen, die auch für den Anbau von Feldfutterpflanzen genutzt werden, darf unter der Voraussetzung Klärschlamm aufgebracht werden, daß im Jahr der Klärschlammaufbringung und im Folgejahr kein Feldfutter angebaut wird. Diese Beschränkungen gelten nicht für den Maisanbau.

5. Deutliche Reduzierung der Boden- und Klärschlammwerte für Cadmium und Quecksilber.

6. Durch die Pflicht zur verbesserten Information über die Düngewirkung des Klärschlamms (Aufbringungsplan), die Pflicht zur Ermittlung der Nährstoffgehalte im Boden vor der Beschlammung, die Anbindung an das Düngemittelrecht sowie Aufbringungsbeschränkungen bei gefrorenen und schneebedeckten Böden soll eine Überdüngung und damit die Gefahr der Auswaschung von Nährstoffen in das Oberflächen- und Grundwasser unterbunden werden. Zusätzlich enthält der Entwurf der Novelle der Klärschlammverordnung ein Aufbringungsverbot in Wasserschutzgebieten der Zonen I und II.

7. Die Überwachung der Aufbringung von Klärschlamm wird durch verschärfte Nachweispflichten verbessert.

Hierdurch wird sowohl vorsorglichen gesundheitlichen Belangen als auch dem Schutz des Oberflächen- und Grundwassers sowie des Bodens verstärkt Rechnung getragen.

Schließlich wird durch die Novelle der Klärschlammverordnung die EG-Richtlinie 86/278/EWG vom 12. Juni 1986 in nationales Recht umgesetzt.

C. ALTERNATIVEN

Keine

D. KOSTEN

Die Novelle der Klärschlammverordnung wird im wesentlichen in folgenden Bereichen kostenwirksam:

1. Die Gemeinden oder deren Zweckverbände als Betreiber von Kläranlagen werden durch zusätzliche Kosten für Boden- und Klärschlammuntersuchungen belastet. Der finanzielle Mehraufwand für die Zusatzuntersuchungen der Klärschlämme dürfte im Regelfall bei 2.000 bis 3.000 DM je Jahr und Kläranlage liegen. Zudem ist zu erwarten, daß Kommunen die Überprüfung des eingeleiteten Abwassers verstärken werden, um durch "Maßnahmen an der Quelle" auch die Einträge organischer Schadstoffe zu reduzieren; die Mehrkosten für beide Maßnahmen werden auf die Einleiter von Abwasser abgewälzt.

2. Die Kommunen, deren Klärschlämme aufgrund der verschärften Bestimmungen der Novelle der Klärschlammverordnung nicht verwertbar sind, haben eine geeignete Entsorgung sicherzustellen. Betroffen hiervon sind nach überschlägigen Schätzungen etwa 10-20% der bisher verwerteten Klärschlämme.

   Entsprechend den zukünftig zu erwartenden Vorgaben für eine Ablagerung von Abfällen ist für derartige Klärschlämme vor allem eine thermische Behandlung vorzusehen.

   Die hierfür notwendigen Investitionsmittel sind derzeit nicht prognostizierbar. Deren Höhe hängt u.a. davon ab, inwieweit Kommunen durch Maßnahmen an der Quelle die Qualität der Klärschlämme soweit verbessern, daß eine landwirtschaftliche Verwertung doch möglich ist.

   Trotz der erhöhten Kosten für die Untersuchungen dürfte die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung nach wie vor geringere Kostenbelastungen verursachen als die Entsorgung von Klärschlämmen als Abfall.

Der Bund und die Länder werden durch die Novelle der Klärschlammverordnung in dem Maße belastet, in dem sie der Pflicht zur Zahlung von Abwassergebühren unterliegen und diese etwaigen Steigerungen unterworfen werden. In Einzelfällen fallen die Mehrkosten für die zusätzlichen Untersuchungen unmittelbar bei den bundeseigenen Institutionen an, soweit sie eigene Abwasserbehandlungsanlagen betreiben und Klärschlämme zur landwirtschaftlichen Verwertung abgeben.

Dem Bund entstehen durch die Novelle der Klärschlammverordnung keine zusätzlichen Verwaltungskosten.

Bei den Ländern wird die stärkere Einbindung der Landwirtschaftsverwaltungen bei dem Vollzug der Bestimmungen der Verordnung zu geringen verwaltungsmäßigen Mehrkosten führen.

Preiswirkungen

Die Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen, die Klärschlämme zur landwirtschaftlichen Verwertung abgeben, werden künftig mit zusätzlichen Kosten von jährlich etwa 2.000 - 3.000 DM für neue Untersuchungspflichten für Klärschlämme belastet. Die Kosten für die Untersuchungen gemäß bisheriger AbfKlärV lagen bei etwa 700 - 1000 DM pro Jahr.
Da diese Kosten unabhängig von der Größe der Abwasserbehandlungsanlage anfallen, können Preise und Gebühren vor allem bei kleineren Kläranlagen geringfügig ansteigen.
Geringe, nicht quantifizierbare Mehrkosten werden den Anlagenbetreibern auch durch die erweiterten Bestimmungen zur Bodenanalyse entstehen.

Denkbar sind Auswirkungen auf Einzelpreise allenfalls in einzelnen wenigen Regionen, in denen die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung aufgegeben wird und Anlagen zur thermischen Klärschlammbehandlung errichtet werden.

In diesen Regionen ist eine Erhöhung der Abwassergebühren zu erwarten.
Infolgedessen sind in diesen Bereichen nicht meßbare Auswirkungen auf das Verbraucherpreisniveau möglich.
Aufgrund der geringen Anzahl der betroffenen Regionen sind generelle Auswirkungen auf das Preisniveau nicht zu erwarten.

Bundesrat

Drucksache 493/91

14.08.91

U - A - Fz - G - In - R

Verordnung

des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

Novelle zur Klärschlammverordnung-AbfKlärV

Der Chef
des Bundeskanzleramtes

Bonn, den 14. August 1991

021 (321) - 235 05 - Ab 28/91

An den
Präsidenten des Bundesrates

Hiermit übersende ich die von dem Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit zu erlassende

Novelle zur Klärschlammverordnung-AbfKlärV

mit Begründung und Vorblatt.

Ich bitte, die Zustimmung des Bundesrates aufgrund des Artikels 80 Abs. 2 des Grundgesetzes herbeizuführen.

Rudolf Seiters

Drucksache 493/91

Novelle zur Klärschlammverordnung-AbfKlärV

vom.....1991
(Bundesgesetzblatt I S.) +

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 und des § 11 Abs. 3 Satz 4 des Abfallgesetzes vom 27. August 1986 (BGBl. I S. 1410, 1501) 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, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden abgibt,

---

+ 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. Klärschlamm auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden aufbringt.
(2) Unter Verwendung von Klärschlamm hergestellte Gemische mit Kohlenstoffträgern, Kalk- oder Gesteinsmehlzusätzen oder anderen Stoffen, die auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden aufgebracht werden sollen, unterliegen dieser Verordnung, sofern diese Gemische nicht nach § 1 des Düngemittelgesetzes den Bestimmungen des Düngemittelrechts unterliegen.

(3) Die in der Verordnung genannten Bodenwerte 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.

§ 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 Klärschlamm, 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.

(3) Seuchenhygienisch unbedenklich ist ein Klärschlamm, der

1. einem in Anhang 2 genannten Verfahren unterworfen wurde oder
2. einem anderen als im Anhang 2 genannten Entseuchungsverfahren unterzogen wurde, für welches durch eine Untersuchung nachgewiesen wurde, daß die Zahl ursprünglich vorhandener oder aber zugesetzter Salmonellen um mindestens vier Zehnerpotenzen vermindert wurde und vorhandene oder aber zugesetzte Askarideneier nicht mehr ansteckungsfähig sind.

Außerdem muß das Verfahren zu einem Klärschlamm führen, der direkt nach der Behandlung nach Nummer 1 oder 2 in einem Gramm Schlamm

- keine Salmonellen und
- nicht mehr als 1000 Enterobakteriaceen

enthält.

Zu den seuchenhygienisch unbedenklichen Klärschlämmen im Sinne dieser Verordnung zählen auch Klärschlämme, die aufgrund ihrer Herkunft nachweislich keiner Entseuchung bedürfen und nicht mit anderen Abwässern oder Klärschlämmen vermischt werden.

Das Bundesgesundheitsamt veröffentlicht im Einvernehmen mit dem Umweltbundesamt die für den Nachweis gemäß Nummer 2 notwendigen Durchführungshinweise und Untersuchungsmethoden. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Nachweisführung der Einhaltung der in Nummer 2 und in Satz 2 genannten Bestimmungen sind der zuständigen Behörde durch den Klärschlammabgeber jährlich zuzuleiten.

(4) Feldfutter im Sinne dieser Verordnung ist der Anbau von Pflanzen, 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, forstwirtschaftlich 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 Bedarf der Pflanzen und des Bodens unter Berücksichtigung der im Boden verfügbaren Nährstoffe und organischen Substanz sowie der Standort- und Anbaubedingungen ausgerichtet wird.

(2) Der Betreiber einer Abwasserbehandlungsanlage ist verpflichtet, vor dem erstmaligen Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich 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.
Bodenuntersuchungen nach Satz 1 sind nicht erforderlich, sofern bei den Untersuchungen der Klärschlämme gemäß Abs. 5 die Hälfte der in § 4 Abs. 8 genannten zulässigen Schwermetallgehalte für Böden nicht überschritten werden.
(3) Die Bodenuntersuchungen gemäß Absatz 2 sind im Abstand von 15 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. Falls Kosten für die Durchführung dieser Bodenuntersuchungen entstehen, hat diese der Betreiber der Abwasserbehandlungsanlage zu tragen.

(5) Klärschlamm darf zum Aufbringen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich 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 den Abstand der Untersuchungen des Klärschlammes bis auf zwei Monate verkürzen. Dabei kann sie die Untersuchungen auf einzelne Schwermetalle beschränken oder auf weitere Inhaltsstoffe ausdehnen.

(6) Klärschlamm darf zum Aufbringen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden nur abgegeben oder dort aufgebracht werden, wenn vor dem erstmaligen Aufbringen und danach in Abständen von längstens zwei Jahren Proben des Klärschlammes auf die Gehalte an den organisch-persistenten Schadstoffen

- polychlorierte Biphenyle und
- polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine und -Furane

untersucht werden.

Die Untersuchung ist von einer von der zuständigen Behörde benannten Stelle 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 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 spätestens 6 Monate nach dem erstmaligen Aufbringen auf die in Absatz 5 genannten Parameter zu analysieren. Die Ergebnisse sind der zuständigen Behörde und der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde zuzuleiten.

§ 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, forstwirtschaftlich 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 Klärschlamms und dem darauf folgenden Jahr der Anbau von Feldgemüse verboten. In diesem Zeitraum ist der Boden zweimal tiefwendend zu bearbeiten.

(3) Auf Ackerflächen, die zum Anbau von Feldfutter in der Abgrenzung gemäß § 2 Abs. 4 oder zum Anbau von Zuckerrüben, soweit das Zuckerrübenblatt verfüttert wird, genutzt werden, gilt Abs. 2 Satz 2 und 3 entsprechend.

(4) Das Aufbringen von Klärschlamm auf Dauergrünland ist nach Maßgabe der Ausnahmeregelungen in § 5 Abs. 1 verboten.

(5) Das Aufbringen von Klärschlamm auf forstwirtschaftlich genutzte Böden ist verboten, es sei denn, es liegt eine Ausnahme nach § 5 Abs. 2 vor.

(6) Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzte Böden in Naturschutzgebieten, Naturdenkmalen und Nationalparks ist verboten, es sei denn, es liegt eine Ausnahme nach § 5 Abs. 3 vor. In Landschaftsschutzgebieten kann die zuständige Behörde die Zulassung für das Aufbringen von Klärschlamm auf Dauergrünland und forstwirtschaftlich genutzte Böden auf Verlangen der zuständigen Naturschutzbehörde teilweise oder ganz versagen, wenn zu besorgen ist, daß durch die Aufbringung Belange des Naturschutzes und der Landschaftspflege beeinträchtigt werden.

(7) Das Aufbringen von Klärschlamm auf Böden in Zonen I und II von Wasserschutzgebieten ist verboten.

(8) Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich 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 lufttrockener Boden):

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

Bei Böden, die im Sinne des Schätzrahmens der Bodenschätzung als leichte Böden (Sande, anlehmiger Sand, lehmiger Sand) eingestuft sind 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 lufttrockener Boden) überschritten werden:

Cadmium	1
Zink	150

(9) Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden ist verboten, sofern bei der Untersuchung gemäß § 3 Abs. 4 ein pH-Wert von 5 oder kleiner festgestellt wurde.

(10) Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich 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 Nr. 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, forstwirtschaftlich 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, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden bedarf der Genehmigung der zuständigen Behörde im Einvernehmen mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde, 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	2500

Bei Böden, die im Sinne des Schätzrahmens der Bodenschätzung als leichte Böden (Sande, anlehmiger Sand, lehmiger Sand) eingestuft sind 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	2000

(13) Bei der Herstellung von Gemischen unter Verwendung von Klärschlamm beziehen sich die Schwermetallwerte nach Absatz 12 Satz 1 oder 2 sowohl auf den eingesetzten Klärschlamm 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 Absatz 12 Satz 1 oder 2 zulässigen Schwermetallgehalte und der nach § 6 Abs. 1 oder 2 zulässigen Aufbringungsmenge ergebende Schwermetallfracht nicht überschritten werden.

§ 5 Ausnahmeregelungen

(1) Die zuständige Behörde kann im Einvernehmen mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde eine Aufbringung von Klärschlamm auf Dauergrünland zulassen, wenn der Klärschlamm seuchenhygienisch unbedenklich ist und durch den Klärschlammabgeber im Jahr des beabsichtigten Aufbringens der Nachweis erbracht wird, daß der Gehalt der Schadstoffe

- polychlorierte Biphenyle und
- polychlorierte Dibenzodioxine/Dibenzofurane

im Klärschlamm in der Durchschnittsprobe nach Anhang 1 dieser Verordnung die Hälfte der in § 4 Abs. 10 genannten Werte nicht übersteigt.
Die Untersuchung ist von einer von der fachlich zuständigen Behörde benannten Stelle durchführen zu lassen.

Die Genehmigung darf nur unter der Auflage erteilt werden, daß eine Nutzung des Dauergrünlandes, auf das Klärschlamm aufgebracht wurde, frühestens 6 Wochen nach dem Aufbringen erfolgen darf.

(2) Die zuständige Behörde kann im Einvernehmen mit der zuständigen forstwirtschaftlichen Fachbehörde im Einzelfall die Aufbringung von seuchenhygienisch unbedenklichem Klärschlamm auf forstwirtschaftlich genutzte Böden zulassen, wenn eine Beeinträchtigung des Wohls der Allgemeinheit, insbesondere eine Gefährdung von Mensch, Tier oder Pflanze, nicht zu besorgen ist. Die Genehmigung darf nur unter der Auflage erteilt werden, daß die Klärschlämme in den Boden eingearbeitet werden.

(3) Die zuständige Behörde kann im Einvernehmen mit der zuständigen Naturschutzbehörde im Einzelfall eine Genehmigung für die Aufbringung von Klärschlamm auf Ackerflächen in Naturschutzgebieten, Naturdenkmalen und Nationalparks erteilen.

(4) Die zuständige Behörde kann im Einvernehmen mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde im Einzelfall Ausnahmen von dem Aufbringungsverbot gemäß § 4 Abs. 8 zulassen, wenn der pH-Wert des Bodens ständig 7 oder mehr beträgt. Ausnahmen sind nicht zulässig, wenn die in § 4 Abs. 8 Satz 1 genannten Werte für Cadmium oder Quecksilber überschritten sind.

(5) Die zuständige Behörde kann im Einvernehmen mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde Ausnahmen für die Aufbringung von Klärschlamm erteilen, sofern die Untersuchungen auf die organischen Schadstoffe polychlorierte Biphenyle und polychlorierte Dibenzodioxine/Dibenzofurane gemäß § 3 Abs. 6 ein Überschreiten von einem der in § 4 Abs. 10 genannten Werte ergeben hat und eine Schädigung der Gesundheit von Mensch und Tier nicht zu besorgen ist.
Die zuständige Behörde hat im Fall der Erteilung von Ausnahmegenehmigungen nach Satz 1 auf Verlangen der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde zusätzliche Untersuchungen auf einzelne oder die Gesamtheit der in § 3 Abs. 6 genannten Schadstoffe anzuordnen.

(6) Die zuständige Behörde kann im Einvernehmen mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde bis zu fünf Jahren

befristete Ausnahmen von weiteren Untersuchungen auf polychlorierte Dibenzodioxine/Dibenzofurane gemäß § 3 Abs. 6 zulassen.

Dies gilt nicht bei Aufbringung von Klärschlamm auf Dauergrünland.

Voraussetzung für die Erteilung einer Ausnahmegenehmigung ist, daß bei den polychlorierten Dibenzodioxinen/Dibenzofuranen bei mindestens 2 Untersuchungen, die 12 Monate auseinanderliegen müssen, der Wert von 50 Nanogramm Toxizitätsäquivalente nicht überschritten wird und sich der Charakter des Einzugsgebietes der Abwasserbehandlungsanlage nicht so ändert, daß eine nachteilige Beeinflussung des Klärschlammes zu erwarten ist.

(7) Eine Genehmigung zur Aufbringung von Klärschlamm bei Überschreiten der Schwermetallgehalte im Klärschlamm gemäß § 4 Abs. 12 darf nur erteilt werden, wenn eine Beeinträchtigung des Wohls der Allgemeinheit, insbesondere eine Schädigung der Gesundheit von Mensch oder Tier, nicht zu besorgen ist und die sich aus dem Produkt der nach § 4 Abs. 12 Satz 1 oder 2 zulässigen Schwermetallgehalte und der nach § 6 Abs. 1 oder 2 zulässigen Aufbringungsmenge ergebende Schwermetallfracht nicht überschritten wird.

§ 6 Aufbringungsmenge

(1) Auf die in § 1 genannten Böden mit Ausnahme von Dauergrünland dürfen nach Maßgabe des § 8 innerhalb von drei Jahren nicht mehr als 5 Tonnen Trockenmasse an Klärschlamm je Hektar aufgebracht werden. Klärschlammkomposte dürfen nach Maßgabe

des § 8 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) Auf Dauergrünland dürfen nach Maßgabe des § 5 Abs. 1 jährlich höchstens 1 Tonne Trockenmasse an Klärschlamm je Hektar aufgebracht werden. Der Gehalt an Trockenmasse des im Satz 1 genannten Klärschlamms darf fünf vom hundert nicht überschreiten.

(3) Im Falle der Aufbringung eines Gemisches unter Verwendung von Klärschlamm bezieht sich die nach Absatz 1 und Absatz 2 zulässige Aufbringungsmenge auf den eingesetzten Klärschlamm und nicht auf das Gemisch.

§ 7 Nachweispflichten

(1) Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen oder beauftragte Dritte haben die Ergebnisse der Untersuchungen gemäß § 3 Abs. 2 bis 6 der zuständigen Behörde, der für die Aufbringungsflächen zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde und dem Anwender des Klärschlammes unaufgefordert schriftlich mitzuteilen oder mitteilen zu lassen.

(2) Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen oder von diesen beauftragte Dritte haben bei der Abgabe oder dem Aufbringen von Klärschlamm einen Lieferschein nach dem Muster des Anhanges 3 dieser Verordnung auszufüllen, der für die Aufbringungsflächen zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde und dem

Anwender auszuhändigen oder durch den Abnehmer aushändigen zu lassen. Sie haben eine Ausfertigung des Lieferscheins dreißig Jahre, vom Datum der Abgabe an gerechnet, aufzubewahren und der zuständigen Behörde auf Verlangen zur Prüfung vorzulegen. Einen Lieferschein müssen Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen auch dann ausfüllen, dreißig Jahre lang aufbewahren und der zuständigen Behörde auf Verlangen zur Prüfung vorlegen, wenn sie den Klärschlamm auf eigene Flächen aufbringen oder durch Dritte aufbringen lassen.

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

1. erzeugte Schlammengen und die an die Landwirtschaft gelieferten Schlammengen,
2. Eigenschaften der Klärschlämme gemäß § 3 Abs. 5,
3. Art der Behandlung der Klärschlämme,
4. Name und Anschrift der Empfänger der Schlämme sowie die Orte ihrer Verwertung.

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.

(4) Die für den Vollzug der Klärschlammverordnung zuständigen Behörden übermitteln die Angaben nach Absatz 3, 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.

(5) Von den vorstehenden Nachweis- und Berichtspflichten der Absätze 1 bis 3 ausgenommen sind die Betreiber von Kleinkläranlagen, die Schlämme auf betriebseigene Ackerflächen ausbringen.

§ 8 Ordnungsgemäße Düngung

Die von den für die Landwirtschaft zuständigen obersten Landesbehörden benannten landwirtschaftlichen Fachbehörden oder von diesen beauftragte Dritte haben jährlich einen Aufbringungsplan über die im Verlauf des Kalenderjahres aufgebrachten Klärschlämme zu erstellen.
Im übrigen gelten die Bestimmungen des Düngemittelrechtes auch für das Aufbringen von Klärschlamm entsprechend.

§ 9 Zeitliche Aufbringungsbeschränkung

Auf tiefgefrorenem oder stark schneebedecktem Boden ist die Aufbringung von Klärschlamm verboten.

§ 10 Ordnungswidrigkeiten

Ordnungswidrig im Sinne des § 18 Abs. 1 Nr. 11 des Abfallgesetzes handelt, wer vorsätzlich oder fährlässig

1. entgegen § 3 Abs. 4 Satz 1 Klärschlamm ohne die vorgeschriebene Untersuchung 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 § 4 Abs. 1, 2 Satz 1, Abs. 4, 5 erster Halbsatz, Abs. 6 Satz 1 erster Halbsatz oder Abs. 7 bis 11 Schlamm aufbringt,
5. entgegen § 4 Abs. 2 Satz 2 oder 3, jeweils auch in Verbindung mit Abs. 3, dort genannte Pflanzen anbaut oder den Boden nicht tiefwendend bearbeitet,
6. Klärschlamm ohne Genehmigung nach § 4 Abs. 12 aufbringt,
7. entgegen § 6 mehr als die dort genannten Mengen Trockenmasse an Klärschlamm, Klärschlammkomposte oder eines Gemisches unter Verwendung von Klärschlamm aufbringt,
8. entgegen § 7 Abs. 1 einer dort genannten Behörde oder dem Anwender von Klärschlamm Untersuchungsergebnisse nicht, nicht richtig oder nicht in der vorgeschriebenen Weise mitteilt oder mitteilen läßt,
9. entgegen § 7 Abs. 2 einen Lieferschein nicht, nicht richtig oder nicht vollständig ausfüllt oder nicht aushändigt oder aushändigen läßt oder eine Ausfertigung des Lieferscheins nicht dreißig Jahre aufbewahrt oder zur Prüfung vorlegt,
10. entgegen § 7 Abs. 3 Register nicht, nicht richtig oder nicht vollständig führt oder die Angaben nicht oder nicht rechtzeitig weiterleitet oder

11. entgegen § 9 Klärschlamm auf tiefgefrorenem oder stark schneebedecktem Boden aufbringt.

§ 11 Inkrafttreten, Außerkrafttreten

Diese Verordnung tritt am 1. November 1991 in Kraft. Gleichzeitig tritt die Klärschlammverordnung vom 25. Juni 1982 (BGBl. I S. 734) außer Kraft.
Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit wird spätestens bis zum 31. Dezember 1998 die Höchstwerte für organische Schadstoffe im Klärschlamm, die Notwendigkeit der Festlegung von zulässigen Werten im Klärschlamm für zusätzliche organische Schadstoffe sowie die Notwendigkeit der Festlegung von zulässigen Gehalten im Boden für organische Schadstoffe überprüfen.

Der Bundesrat hat zugestimmt.

Begründung

A. Allgemeines

In der Bundesrepublik Deutschland fallen in kommunalen Kläranlagen derzeit etwa 50 Mio. m^3 Klärschlamm mit einem Feststoffanteil von ca. 2,5 Mio Tonnen an. Vor allem durch die Umsetzung des 10-Punkte-Programms der Bundesregierung zum Schutz von Nord- und Ostsee wird die Menge des zu entsorgenden Klärschlammes weiter ansteigen. Gegenwärtig werden ca. 25 % des Klärschlammes in der Landwirtschaft verwertet, über 60 % abgelagert, weniger als 10 % verbrannt und geringe Mengen kompostiert.

Klärschlamm fällt als Rückstand bei der Abwasserreinigung an. Er enthält die vom Abwasser abgetrennten Feststoffe und Kolloide sowie die in der biologischen und chemischen Reinigungsstufe anfallenden Stoffe. Sein Wassergehalt liegt im allgemeinen um 95 % und variiert zwischen 90 und 99 %.

Wegen seines Gehaltes an organischer Substanz (bis zu 70 % in der Trockenmasse) und Pflanzennährstoffen wird Klärschlamm seit langem zur Pflanzendüngung und Verbesserung der Bodenstruktur angewendet. Daneben kann Klärschlamm Stoffe enthalten, die für Mensch, Tier oder Pflanze schädlich sein können.

Die Bundesregierung vertritt den Standpunkt, daß geeigneter Klärschlamm aus abfallwirtschaftlichen und ökologischen Gründen im Landbau verwertet werden sollte. Voraussetzung dafür ist, daß dabei vor allem die Interessen der Landwirte gewahrt werden, die Klärschlamm auf ihre Felder aufbringen lassen. Dies bedeutet, daß Schadstoffe nur in tolerierbaren Mengen im Klärschlamm enthalten sind und auch langfristig keine bedenklichen Schadstoffanreicherungen zu befürchten sind. Zudem ist hygienischen Bedenken Rechnung zu tragen.

Derzeit werden etwa 600.000 t (Trockenmasse) Klärschlamm in der Landwirtschaft verwertet. Bei einer gemäß Klärschlammverordnung zulässigen Aufbringungsmenge von 5 t/ha in 3 Jahren werden somit jährlich rechnerisch etwa 120.000 ha landwirtschaftlich genutzter Flächen in Anspruch genommen; dies sind etwa 1 % der landwirtschaftlich genutzten Flächen in der Bundesrepublik Deutschland.

Die vorliegende Novelle der Klärschlammverordnung geht auf Erklärungen der Bundesregierung zurück, wonach 1988 eine Novellierung eingeleitet werden sollte, um die Schwermetallwerte anhand der zwischenzeitlich gewonnenen Erkenntnisse zu überprüfen.

Daneben sollte eine Aussage getroffen werden, ob Sonderregelungen aufgrund der Belastungen von Klärschlämmen mit organischen Schadstoffen notwendig sind.

Die Ergebnisse der hierzu von der Bundesregierung in Auftrag gegebenen Forschungsvorhaben haben gezeigt, daß bei den

Schwermetallwerten der Klärschlammverordnung nur geringe Änderungen notwendig sind.

Von den untersuchten organischen Schadstoffen haben sich polychlorierte Dioxine/Furane (PCDD/PCDF) sowie polychlorierte Biphenyle (PCB) als relevant erwiesen.

Die im Rahmen einer bundesweiten Untersuchungsreihe (Universität Tübingen) gemessenen Gehalte an PCDD/PCDF lagen zwischen 28 und 1560 Nanogramm TCDD-Toxizitätsäquivalenten[1] je Kilogramm Klärschlamm-Trockenmasse bei einem Durchschnittswert von 202 ng/kg. (1 ng = 1 Nanogramm = 1 milliardstel Gramm).

Die durchschnittliche Konzentration betrug somit in dieser Untersuchungsreihe 202 ppt (= parts per trillion). Das sogenannte "Seveso-Dioxin" wurde in den allermeisten Fällen nicht nachgewiesen. Als Quelle für erhöhte Dioxineinträge in Klär-

---

[1] Es gibt insgesamt 210 verschiedene polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane mit stark voneinander abweichender Toxizität.

Um das von den Dioxinen/Furanen ausgehende toxische Potential besser bewerten zu können, wird der Gesamtgehalt dieser Gifte in bestimmten Substanzen (z.B. in Klärschlamm) häufig in sogenannten Toxizitätsäquivalenten (TE) angegeben. Zur Ermittlung der TE werden zunächst die Dioxin/Furankongenere mit einem Faktor zwischen 0,001 und 1 multipliziert; anschließend erfolgt eine Addition der durch die Multiplikation erhaltenen Werte. Der im Zuge des Rechenganges verwendete Faktor gibt in sehr überschlägiger Annäherung die relative Toxizität des jeweiligen Dioxin/Furankongeners im Vergleich zu dem am stärksten toxischen Dioxin - dem 2.3.7.8 - Tetrachlordibenzodioxin ("Seveso-Dioxin") - an.

schlämme ist nach gegenwärtigen Erkenntnissen vor allem die Anwendung PCP-haltiger Chemikalien anzunehmen.

Nach bisher vorliegenden Untersuchungen (insbesondere durch die Universität Tübingen, Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer, Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Bonn in Zusammenarbeit mit der Abwassertechnischen Vereinigung) ist eine aktive Aufnahme von Dioxinen/Furanen sowie von sechs relevanten PCB-Kongeneren durch die Wurzel und ein Transport in der Pflanze vermutlich äußerst gering. Allerdings sind weitere Untersuchungen hinsichtlich des Übergangs von organischen Schadstoffen in die Pflanze, so z.B. über die Spaltöffnungen der Blattunterseite, sowie des Abbauverhaltens dieser Stoffe in der Umwelt erforderlich.

Unter Vorsorgegesichtspunkten sind Einschränkungen bei der Klärschlammaufbringung jedoch vor allem bei Dauergrünland und Feldfutteranbauflächen angezeigt.

Grund hierfür ist die nicht auszuschließende Möglichkeit, daß Weidetiere mit Klärschlamm beaufschlagte Pflanzen- und Bodenteile aufnehmen und damit Spuren der Schadstoffe PCB und PCDD/PCDF in die Nahrungskette Tier-Mensch übergehen.
Auf Grundlage des seinerzeit vorliegenden Datenmaterials hat der Bundesumweltminister daher am 16. September 1988 die Empfehlung ausgesprochen, vorsorglich die Klärschlammverwertung auf Dauergrünland und Feldfutteranbauflächen einzustellen.

Die Datenlage über die Belastung von Klärschlämmen durch organische Schadstoffe hat sich zwischenzeitlich grundlegend verbessert. Dabei hat sich gezeigt, daß in einigen Gebieten die Belastung der Klärschlämme mit Dioxinen/Furanen und polychlorierten Biphenylen so gering ist, daß im Einzelfall auch eine Klärschlammaufbringung auf Dauergrünland zu rechtfertigen ist.

Die Neufassung der Klärschlammverordnung enthält daher ein Aufbringungsverbot mit Ausnahmemöglichkeit für die Aufbringung von Klärschlamm auf Dauergrünland.

Um zudem einer schleichenden Anreicherung der organischen Schadstoffe PCB und PCDD/PCDF im Boden bei langfristiger Klärschlammanwendung entgegenzuwirken, enthält die Verordnung generelle Höchstgehalte für diese Schadstoffe im Klärschlamm. Deren Einhaltung ist von allen Klärschlammabgebern nachzuweisen. Bei den Werten handelt es sich um Vorsorgewerte. Sie stellen keine toxikologisch begründeten Schadstoffschwellen dar.

Daneben besteht in Zukunft für Klärschlammabgeber die Pflicht zur regelmäßigen Untersuchung der Klärschlämme auf die Summe der halogenorganischen Verbindungen, ausgedrückt als AOX.Durch die Festlegung eines Vorsorgewertes für diesen Summenparameter wird insgesamt der Eintrag von organischen Verbindungen in den Boden begrenzt.

Vor allem wegen der derzeit noch völlig unzureichenden Kenntnisse über die sogenannte Hintergrundbelastung für or-

ganische Schadstoffe im Boden sowie deren Abbauverhalten im Boden wurde eine Festlegung von Bodenwerten für diese Stoffe - analog zu den Bodenwerten für Schwermetalle - zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht für vertretbar gehalten. Sobald die Ergebnisse entspechender wissenschaftlicher Untersuchungen vorliegen, ist über die Aufnahme derartiger Werte in die Klärschlammverordnung zu entscheiden. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß die in der Verordnung festgelegten Höchstwerte für organische Schadstoffe bedenkliche Zusatzbelastungen im Boden in mehreren Jahrzehnten auch dann ausschließen, wenn diese Schadstoffe sich unterhalb der Bodenoberfläche langfristig kaum oder nicht abbauen sollten.

Gemäß dem Minimierungsgebot für Einträge persistenter organischer Schadstoffe in die Umwelt ist es aus Sicht der Bundesregierung vordringlich, die Gehalte des Klärschlammes an diesen Schadstoffen fortlaufend zu reduzieren. Dies ist Voraussetzung für die Fortführung der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung auf lange Sicht.

Qualitative Verbesserungen der Klärschlämme sind unter anderem durch die mit Datum vom 25. Juli 1986 erfolgte Verschärfung des Wasserhaushaltsgesetzes zu erwarten. Danach sind bei Abwassereinleitungen mit gefährlichen Stoffen in eine öffentliche Abwasseranlage die erforderlichen Reinhaltemaßnahmen unddie Maßnahmen zur Vermeidung der Schadstoffbelastung des Klär-schlammes nach dem fortschrittlichen Stand der Technik bereits an dem Ort zu begrenzen, an dem das Abwasser anfällt.

Die zur Ausfüllung der Bestimmungen des neuen § 7a WHG notwendigen Verwaltungsvorschriften wurden zum großen Teil bereits verabschiedet.

Reduzierungen der Einträge von Dioxinen/Furanen und polychlorierten Biphenylen sind darüber hinaus durch Verbotsregelungen für das Inverkehrbringen von PCB, die PCB-, PCT- und VC-Verbotsverordnung vom 18. Juli 1989 sowie die am 23. Dezember 1989 in Kraft getretene PCP-Verbotsverordnung zu erwarten (PCB und PCP stellten in der Vergangenheit wesentliche Eintragsquellen für Dioxine/Furane dar. Sowohl PCB als auch PCP enthalten Dioxine/Furane als technisch nicht vermeidbare Verunreinigungen). Wie bereits bei PCB setzt sich die Bundesregierung nach wie vor auch bei PCP für EG-weite Regelungen ein.
Verschiedene Indizien sprechen dafür, daß die Einträge dieser Schadstoffe aufgrund von bereits vor Jahren getroffenen Verbotsregelungen für PCB bei bestimmten Anwendungen sowie Produktionseinstellungen zurückgegangen ist. So deuten erste, noch nicht verallgemeinernde Untersuchungen aus Nordrhein-Westfalen (Landesamt für Wasser und Abfall) über die Entwicklung des PCP-Gehaltes im Rhein auf einen erheblichen Rückgang des Verbrauches an Chlorphenolen in den letzten Jahren hin. Zudem konnte durch Untersuchungen des Landesamtes für Wasser und Abfall auch ein erheblicher Rückgang der PCP-Belastungen von Klärschlämmen im Vergleich zu den Belastungen zu Beginn der 80er Jahre ermittelt werden.

Die nunmehr enthaltenen Regelungen für Schwermetalle, organische Schadstoffe sowie die Pflichten zur Berücksichtigung der Düngewirkung des Klärschlammes machen die Klärschlammver-

ordnung zu einem Regelwerk, das den heute gebotenen Anforderungen an vorbeugenden Gesundheits-, Boden- und Grundwasserschutz - auch im internationalen Vergleich - modellhaft Rechnung trägt.

Bei der Durchführung der Verordnung werden zukünftig generell auch die landwirtschaftlichen Fachbehörden beteiligt, um die dort vorhandenen Fachkenntnisse zum Zweck der Optimierung der Klärschlammverwertung zu nutzen.

Kosten

Die Novelle der Klärschlammverordnung wird im wesentlichen in folgenden Bereichen kostenwirksam:

1. Die Gemeinden oder deren Zweckverbände als Betreiber von Kläranlagen werden durch zusätzliche Kosten für Boden- und Klärschlammuntersuchungen belastet. Der finanzielle Mehraufwand für diese Zusatzuntersuchungen dürfte im Regelfall bei 2.000 - 3.000 DM je Jahr und Kläranlage liegen. Zudem ist zu erwarten, daß Kommunen die Überprüfung des eingeleiteten Abwassers verstärken werden, um durch "Maßnahmen an der Quelle" auch die Einträge organischer Schadstoffe zu reduzieren; die Mehrkosten für beide Maßnahmen werden auf die Einleiter von Abwasser abgewälzt.

2. Die Kommunen, deren Klärschlamm aufgrund der verschärften Bestimmungen der Novelle der Klärschlammverordnung nicht verwertbar sind, haben eine geeignete Entsorgung sicherzustellen. Betroffen hiervon sind nach überschlägigen

Schätzungen etwa 10 - 20 % der bisher verwerteten Klärschlämme.

Entsprechend den zukünftig zu erwartenden Vorgaben für eine Ablagerung von Abfällen ist für derartige Klärschlämme vor allem eine thermische Behandlung vorzusehen.

Die hierfür notwendigen Investitionsmittel sind derzeit nicht prognostizierbar. Deren Höhe hängt u.a. davon ab, inwieweit Kommunen durch Maßnahmen an der Quelle die Qualität der Klärschlämme soweit verbessern, daß eine landwirtschaftliche Verwertung doch möglich ist.

Trotz der erhöhten Kosten für die Untersuchungen dürfte die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung nach wie vor geringere Kostenbelastungen verursachen als die Entsorgung von Klärschlämmen als Abfall.

Der Bund und die Länder werden durch die Novelle der Klärschlammverordnung in dem Maße belastet, in dem sie der Pflicht zur Zahlung von Abwassergebühren unterliegen und diese etwaigen Steigerungen unterworfen werden. In Einzelfällen fallen die Mehrkosten für die zusätzlichen Untersuchungen unmittelbar bei den bundeseigenen Institutionen an, soweit sie eigene Abwasserbehandlungsanlagen betreiben und Klärschlämme zur landwirtschaftlichen Verwertung abgeben.

Dem Bund entstehen durch die Novelle der Klärschlammverordnung keine zusätzlichen Verwaltungskosten.

Bei den Ländern wird die stärkere Einbindung der Landwirtschaftsverwaltungen bei dem Vollzug der Bestimmungen der Verordnung zu geringen verwaltungsmäßigen Mehrkosten führen.

Preiswirkungen

Die Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen, die Klärschlämme zur landwirtschaftlichen Verwertung abgeben, werden künftig mit zusätzlichen Kosten von jährlich etwa 2.000 - 3.000 DM für neue Untersuchungspflichten für Klärschlämme belastet. Die Kosten für die Untersuchungen gemäß bisheriger AbfKlärV lagen bei etwa 700 - 1000 DM pro Jahr.
Da diese Kosten unabhängig von der Größe der Abwasserbehandlungsanlage anfallen, können Preise und Gebühren vor allem bei kleineren Kläranlagen geringfügig ansteigen.
Geringe, nicht quantifizierbare Mehrkosten werden den Anlagenbetreibern auch durch die erweiterten Bestimmungen zur Bodenanalyse entstehen.

Denkbar sind Auswirkungen auf Einzelpreise allenfalls in einzelnen wenigen Regionen, in denen die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung aufgegeben wird und Anlagen zur thermischen Klärschlammbehandlung errichtet werden.

In diesen Regionen ist eine Erhöhung der Abwassergebühren zu erwarten.
Infolgedessen sind in diesen Bereichen nicht meßbare Auswirkungen auf das Verbraucherpreisniveau möglich.
Aufgrund der geringen Anzahl der betroffenen Regionen sind generelle Auswirkungen auf das Preisniveau nicht zu erwarten.

B. Zu den einzelnen Vorschriften

Zu § 1

Im Gegensatz zur bislang gültigen Verordnung werden ausnahmslos alle Abwasserbehandlungsanlagen erfaßt, die Klärschlämme zur landwirtschaftlichen Verwertung abgeben. Die bislang gültige Beschränkung auf Abwasserbehandlungsanlagen mit einer Ausbaugröße von mehr als 300 kg BSB_5 pro Tag entfällt damit (Absatz 1).

In Absatz 2 wird klargestellt, daß Klärschlammgemische, die mit Kalk, Gesteinsmehl oder - zur Kompostierung - mit Kohlenstoffträgern (Stroh, Altpapier, Sägemehl) vermischt werden, den Bestimmungen der AbfKlärV unterliegen. Dieser Absatz sowie die ergänzenden Bestimmungen in § 4 Absatz 13 und § 6 Absatz 3 dienen der bundesweiten Vereinheitlichung der Regelungen für den Einsatz derartiger Gemische.
Nicht erfaßt von den Bestimmungen der Klärschlammverordnung sind auch zukünftig die Gemische aus Klärschlamm und Mineraldünger, die als organisch-mineralische Mischdünger den Bestimmungen des Düngemittelrechts unterliegen.
In Absatz 3 wird darauf hingewiesen, daß bei Erreichen der in der Verordnung genannten Schwermetallwerte für Böden unter Vorsorgegesichtspunkten eine Klärschlammaufbringung nicht mehr erfolgen sollte. Generelle landwirtschaftliche Anbaubeschränkungen lassen sich aus dem Erreichen oder Überschreiten der Werte nicht ableiten. Diese Klarstellung ist allein schon deswegen von Bedeutung, weil in einzelnen Regionen bereits geogene Schwermetallgehalte die Bodenwerte für Schwermetalle der Klärschlammverordnung überschreiten können.

Zu § 2

Zur Klarstellung erfolgt in Absatz 1 eine Definition des Begriffes der Abwasserbehandlungsanlagen (einschl. Kleinkläranlagen) und eine Abgrenzung der Abwassersammelgruben.

In Absatz 2 wird u.a. erläutert, daß Fäkalschlämme aus Kleinkläranlagen als Klärschlämme im Sinne der AbfKlärV anzusehen sind, da in diesen Anlagen eine Vorbehandlung der Schlämme erfolgt. Schlämme aus Abwassersammelgruben ohne Abfluß sind demgegenüber unbehandelte Rohschlämme. Das Aufbringen von Rohschlämmen ist gemäß § 4 Absatz 1 auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden verboten.

Sofern von den Ausnahmeregelungen gemäß § 5 Abs. 1 und 2 für das Aufbringen von Klärschlamm auf Dauergrünland bzw. für forstwirtschaftlich genutzte Böden Gebrauch gemacht wird, sind die in Absatz 3 enthaltenen Bestimmungen zum Nachweis der seuchenhygienischen Unbedenklichkeit von Klärschlämmen einzuhalten. Damit wird die durch Salmonellen und anderepathogene Keime mögliche Infektionskette Abwasser-Klärschlamm-Boden-Pflanze-Tier-Mensch wirksam unterbrochen. Eine Desinfektion des zur Grünlanddüngung verwendeten Klärschlammes ist ebenfalls zur Bekämpfung der Parasiten und zur Unterbrechung ihrer Wirts- und Zwischenwirtskreisläufe erforderlich.

Von einer seuchenhygienischen Unbedenklichkeit des Klärschlammes ist auszugehen, wenn eines der in Anhang 2 genannten Verfahren angewandt wurde oder Schlämme aus Abwässern gewonnen werden, die nachweislich keine Krankkeitserreger enthalten.

Für den Fall, daß ein anderes als eines der in Anhang 2 genannten Verfahren zur Hygienisierung des Klärschlammes zur Anwendung kommt, werden die für den Nachweis der seuchenhygienischen Unbedenklichkeit notwendigen Durchführungshinweise und Untersuchungsmethoden durch das Bundesgesundheitsamt im Einvernehmen mit dem Umweltbundesamt veröffentlicht. Diese Veröffentlichung soll 1991 erscheinen.

Eine Definition des dem Feldfutteranbau zuzurechnenden Anbaus landwirtschaftlicher Nutzpflanzen im Sinne der Klärschlammverordnung enthält Absatz 4.

Diese Definition ist wegen der in § 4 Absatz 3 festgelegten Zusatzauflagen bei der Klärschlammaufbringung auf derartige Flächen notwendig.

Zu § 3

In Absatz 1 werden die Schutzziele der Klärschlammverordnung im einzelnen dargestellt. Diese werden durch die nachfolgenden Regelungen konkretisiert.

Absatz 2 schreibt, wie bisher, die Untersuchung des Gehaltes von sieben Schwermetallen im Boden vor der erstmaligen Aufbringung von Klärschlamm vor.

Ergänzt wurde der gleiche Absatz um die Möglichkeit der Befreiung von der Pflicht zur Bodenuntersuchung in den Fällen, in denen die Klärschlammuntersuchungen Schwermetallgehalte ergeben haben, die auf dem Niveau der Hälfte der Bodenwerte der Verordnung liegen.

Neu aufgenommen wurde die in Absatz 3 enthaltene Vorschrift zur Wiederholung der Bodenuntersuchungen gemäß Absatz 2 im Abstand von 15 Jahren. Hierdurch sollen Erkenntnisse darüber gewonnen werden, in welchem Umfang die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung in Verbindung mit anderen Eintragsquellen zur Anreicherung von Schwermetallen in Böden beiträgt. Durch die Pflicht zur Bodenuntersuchung in längeren Zeitabständen wird ein Überschreiten der Bodenwerte der Klärschlammverordnung auch bei vorbelasteten Böden zuverlässig verhindert.
Wie bisher kann die zuständige Behörde zusätzliche Untersuchungen der Schwermetallgehalte des Bodens anordnen; die Anordnung zusätzlicher Untersuchungen hat nunmehr in Abstimmung mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde zu erfolgen.

Absatz 4 enthält die Verpflichtung zur Mitteilung des pH-Wertes der Aufbringungsflächen. Die bislang in Abs. 2 nur einmalig vorgeschriebene Messung des pH-Wertes ist nunmehr regelmäßig, mindestens aber alle drei Jahre erforderlich. Die Kenntnis hierzu ist notwendig, weil in § 4 Abs. 8 unterschiedliche Werte für zulässige Schwermetallgehalte des Bodens und in § 4 Absatz 12 unterschiedliche Werte für zulässige Schwermetallgehalte des Klärschlammes in Abhängigkeit vom pH-Wert des Bodens festgelegt sind.

Die regelmäßige Feststellung des Boden-pH-Wertes ist überdies erforderlich, da gemäß § 4 Absatz 9 eine Aufbringung von Klärschlamm auf Böden mit einem pH-Wert von weniger als 5 verboten ist.

Durch die regelmäßige Messung des pH-Wertes wird zudem erschwert, daß Böden nur deshalb aufgekalkt werden, damit die besonderen Auflagen für Böden mit niedrigem pH-Wert umgangen werden können.
Die Feststellung des pH-Wertes ist auch dann notwendig, sofern von den Ausnahmebestimmungen des § 5 Abs. 4 Gebrauch gemacht wird. (Klärschlammaufbringung bei Überschreiten von Schwermetallwerten im Boden).
Daneben ist der Boden vor der Klärschlammaufbringung auf die Gehalte an Phosphat, Kalium und Magnesium zu untersuchen. Dies entspricht den bereits heute in der landwirtschaftlichen Praxis üblichen Grunduntersuchungen. Die in Vorbereitung befindliche Düngemittelanwendungsverordnung auf Grundlage des Düngemittelgesetzes sieht darüber hinaus eine Untersuchungspflicht bezüglich Stickstoff vor (vgl. § 8).

Absatz 5 enthält, wie bisher, die Pflicht, in Abständen von längstens sechs Monaten den Gehalt des Klärschlammes an sieben Schwermetallen sowie einigen Pflanzennährstoffen zu untersuchen. Zusätzlich ist künftig der Klärschlamm auf die Summe der enthaltenen adsorbierten organisch gebundenen Halogene(AOX), den pH-Wert sowie den Trockenrückstand zu untersuchen.

Die Untersuchungspflicht für Stickstoff erstreckt sich nunmehr sowohl auf den Gehalt des Klärschlammes an Gesamt- als auch an Ammoniumstickstoff. Diese Unterscheidung ist für die Beurteilung der kurzfristig und der erst allmählich verfügbaren Stickstoffanteile im Klärschlamm von Bedeutung. Somit kann die Düngewirkung des Klärschlammes gezielter als bisher genutzt werden.

Die Aufnahme von zusätzlichen Schwermetallen oder anderen Elementen wurde nicht für erforderlich gehalten, da Belastungen allenfalls lokal eine Rolle spielen. In diesen Gebieten können die zuständigen Behörden, wie bisher, Untersuchungen auf zusätzliche Schadstoffe anordnen oder den Abstand zwischen den Untersuchungen der Klärschlämme auf zwei Monate verkürzen.

Eine sinnvolle Ergänzung zu den in der Klärschlammverordnung vorgeschriebenen Schadstoffuntersuchungen kann in Regionen mit nennenswerten Einleitungen gewerblicher Abwässer die jährliche Durchführung einer 33-Elemente Analyse des Klärschlammes gemäß

DIN 38406-E22 vom März 1988 darstellen (sogenannte ICP-Analyse; Bestimmung der 33 Elemente durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv - gekoppeltem Plasma).

Die Regelungen zur neu eingeführten generellen Untersuchungspflicht der Klärschlämme auf die organischen Schadstoffe polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dibenzodioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF) sind in Absatz 6 enthalten. Es besteht zudem grundsätzlich die Verpflichtung zur Wiederholung der Untersuchung auf die erwähnten Schadstoffe im Abstand von jeweils zwei Jahren.

Die Untersuchung der Klärschlämme auf polychlorierte Biphenyle und Dioxine/Furane ist von einer von der zuständigen Behörde benannten Stelle durchzuführen. Die Behörden sollten wegen der schwierigen Analytik nur derartige Stellen berücksichtigen, die ihre Leistungsfähigkeit durch Teilnahme an einem Ringversuch unter Beweis gestellt haben.

In Absatz 7 sind über die bislang in § 3 Absatz 4 bereits enthaltenen Pflichten bei der Durchführung der Untersuchungen auf Schwermetalle nunmehr auch die Pflichten im Zusammenhang mit der Untersuchung auf organische Schadstoffe geregelt.

Die Möglichkeit, den zeitlichen Abstand zwischen zwei Klärschlammuntersuchungen auf 24 Monate zu erhöhen, ist dagegen weggefallen.

Der neu eingefügte Absatz 8 nimmt Fäkalschlämme aus Kleinkläranlagen landwirtschaftlicher Betriebe von den Untersuchungspflichten nach den Absätzen 2 bis 7 aus, sofern diese Schlämme auf betriebseigenen Ackerflächen aufgebracht werden. Sofern landwirtschaftliche Betriebe derartige Ausnahmeregelungen in Anspruch nehmen, haben sie einmalig eine Überprüfung der in Absatz 5 erwähnten Parameter zu veranlassen. Bei der Aufbringung derartiger Schlämme und der mengenmäßigen Beschränkung nach § 6 sind nachteilige Auswirkungen nicht zu besorgen.

Eine Aufbringung derartiger Schlämme auf Grünlandflächen würde u.a. eine Behandlung erforderlich machen, um die seuchenhygienische Unbedenklichkeit zu gewährleisten. Bei den geringen Mengen der von Absatz 8 betroffenen Schlämme ist eine solche Behandlung (einschließlich des notwendigen Kontrollaufwandes) unwirtschaftlich.

Zu § 4

In § 4 sind die im einzelnen auferlegten Aufbringungsverbote oder Beschränkungen aufgeführt. Ausnahmeregelungen von Aufbringungsverboten sind im nachfolgenden § 5 enthalten.

Absatz 1 enthält wie bisher ein Aufbringungsverbot für unbehandelte Klärschlämme.

Ergänzt wurde dieser Absatz um die Bestimmung, daß nur Schlämme aus Anlagen zur Behandlung häuslicher oder ähnlich unproblematischer Abwässer aufgebracht werden dürfen. Diese Klarstellung soll einen Ausschluß nicht geeigneter industrieller Klärschlämme von der landwirtschaftlichen Verwertung noch eindeutiger als bisher ermöglichen.

Durch Absatz 2 wird, wie bisher, das Aufbringen von Klärschlamm auf Gemüse- und Obstanbauflächen untersagt. Dieses Verbot basiert auf hygienischen und ästhetischen Erwägungen. Um zudem einen Übergang organischer Schadstoffe in die Nahrungskette zu unterbinden, ist im Jahr der Aufbringung von Klärschlamm und im Folgejahr der Anbau von Gemüse auf Ackerflächen (Feldgemüse) untersagt. In dieser Zeit ist der Boden zudem zweimal tiefwendend zu bearbeiten (pflügen).

Aus den gleichen Gründen wie in Absatz 2 (Übergang von Spuren organischer Schadstoffe in die Nahrungskette) wird in Absatz 3 die unmittelbare Beschlammung von Pflanzen des Feldfutteranbaus verboten. Die Aufbringung auf Flächen, die auch für den Anbau von Feldfutterpflanzen genutzt werden, ist jedoch zulässig, wenn im Jahr der Klärschlammaufbringung und im Folgejahr kein Feldfutter angebaut wird und eine zweimalige tiefwendende Bodenbearbeitung erfolgt.

Für den Zuckerrübenanbau gelten die gleichen Vorschriften, sofern das Zuckerrübenblatt als Viehfutter verwandt werden soll.

Da Mais kaum durch im Klärschlamm enthaltene Schadstoffpartikel verunreinigt werden kann, ist dieser Anbau von den zusätzlichen Auflagen des sonstigen Feldfutteranbaus ausgenommen.

Im übrigen gelten für den Feldfutteranbau die gleichen Regelungen wie bei der Aufbringung von Klärschlamm auf sonstige Ackerflächen, Rebland und Baumschulland.

Wegen der Möglichkeit der unmittelbaren Aufnahme von Schadstoffpartikeln im Klärschlamm durch Weidetiere ist die Beschlammung des Grünlandes wesentlich kritischer zu betrachten als die Beschlammung von Ackerflächen. Neu in die Klärschlammverordnung aufgenommen wurde daher das in Absatz 4 enthaltene grundsätzliche Verbot für die Aufbringung von Klärschlämmen auf Dauergrünland. Die Voraussetzungen für dieErteilung von Ausnahmeregelungen von diesem Verbot sind in § 5 Absatz 1 genannt

Wie bisher enthält die Klärschlammverordnung ein Aufbringungsverbot für Klärschlamm auf forstwirtschaftlich genutzte Flächen (Absatz 5).

Forstwirtschaftlich genutzte Böden erfordern aus hygienischen Gründen (Pilze, Waldbeeren, Wild) und aus Gründen der Trinkwassergewinnung in Waldgebieten einen besonderen Schutz. Ein Einsatz von Klärschlamm auf Forstflächen dürfte in der Regel nur bei Wiederaufforstung von Kahlflächen und in Forstbaumschulen sinnvoll sein.

Das in Absatz 6 enthaltene Verbot für das Aufbringen von Klärschlamm in Naturschutzgebieten, Naturdenkmalen und Nationalparks soll vor allem verhindern, daß durch Düngung das sich auf extensiv genutzten Flächen ansonsten einstellende Gleichgewicht verschoben wird.

Neu ist das in Absatz 7 enthaltene vorsorgliche Verbot der Klärschlammaufbringung in den Zonen I und II von Wasserschutzgebieten, um eventuellen Beeinträchtigungen des Grundwassers durch Stickstoffauswaschung und der Verlagerung von Schwermetallen oder anderen Schadstoffen vorzubeugen und eine Abschwemmung durch flächenhaft abfließendes Schmelz- und Regenwasser in oberirdische Gewässer, die der Trinkwasserversorgung dienen, zu vermeiden. Zudem wird hierdurch auch Gesichtspunkten der Hygiene und der Ästhetik Rechnung getragen.

In Absatz 8 sind die bisher in § 4 Abs. 4 enthaltenen Bodenwerte für Schwermetalle enthalten.

Bei den Bodenwerten bestand im Vergleich zur geltenden Fassung der Klärschlammverordnung aufgrund eines breit angelegten Forschungsvorhabens (Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode) Änderungsbedarf insbesondere bei Cadmium. Desweiteren wurden vorsorglich die Bodenwerte für Kupfer und Zink abgesenkt. Mit der Senkung des Wertes für Quecksilber wird eine entsprechende Vorgabe der EG-Richtlinie 86/278/EWG vom 12. Juni 1986 ("EG-Klärschlamm-Richtlinie") umgesetzt.

Da Cadmium und Zink in sauren Böden besonders stark in die mobile Phase übergehen, sieht die Verordnung ein Auf-

bringungsverbot für Klärschlämme bereits bei nochmals abgesenkten Bodenwerten für Cadmium und Zink vor, sofern der pH-Wert des Bodens zwischen 5 und 6 liegt. Die abgesenkten Bodenwerte sind auch dann anzuwenden, wenn die vorgesehene Aufbringungsfläche als leichter Boden im Sinne der Reichsbodenschätzung einzustufen ist.

Neu ist das Verbot der Klärschlammaufbringung auf landwirtschaftlich genutzte Flächen in Absatz 9, sofern bei der Bodenuntersuchung gemäß § 3 Absatz 4 ein pH-Wert von 5 oder weniger gemessen wird. Hierdurch wird der bei einzelnen Schwermetallen stark erhöhten Mobilität im sauren Bodenmilieu Rechnung getragen. Es wird hierdurch auch einer derartigen, in der EG-Richtlinie 86/278/EWG enthaltenen Empfehlung entsprochen.

In Absatz 10 werden die zulässigen Gehalte für organische Schadstoffe im Klärschlamm genannt. Bei der Schadstoffgruppe PCB werden Werte für sechs der insgesamt 209 Einzelkongenere festgelegt, die im Hinblick auf den möglichen Transfer in die Nahrungskette von Relevanz sind.

Für die Schadstoffgruppe der Dioxine wird der zulässige Gehalt im Klärschlamm auf der Basis von TCDD-Toxizitätsäquivalenten (TE) festgelegt. Die Festlegung von zulässigen Gehalten für alle oder eine repräsentative Auswahl aus den insgesamt 210 verschiedenen chlorierten Dioxin- und Furankongeneren, die sich in ihren toxischen Effekten stark unterscheiden, ist wegen fehlender Grundlagendaten nicht möglich. Die für die Umrechnung einzelner Kongenere in Toxizitätsäquivalente notwendigen Berechnungsgrundlagen sind in Anhang 1 zur Verordnung wiedergegeben.

Bei den Werten handelt es sich nicht um toxikologisch begründete Grenzwerte, sondern um Vorsorgewerte im Hinblick auf den Boden- und Grundwasserschutz.

Die zulässigen Werte für PCB und Dioxine wurden so festgelegt, daß auch bei Klärschlammaufbringung auf lange Sicht keine bedenkliche Zusatzanreicherung dieser Schadstoffe im Boden aufgrund der Klärschlammverwertung erfolgt.

Die bislang vorliegenden Ergebnisse von Untersuchungen über Dioxingehalte im Klärschlamm deuten darauf hin, daß bei Belastungen des Klärschlammes von mehr als etwa 70 - 80 ng TCDD-Toxizitätsäquivalenten je kg Klärschlamm (Trockenrückstand)spezifische Einleiterquellen vorliegen. Die vor Ort zuständigen Behörden sollten deshalb Dioxinwerte, die den genannten Bereich überschreiten, zum Anlaß nehmen, vorsorglich eventuelle Quellen für Dioxineinträge aufzuspüren und zu verschließen.

Gemäß Absatz 11 ist eine Aufbringung von Klärschlamm auch dann verboten, wenn bei den halbjährlichen Untersuchungen des Klärschlammes gemäß § 3 Absatz 5 für den Summenparameter AOX ein Wert von 500 mg oder mehr festgestellt wurde.

Durch den AOX werden die Gehalte der adsorbierten halogenorganischen Verbindungen im Klärschlamm erfaßt, wobei es sich vor allem um chlororganische Verbindungen handelt.
Da die chlororganischen Verbindungen in der breiten Palette der hochtoxischen Stoffe stark vertreten sind, ist es sinnvoll, nicht nur den Eintrag besonders problematischer Einzel-

verbindungen, sondern auch den Eintrag insgesamt der Vielzahl dieser Stoffverbindungen zu begrenzen.

Absatz 12 der Novelle der Klärschlammverordnung enthält die in § 4 Absatz 7 der bislang gültigen Fassung der Klärschlammverordnung geregelten Werte für zulässige Schwermetallgehalte im Klärschlamm.
Drastisch reduziert wurden die zulässigen Gehalte für die Schadstoffe Cadmium und Quecksilber.

Wie bei den Bodenwerten gelten auch für diese Schadstoffe in Klärschlämmen dann zusätzlich verschärfte Werte, wenn Klärschlämme auf Böden aufgebracht werden, deren pH-Wert zwischen5 und 6 liegt oder die im Rahmen der Reichsbodenschätzung als leichte Böden eingestuft wurden.

Um die Bestimmungen für den Einsatz von Gemischen, die unter Verwendung von Klärschlamm hergestellt werden, bundesweit zu vereinheitlichen, ist in Absatz 13 festgelegt, daß die Schwermetallwerte sowohl für den eingesetzten Klärschlamm als auch für das hergestellte Gemisch anzuwenden sind. Ergänzend ist vorgeschrieben, daß auch bei der Aufbringung eines Gemisches die sich bei gleichzeitiger Ausnutzung der zulässigen Schwermetallgehalte im Klärschlamm (Absatz 12) und der gemäß § 6 höchstzulässigen Aufbringungsmenge ergebende Schwermetallfracht (z.B. bei Chrom: 4,5 kg) nicht überschritten werden darf. (Ein Berechnungsbeispiel ist bei den Ausführungen zu § 5 Absatz 7 angegeben).

Durch diese Konkretisierungen soll verhindert werden, daß Klärschlämme nur deshalb mit anderen Stoffen vermischt werden,

um die Schwermetallwerte der Klärschlammverordnung einzuhalten. Außerdem soll unterbunden werden, daß die zur Vermischung eingesetzten Materialien zu einer übermäßigen Schwermetallanreicherung beitragen.

Zu § 5

Absatz 1 regelt die Voraussetzungen für die Erteilung von Ausnahmegenehmigungen zur Aufbringung von Klärschlamm auf Dauergrünland. Hierfür ist generell die Zustimmung der zuständigen Landwirtschaftsbehörde erforderlich.

Voraussetzung für die Erteilung einer Ausnahmegenehmigung ist zudem der jährliche Nachweis, daß für die Schadstoffe polychlorierte Biphenyle die Werte von 0,1 mg für sechs Kongenere und polychlorierte Dibenzodioxine/-furane 50 Nanogramm TCDD-Toxizitätsäquivalente im Klärschlamm (je kg Trockenmasse) unterschritten werden. Damit sind die zulässigen Höchstwerte für organische Schadstoffe im Klärschlamm im Fall der Aufbringung auf Dauergrünland im Vergleich zur Aufbringung auf sonstige landwirtschaftlich genutzte Flächen halbiert. Durch die zudem verringerten Aufbringungsmengen gemäß § 6 Abs. 2 und die Nutzungsbeschränkungen nach einer Klärschlammaufbringung im Jahr des Aufbringens wird die Möglichkeit der Aufnahme von Partikeln dieser Schadstoffe durch Weidetiere weitgehend unterbunden. Schließlich trägt die in § 6 Absatz 2 enthaltene Bestimmung, daß nur Klärschlämme mit einem Trockengehalt von weniger als 5 % auf Dauergrünlandflächen aufgebracht werden dürfen, dazu bei, daß Schadstoffpartikel kaum an Pflanzen anhaften bleiben.

Für den Fall, daß im Einvernehmen mit der zuständigen forstwirtschaftlichen Fachbehörde eine Ausnahmegenehmigung für die Aufbringung von Klärschlamm auf forstwirtschaftlich genutzte Böden (Forstbaumschulen, Aufforstungsflächen) erteilt wird, ist zukünftig der Nachweis der seuchenhygienischen Unbedenklichkeit erforderlich (Absatz 2).

Außerdem sind die Klärschlämme in den Boden einzuarbeiten; dies schließt eine Aufbringung in Wäldern allein schon aus technischen Gründen aus.

In Naturschutzgebieten kann mit Zustimmung der zuständigen Naturschutzbehörde im Ausnahmefall die Klärschlammaufbringung auf Ackerflächen zugelassen werden (Absatz 3).

Sofern eine Bodenuntersuchung gemäß § 3 Absatz 2 oder 3 eine Überschreitung der in § 4 Absatz 8 genannten Werte ergibt, ist eine Klärschlammaufbringung nur bei Zustimmung der zuständigen Behörde im Einvernehmen mit der landwirtschaftlichen Fachbehörde möglich (Absatz 4). Die Zustimmung kann insbesondere dann erfolgen, wenn die Überschreitung allein auf dem Gehalt an kaum pflanzenverfügbaren geogenen Schwermetallen beruht, wie es insbesondere für Nickel in einigen Regionen der Fall ist.

Eine Ausnahmegenehmigung kann nicht erteilt werden, wenn die für Cadmium und Quecksilber festgelegten Bodenwerte überschritten werden oder der pH-Wert des Bodens nicht dauerhaft den Wert von 7 erreicht oder noch höher liegt.

Die EG-Richtlinie 86/278/EWG vom 12. Juni 1986 über den "Schutz der Umwelt und insbesondere der Böden bei der Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft" läßt eine Überschreitung der von den Mitgliedstaaten festgesetzten Bodenwerte um maximal 50 % zu, sofern der pH-Wert der Böden ständig mehr als 7 beträgt und keine Gefährdung für Mensch und Umwelt zu besorgen ist.
Bei Überschreiten der in § 4 Absatz 10 der Verordnung genannten Werte für polychlorierte Biphenyle und für Dioxine/Furane ist eine ausnahmsweise Aufbringung von Klärschlamm bei Genehmigung der zuständigen Behörde und bei Zustimmung der zuständigen Landwirtschaftsbehörde möglich (Absatz 5). Bei der Entscheidung sind eventuell vorliegende Erkenntnisse über möglicherweise bestehende Vorbelastungen des Bodens sowie über zukünftig noch erfolgende Klärschlammgaben zu berücksichtigen.

Ausnahmen sind daher insbesondere dann denkbar, wenn die Klärschlammaufbringung nur noch einmal oder nur noch wenige Male erfolgen soll. Ausnahmen kommen auch dann in Betracht, wenn sichergestellt wird, daß bei Aufbringung von Klärschlamm in den folgenden Jahren die Dioxinwerte zumindest im Umfang der durch die Ausnahme zugelassenen Überschreitung unterschritten werden.

Unmittelbare Gefahren sind bei maßvollen Überschreitungen der in der Verordnung genannten Werte nicht zu erwarten, sofern derartige Schlämme einmalig oder nur wenige Male aufgebracht werden.

Sofern Ausnahmegenehmigungen erteilt werden, kann die zuständige landwirtschaftliche Fachbehörde zusätzliche Untersuchungen auf Dioxine/Furane und/oder polychlorierte Biphenyle veranlassen.

Die regelmäßige Aufbringung von Klärschlamm mit einem Dioxingehalt von weniger als 50 ng (TE) je kg Klärschlamm-Trockenrückstand bewirkt auf Ackerflächen selbst nach Jahrzehnten einen kaum meßbaren Anstieg des Dioxingehaltes im Boden. Vor diesem Hintergrund werden die Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen, deren Klärschlamm bei mindestens zwei aufeinanderfolgenden Untersuchungen einen Dioxingehalt von weniger als 50 ng (TE) je kg Schlamm-Trockenmasse aufweisen, durch Absatz 6 für fünf Jahre von den sehr aufwendigen Dioxinuntersuchungen ausgenommen, sofern die Aufbringung nicht auf Grünland erfolgt. Eine erneute Pflicht zur Untersuchung der Klärschlämme entsteht, wenn sich das an die betroffene Abwasserbehandlungsanlage angeschlossene Einzugsgebiet wesentlich - z.B. durch Industrieansiedlung - ändert.

Absatz 7 regelt die Voraussetzungen für die Erteilung von Ausnahmegenehmigungen zur Aufbringung von Klärschlamm bei Überschreitung der gemäß § 4 Absatz 12 zulässigen Schwermetallgehalte im Klärschlamm.

Wie bisher darf eine Ausnahmeregelung bei Überschreiten der Schwermetallgehalte des Klärschlammes nur dann erteilt werden, wenn pro Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche hierdurch keine höheren Schwermetallfrachten zugeführt werden, als bei gleichzeitiger Ausnutzung der zulässigen Schwermetallgehalte und der höchstzulässigen Aufbringungsmengen gemäß § 6. (Be-

rechungsbeispiel: Der zulässige Wert für Chrom im Klärschlamm beträgt 900 mg/kg Klärschlamm-Trockenmasse. Bei einer maximal zulässigen Aufbringung von 5 t Klärschlamm-Trockenmasse innerhalb von 3 Jahren ergibt sich hieraus eine maximale Zufuhr von 4,5 kg Chrom je Hektar innerhalb von 3 Jahren. Für den Fall, daß eine Behörde eine Ausnahmegenehmigung zur Aufbringung eines Klärschlammes erteilt, dessen Chromgehalt 900 mg je kg überschreitet, so ist die Aufbringungsmenge so weit zu vermindern, daß die maximale Zufuhr von 4,5 kg je Hektar nicht überschritten wird).
Bei der Erteilung einer derartigen Ausnahmegenehmigung hat die landwirtschaftliche Fachbehörde mitzuwirken. An die Erteilung einer solchen Genehmigung sind strenge Maßstäbe anzulegen.

Zu § 6

Wie bisher dürfen auf landwirtschaftlich genutzte Ackerflächen im Regelfall nicht mehr als 5 Tonnen Klärschlamm-Trockenmasse je Hektar innerhalb von 3 Jahren aufgebracht werden (Absatz 1). Eine Erhöhung der Aufbringungsmenge auf höchstens 10 Tonnen je Hektar ist bei Klärschlammkompost als Ausnahme auch weiterhin möglich, wenn höchstens die Hälfte der gemäß § 4 Absatz 12 zulässigen Schwermetallgehalte und die Hälfte der gemäß § 4 Absatz 10 zulässigen Gehalte an organischen Schadstoffen erreicht wird.

Ausnahmegenehmigungen für weitere Erhöhungen der Aufbringungsmengen sind zukünftig wegen der Gefahr der Überdüngung von Flächen nicht mehr zulässig.

Die genannten Höchstmengen an Klärschlamm dürfen nicht ausgenutzt werden, wenn dies zu einer Überdüngung führen würde. In diesem Fall sind die Klärschlammengen so zu bemessen, daß Überdüngungen nicht erfolgen (vgl. § 8).

In Absatz 2 ist geregelt, daß auf Dauergrünland jährlich höchstens 1 Tonne Klärschlamm-Trockenmasse je Hektar aufgebracht werden darf.

Die Bestimmung, daß keine Klärschlämme mit einem Trockengehalt von mehr als 5 % auf Dauergrünlandflächen aufgebracht werden dürfen, soll unterbinden, daß Schadstoffpartikel an den Pflanzen haften bleiben.

Zum Zweck der Konkretisierung und der bundesweiten Vereinheitlichung wird in Absatz 3 geregelt, daß sich die mengenmäßige Beschränkung bei der Aufbringung eines unter Verwendung von Klärschlamm hergestellten Gemisches auf den Klärschlamm bezieht und nicht auf das Gemisch.

Zu § 7

Die neuen Regelungen über die Unterrichtung auch der landwirtschaftlichen Fachbehörden in den Regionen, in denen die Klärschlämme aufgebracht werden, verbessert die Kontrolle über die ordnungsgemäße Aufbringung (Absätze 1 und 2).

Wie schon bisher, sind die Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen verpflichtet, bei der Abgabe oder dem Aufbringen von Klärschlamm einen Lieferschein nach dem im Anhang 3 zur Ver-

ordnung vorgegebenen Muster zu erstellen und dem Landwirt zuzuleiten.

Die Pflicht des Betreibers von Abwasserbehandlungsanlagen zur Aufbewahrung des Doppels des Lieferscheins beträgt nunmehr 30 Jahre, nachdem sie bislang 5 Jahre betragen hat. Hierdurch soll eine bessere Nachweisführung über die ordnungsgemäße Klärschlammaufbringung im Fall eventueller Auseinandersetzungen möglich werden (Absatz 2).

Die zur Erfüllung der Berichtspflicht nach Artikel 17 der EG-Richtlinie 86/278/EWG notwendigen Informationen sind im Absatz 3 wiedergegeben. Das Verfahren zur Weiterleitung der von den Ländern zur Verfügung zu stellenden Daten ist in Absatz 4 geregelt.

Von der Pflicht zum Ausfüllen eines Lieferscheins werden durch Absatz 5 die Betreiber von Kleinkläranlagen ausgenommen, die Fäkalschlämme auf eigene landwirtschaftlich genutzte Flächen aufbringen. Eine solche Pflicht wäre mit einem unangemessenen Aufwand verbunden (vgl. § 3 Abs. 8).

Zu § 8

Die Bestimmungen in § 8 verpflichten die zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörden, einen Verteilungsplan über die aufgebrachten Klärschlämme zu erstellen. Dies verbessert die Kontrolle über die bestimmungsgemäße Aufbringung von Klärschlamm.

Durch diese Regelungen sowie den in § 8 enthaltenen Bezug auf die Bestimmungen des Düngemittelgesetzes werden die Anwender von Klärschlamm verpflichtet, die Düngewirkung des Klärschlammes bei der Verabreichung sonstiger Düngemittel in Zukunft stärker zu berücksichtigen. Die zulässige Aufbringungsmenge an Klärschlamm orientiert sich somit nicht nur an den gemäß § 6 höchstens erlaubten Mengen, sondern auch an den unter dem Aspekt des spezifischen Düngemittelbedarfs sinnvollen Mengen.

Die in Vorbereitung befindliche Düngemittelanwendungsverordnung wird die Anforderungen an den Einsatz von Hauptnährstoffdüngemitteln konkretisieren.
Durch die enge Einbindung der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörden werden die Grundlagen für eine qualifizierte Beratung der Anwender von Klärschlamm geschaffen. Die Bestimmungen des § 8 dienen vor allem dem Schutz des Bodens und des Grundwassers vor dem übermäßigen Eintrag von Pflanzennährstoffen.

Zu § 9

Durch diesen neu eingefügten Paragraphen wird festgelegt, daß auf tiefgefrorenem oder stark schneebedecktem Boden die Aufbringung von Klärschlamm verboten ist.

Ziel ist es, Abschwemmungen vor allem in Oberflächengewässer zu vermeiden.

Zu § 10

Vorsätzliche oder fahrlässige Verstöße gegen die in § 10 aufgeführten Pflichten sind in Verbindung mit § 18 Abs. 1 Nr. 11 des Abfallgesetzes des Bundes mit Bußgeld bewehrt.

Zu § 11

Die Vorschrift regelt das Inkrafttreten der neuen Verordnung sowie das Außerkrafttreten der Klärschlammverordnung vom 25. Juni 1982 (BGBl. I S. 734).

Zur Umsetzung der Verordnung in die Verwaltungspraxis bedarf es des Erlasses von Zuständigkeits- und Verwaltungsvorschriften in den Ländern. Es ist daher erforderlich, die neue Verordnung erst nach einer Übergangsfrist in Kraft treten zu lassen.

Drucksache 493/91

Anhang 1, AbfKlärV (März 1991)

Probenahme, Probevorbereitung und Untersuchung von Klärschlamm und Boden

1. Klärschlamm

1.1 Probenahme

Für die nach § 3 und § 5 vorgeschriebenen Untersuchungen des Klärschlammes erfolgt die Probenahme nach DIN 38 414, Teil 1 (Ausgabe November 1986)[1] in dem Zustand des Klärschlammes, wie dieser auf die landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht wird.

Zur Gewährleistung repräsentativer Analysenergebnisse sind Sammelproben auf folgende Weise herzustellen:

Vor dem Stichtag der Untersuchung sind von mindestens 5 verschiedenen Klärschlammabgaben jeweils 5 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 4 parallele Untersuchungen zu gewährleisten.
Die Teilmenge wird in einen gut verschließbaren, geeigneten Behälter (z.B. aus Aluminium) abgefüllt und umgehend der Untersuchungsstelle zugestellt.

---

[1] Bezugsquelle siehe Abschnitt 4

1.2 Probevorbereitung

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 dem Trockenrückstand bestimmt werden, ist eine Teilprobe zu entnehmen, die mindestens ausreicht, um 4 parallele Untersuchungen zu gewährleisten.

Für die Gefriertrocknung wird ebenfalls eine Teilprobe entnommen, die mindestens ausreicht, um 4 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.

1.3 Durchführung der Untersuchungen

Beim Arbeiten mit frischem und gefriergetrocknetem Klärschlamm sind die üblichen Sicherheitsregeln für das Arbeiten in mikrobiologischen Laboratorien[1)] 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).

[1)] 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

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 (HCL) = 0,5 mol/l

III.2 Natronlauge-Lösung

c (NaOH) = 0,25 mol/l

III.3 Phenolphthaleinlösung

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

IV. Übliche Laborgeräte

V. Durchführung[1)]

V.1 Probenvorbereitung

Von der nach DIN 38 414 Teil 2[2)] bei 105°C getrockneten und nach DIN 38 414 Teil 7[2)] 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 nach Abschn. III.1 versetzt. Der Meßkolben wird bis zur Beendigung der Hauptreaktion in der Kälte stehen gelassen. Darauf wird vorsichtig erhitzt und 5 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 Abschn. V.1) werden in einen 200 ml Meßkolben pipettiert und unter Zusatz von Phenolphthaleinlösung nach Abschn. III.3 mit Natronlauge nach Abschn. 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).

[1)] siehe Methodenbuch Bd. II des VDLUFA "Untersuchung von Düngemitteln"

[2)] Bezugsquelle vgl. Abschnitt 4

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:

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

$$B = (x + 2\ y) \quad (ml)$$

- 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 für CaO
  C_2 = 2,502 für $CaCO_3$

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 und § 5 Abs. 1 vorgeschriebene Bestimmung der 6 ausgewählten PCB-Kongenere im Klärschlamm

geeignet. Es basiert auf den Normen DIN 51 527 Teil 1 (4)[1)], DIN 38 407 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 bzw. 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, koeluierende 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.

[1)] Bezugsquelle vgl. Abschnitt 4

Drucksache 493/91

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 2 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 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 2 Stunden bei 400 °C getrocknet.

89 g des getrockneten Aluminiumoxids werden mit 11 g Wasser versetzt und in einer verschlossenen Flasche solange 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 5 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 5 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 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 soviel internem Standard versetzt, daß das Meßsignal des internen Standards in der Meßlösung nach Abschnitt V.3.1 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 o.g. 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 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.

IV.1 Übliche Laborgeräte

IV.2 Kapillargaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor (ECD)

IV.3 Gaschromatographische Trennsäule

Siehe DIN 51 527 Teil 1[1)], Abschnitt 5.3 (4) und DEV F2[1)], Abschnitt 7.2.2 (5).

[1)] Bezugsquelle vgl. Abschnitt 4

IV.4 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 6 PCB-Komponenten und Decachlorbiphenyl regelmäßig, mindestens jedoch bei jeder neuen Charge des Packungsmaterials zu überprüfen.

IV.4.1 Aluminiumoxid-Trennsäule

Eine Chromatographiesäule nach Abschnitt IV.4 wird mit einem Glaswollpfropfen versehen und mit 2 g in Hexan aufgeschlämmtem Aluminiumoxid (siehe Abschnitt III.8.1) gefüllt.

IV.4.2 Silbernitrat/Kieselgel-Trennsäule

Eine Glassäule nach Abschnitt IV.4 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 38 414 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 Dodecan in n-Hexan) auf etwa 5 ml eingeengt, quantitativ in einen 10 ml Meßkolben überführt 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.

[1)] Bezugsquelle vgl. Abschnitt 4

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 2 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 Hexan nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Natriumsulfat wird zweimal mit wenig Hexan gewaschen, und die gesamte Hexanphase wird schonend mit Stickstoff auf 1 ml eingeengt.

V.2.1.2 Aluminiumoxid-Trennsäule

Die auf 1 ml eingeengte Hexanphase nach Abschnitt V.2.1.1 wird quantitativ mit einer Pipette auf die mit Hexan vorgewaschene Aluminiumoxid-Trennsäule nach Abschnitt IV.4.1 aufgegeben. Das Rückstandsgefäß wird mit 0,5 ml 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 Hexan bzw. einem Volumen, das nach Abschnitt IV.4 ermittelt wurde, eluiert. Das Eluat wird bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom schonend auf ca. 3 ml eingeengt und zur GC-Analyse im Meßkolben mit 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 Hexan vorgewaschene Silbernitrat/Kieselgelsäule nach Abschnitt IV.4 aufgegeben.

Wenn der Meniskus des Extraktes gerade in die Oberfläche der Packung einsickert, werden 40 ml 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 eingeengt und zur GC-Analyse im Meßkolben mit Hexan auf 5 ml aufgefüllt.

VI. Gaschromatographische Bestimmung

Die Identifizierung und Quantifizierung der 6 PCB-Kongenere 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 51 527 Teil 1[1)], Abschnitte 9.3 und 10 (4), DEV F2[1)], 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-Komponente 101 und o,p'-DDE bzw. α-Endosulfan sowie zwischen PCB 138 und p,p'-DDT auftreten.

[1)] Bezugsquelle vgl. Abschnitt 4

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 bzw. 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 38 402 Teil 51[1)] (1) durch mindestens 5 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_{Iej} gesetzt. Ebenso die den Meßwerten zugrundeliegenden Massenkonzentrationen β_{iej} und β_{Iej}.

Aus diesen Verhältnissen werden durch lineare Regressionen die Kalibrierfunktionen (1) berechnet:

$$\frac{y_{ie}}{y_{Ie}} = m_{iI} * \frac{\beta_{ie}}{\beta_{Ie}} + b_{iI} \qquad (1)$$

[1)] Bezugsquelle vgl. Abschnitt 4

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 µg/l

β_{Ie} Massenkonzentration des internen Standards in µg/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 VOLUFA) (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 ggf. ein anderes Nachweisverfahren heranzuziehen, z.B. die Massenspektrometrie in Form der GC/MS-Kopplung.

VIII.2 Quantifizierung

Die identifizierten PCB-Kongenere 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:

$$\beta_i = \frac{\frac{y_i}{y_I} - b_{iI}}{m_{iI}} * \frac{M_I}{E} \qquad (2)$$

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 u.a. 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 o.g. Referenzen ist u.a. besonders Wert darauf zu legen, daß:

a) pro Analysenserie mindestens 1 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 nachvollziehbarer 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 6 PCB-Kongenere 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 o.g. 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 und § 5 Absatz 1 und 5 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 ^{13}C-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- bzw. PCDF-Isomeres 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 eine beispielhafte Vorgehensweise (24) niedergelegt:

50 g (in Einzelfällen auch weniger) der gefriergetrockneten und gemahlenen 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 Toluolextrakt wird auf ca. 25 ml eingeengt. In einigen Fällen kann der Extrakt nur auf etwa 40 ml eingeengt 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 eingeengt werden kann, wird mit Benzol auf 200 ml aufgefüllt. Von den so erhaltenen Extrakten wird ein Aliquot (das einer Trockenmasse von 2 g entspricht) entnommen und für die Analyse auf die übrigen Komponenten verwendet. 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 (bzw. 400 ml) Benzol und 300 ml (bzw. 500 ml) Hexan/Dichlormethan (98:2) eluiert. Die Eluate werden verworfen. Anschließend wird mit 300 ml 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/H_2SO_4 (10 g), Kieselgel (2 g) und Kieselgel/$AgNO_3$ (5 g) chromatographiert. Eluiert wird mit 300 ml Hexan. Das Eluat wird auf ca. 5 ml eingeengt 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 eingeengt, in ein 3 ml Probengläschen überführt, das Lösungsmittel im Stickstoffstrom abgeblasen und der "Rückstand" mit ca. 50 µl Toluol aufgenommen. Nachdem die Wandung des Probegläschens mit dem Lösungsmittel sorgfältig gespült wurde, werden 5 ng $^{13}C_6$-1,2,3,4-TetraCDD zugesetzt und das Volumen der Probenlösung auf ca. 20 µl reduziert.

V. Gaschromatographisch/massenspektrometrische Analyse (GC/MS)

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

VI. Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle

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

a) Höhe und Reproduzierbarkeit der Wiederfindungsraten (WFR) der ^{13}C-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 der nach § 4 Abs. 10 und § 5 Abs. 1 dieser Verordnung zu überprüfenden Werte heranzuziehen.

1.3.3.3 Literatur

(1) DIN (Hrsg.) — Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und lineare Kalibrierfunktion für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen. DIN 38 402 Teil 51, Beuth Verlag, Berlin 1986

(2) DIN (Hrsg.) — Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz. DIN 38 414 Teil 2, Beuth Verlag, Berlin 1985

(3) DIN (Hrsg.) — Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen. DIN 38 414 Teil 7, Beuth Verlag, Berlin 1983

(4) DIN (Hrsg.) — Bestimmung polychlorierter Biphenyle. DIN 51 527 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 (F 2). VCH-Verlagsges. mbH, 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: Occurence, 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 polychlorierten Biphenylen (PCB). VDLUFA-Schriftenreihe, Heft 12, VDLUFA Verlag, Darmstadt 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)	Erichson, M.D.	Analytical Chemistry of PCBs. Butterworth Publishers, Boston 1986

(16) Erichson, 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., LUFA 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. Tübingen 1988

1.4 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 Schwermetalles 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.

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 ca. 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, bei Grünland und Forstflächen mindestens 30 Einstiche bis zu einer Tiefe von 10 Zentimetern erforderlich. Die Einstiche sind gleichmäßig über die Fläche zu verteilen.

Die Durchschnittsprobe wird an der Luft getrocknet, falls erforderlich zerdrückt, gesiebt (<2mm), gemischt und Teilproben nach DIN 38 414, Teil 7[1)] auf eine Korngröße von 0,1 Millimeter zerkleinert.

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

[1)] Bezugsquelle vgl. Abschnitt 4

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 38 414, Teil 7 (Ausgabe Januar 1983)[1] (Königswasseraufschluß) aufgeschlossen.

Die Messung erfolgt bei Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel und Zink nach der DIN-Norm 38 406, Teil 22 (Ausgabe März 1988)[1], für Quecksilber nach der DIN-Norm 38 406 Teil 12 (Ausgabe Juli 1988[1].

Die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen sind - abweichend von o.g. DIN-Normen - in Milligramm je Kilogramm lufttrockenen Bodens 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 Methoden[2] ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Milligramm je Kilogramm lufttrockenen Bodens anzugeben.

---

[1] Bezugsquelle vgl. Abschnitt 4

[2] siehe z.B. VDLUFA-Schriftenreihe, Heft 15 (s. Abschnitt 5)

2.2.3 Bestimmung des pH-Wertes

Die Bestimmung des pH-Wertes ist nach der DIN-Norm 19 684/T 1 (1977)[1] durchzuführen.

3. Qualitätssicherung und -kontrolle

Die Untersuchungsstellen sind verpflichtet, die Verläßlichkeit der Analysenergebnisse durch geeignete Maßnahmen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle[2] abzusichern. Dazu gehört unter anderem die erfolgreiche Teilnahme an Ringversuchen des zuständigen Bundeslandes.

4. 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

---

[1] Bezugsquelle vgl. Abschnitt 4

[2] siehe z.B. AQS-Analytische Qualitätssicherung. Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen.
Hrsg.: LAWA, E. Schmidt Verlag, Berlin 1989

- das Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch) im Verlag J. Neumann-Neudamm in Melsungen

5. 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 25.06.1982, VDLUFA-Schriftenreihe, Heft 15, VDLUFA-Verlag, Darmstadt 1986

Drucksache 493/91

Abbildung 1

Schema der PCB – Bestimmung in Klärschlamm

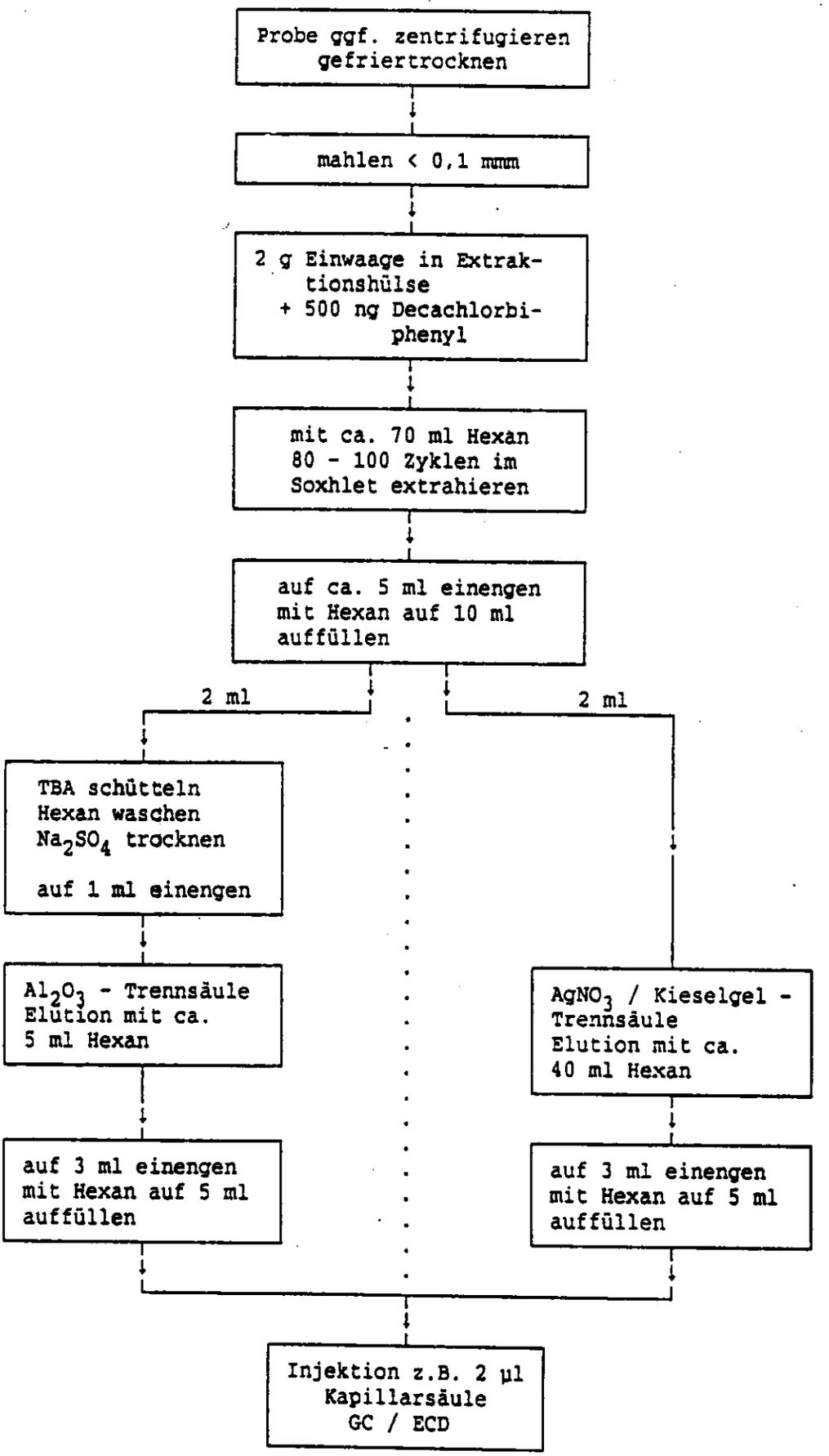


Tabelle 1: **Untersuchungsmethoden für Klärschlamm**

Lfd. Nr.	Parameter	Untersuchungsmethode(n)[1]	Matrix/Probenvorbereitung
1	pH-Wert	DIN 38 414, Teil 5 (Ausgabe September 1981)	Originalprobe
2	Trockenrückstand	DIN 38 414, Teil 2 (Ausgabe November 1985)	Originalprobe
3	Glühverlust (Organische Substanz)	DIN 38 414, Teil 3 (Ausgabe November 1985)	Trockenrückstand
4	Gesamt-Stickstoff	DIN 19 684, Teil 4 (Ausgabe Februar 1977) (Destillationsverfahren)	Originalprobe
5	Ammonium-Stickstoff	DIN 38 406, Teil 5 (Ausgabe Oktober 1983)	Originalprobe
6	Blei	DIN 38 406, Teil 6 (Ausgabe Mai 1981) DIN 38 406, Teil 22 (Ausgabe März 1988)	Königswasseraufschluß[2]
7	Cadmium	DIN 38 406, Teil 19 (Ausgabe Juli 1980) DIN 38 406, Teil 22 (Ausgabe März 1988)	Königswasseraufschluß[2]
8	Calcium	DIN 38 406, Teil 3 (Ausgabe September 1982) DIN 38 406, Teil 22 (Ausgabe März 1988)	Königswasseraufschluß[2]
9	Chrom	DIN 38 406, Teil 10 (Ausgabe Juni 1985) DIN 38 406, Teil 22 (Ausgabe März 1988)	Königswasseraufschluß[2]
10	Kalium	DEV Verfahren E 13 (5. Lieferung 1968) DIN 38 406,Teil 22 (Ausgabe März 1988)	Königswasseraufschluß[2]
11	Kupfer	DIN 38 406, Teil 22 (Ausgabe März 1988)	Königswasseraufschluß[2]
12	Magnesium	DIN 38 406, Teil 3 (Ausgabe September 1982) DIN 38 406, Teil 22 (Ausgabe März 1988)	Königswasseraufschluß[2]
13	Nickel	DIN 38 406, Teil 22 (Ausgabe März 1988)	Königswasseraufschluß[2]
14	Phosphor	DIN 38 414, Teil 12 (Ausgabe November 1986) DIN 38 406, Teil 22 (Ausgabe März 1988)	Königswasseraufschluß[2]
15	Quecksilber	DIN 38 406, Teil 12 (Ausgabe Juli 1988)	Königswasseraufschluß[2]
16	Zink	DIN 38 406, Teil 8 (Ausgabe Oktober 1980) DIN 38 406, Teil 22 (Ausgabe März 1988)	Königswasseraufschluß[2]
17	Adsorbierte, organisch gebundene Halogene (AOX)	DIN 38 414, Teil 18 (Ausgabe November 1989)	Trockenrückstand

1 Bezugsquellen siehe Abschnitt 4
2 des Trockenrückstandes nach DIN 38 414, Teil 7 (Ausgabe Januar 1983)[1]

Drucksache 493/91

Anhang 2

Verfahren zur **Entseuchung von Klärschlämmen gemäß § 2 Abs. 3 AbfKlärV**

Eine Entseuchung von Klärschlämmen ist möglich unter Nutzung von

a. einer ausreichenden Hitzeeinwirkung, sei es über
   Fremderhitzung z.B. bei der
      Schlammpasteurisierung,
      thermischen Konditionierung o.ä.,
   Selbsterhitzung bei der
      aerob-thermophilen Schlammstabilisierung oder der
      Schlammkompostierung,
   Hitzeentwicklung,
      wie diese durch Zugabe von ungelöschtem Kalk zum Klärschlamm zu erreichen ist.

b. einer ausreichenden pH-Wert-Verschiebung,
      wie diese durch die Zugabe von Kalkhydrat zum Beispiel bei der Schlammkonditionierung oder durch die Zugabe von Branntkalk eintritt.

c. einer ausreichenden ionisierenden Bestrahlung.

Verfahren zur Entseuchung von Klärschlämmen, für die aufgrund der bereits auf breiterer Basis vorliegenden, auch in der Untersuchungsmethodik ausreichend gesicherten Ergebnisse bei nachstehend definierten Verfahrens- und Prozeßbedingungen die Verfahrenskontrolle schon jeweils grundsätzlich als erfüllt gilt

Zu diesen Verfahren gehören
- die Schlammpasteurisierung (Vorpasteurisierung),
- die aerob-thermophile Schlammstabilisierung (ATS),
- die aerob-thermophile Schlammbehandlung mit anschließender Faulung,
- die Behandlung von Klärschlamm mit Kalk als $Ca(OH)_2$ (Kalkhydrat, Löschkalk),
- die Behandlung von Klärschlamm mit Kalk als CaO (Branntkalk, ungelöschter Kalk),
- die Kompostierung von Klärschlamm in Mieten,
- die Kompostierung von Klärschlamm in Reaktoren.

Bei den vier Verfahren der Schlammstabilisierung bzw. der Kompostierung kann die Entseuchung der Klärschlämme simultan erreicht werden.

1 **Schlammpasteurisierung (Vorpasteurisierung)**

- Verfahrensbeschreibung

Bei der Pasteurisierung erfolgt eine Erhitzung des nach § 3 Abs. 2 AbfKlärV definierten Rohschlammes unter Zufuhr von Wärme auf Temperaturen unterhalb 100°C, mindestens jedoch 65°C, während einer Einwirkzeit von mindestens 30 Minuten vor einer Schlammstabilisierung als sogenannte Vorpasteurisierung. Dabei ist eine maschinelle Zerkleinerung gröberer Bestandteile vor der Erhitzung erforderlich. Um sicherzustellen, daß alle Schlammpartikel der geforderten Reaktionstemperatur und Einwirkzeit ausgesetzt sind, darf ihre Größe 5 mm nicht überschreiten.
Andere Temperatur/Zeit-Kombinationen wie z.B.

70°C - 25 Minuten
75°C - 20 Minuten
80°C - 10 Minuten

können ebenfalls angewandt werden. Auch bei noch höheren Temperaturen darf eine Einwirkzeit von 10 Minuten nicht unterschritten werden.

- Betriebskontrolle

Zur Überwachung der Prozeßbedingungen sind fortlaufend und prüffähig aufzuzeichnen
- die Temperatur im Reaktor und
- die Einwirkzeit.

2 **Aerob-thermophile Schlammstabilisierung (ATS)**

- Verfahrensbeschreibung

Im ATS-Prozeß treten bei Luft (Sauerstoff)-Zufuhr infolge exothermer mikrobieller Abbau- und Stoffwechselvorgänge eine Erwärmung und eine pH-Wert-Erhöhung auf Werte um pH 8 im Klärschlamm auf. Eine gute Wärmedämmung des Reaktionsbehälters, die richtige Bemessung der Luftzufuhr und eine ausreichende Konzentration organischer Trockenmasse vorausgesetzt, können im ATS-Prozeß Temperaturen erreicht werden, die neben der Stabilisierung auch eine Entseuchung des Klärschlammes sicherstellen. ATS-Anlagen sollten wenigstens zweistufig (d.h. mit zwei Reaktionsbehältern in Reihenschaltung) betrieben werden, um die seuchenhygienischen Nachteile von Kurzschlußströmungen zu unterbinden. Als Aufenthaltszeiten sind bei gleichen Behältergrößen mindestens fünf Tage im Gesamtsystem vorzusehen.
Unter Berücksichtigung des Chargenbetriebes (z.B. pro Tag 1 Stunde Beschickung) und 23 Stunden Stabilisierung (Einwirkzeit) und des damit zwangsläufig verbundenen zeitweiligen Temperaturabfalls im Reaktor sind folgende Einwirkzeiten und Temperaturen erforderlich:

- 23 Stunden bei 50°C oder
- 10 Stunden bei 55°C oder
- 4 Stunden bei 60°C

- Betriebskontrolle

Zur Überwachung der Prozeßbedingungen sind fortlaufend und prüffähig aufzuzeichnen:

- die Temperaturen und deren Einwirkzeiten in den Behältern an je mindestens zwei Meßstellen durch Schreibgeräte
- der pH-Wert des Rohschlammes und des Klärschlammes im Ablauf des ATS-Prozesses
- der tägliche Schlammvolumenstrom, über den bei gegebenen Behältergrößen die Aufenthaltszeiten ermittelt werden können.

3 **Aerob-thermophile Schlammbehandlung mit anschließender Faulung**

- Verfahrensbeschreibung

In der aerob-thermophilen ersten Stufe wird der Schlamm entseucht. Die Entseuchung wird durch ausreichende Temperaturen im Schlamm sichergestellt, die durch Stützheizung mittels Fremdenergie und durch exotherme Vorgänge bei der aeroben Teilstabilisierung erzeugt werden. Durch die nachfolgende anaerobe, mesophile oder thermophile Stabilisierung (2. Stufe) wird gleichzeitig die notwendige Prozeßsicherheit der Entseuchung gewährleistet.

Bei diesem zweistufigen Verfahren gilt der behandelte Klärschlamm als seuchenhygienisch unbedenklich, wenn in der 1. Stufe entweder die Anforderungen an die Vorpasteurisierung erfüllt sind (siehe unter 1) oder wenn die Einwirktemperatur von mindestens 60°C während einer Einwirkzeit von

durchgehend mindestens vier Stunden einge- gehalten wird. Während dieser vier Stunden darf kein Rohschlamm zugeführt werden. In der 2. (anaeroben) Stufe sind Prozeßtemperaturen von mindestens 30°C einzuhalten.

- Betriebskontrolle

Zur Überwachung der einzuhaltenden Prozeßbedingungen sind durch kontinuierliche Aufzeichnungen prüffähig festzuhalten:

In der 1. Stufe:
- die Temperatur an zwei Meßstellen
- die Einwirkzeit

in der 2. Stufe:
- die Temperatur

4 **Behandlung von Klärschlamm mit Kalk als $Ca(OH)_2$ (Kalkhydrat, Löschkalk)**

- Verfahrensbeschreibung

Die Zugabe von $Ca(OH)_2$ (Calciumhydroxid, Kalkhydrat, Löschkalk) zu flüssigem Schlamm dient zur Entseuchung vor dessen Verwertung oder zur Konditionierung vor dessen Entwässerung. In beiden Fällen führt die Zugabe zu einem pH-Wert-Anstieg in Abhängigkeit von der zugegebenen Kalkmenge und den Schlammeigenschaften. Hierbei ist die Naßzugabe in Form von Kalkmilch der Trockenzugabe wegen der besseren Mischbarkeit und Entseuchungswirkung vorzuziehen.
Dabei muß der Anfangs-pH-Wert des Kalk-Klärschlamm-Gemisches 12,5 $\pm$ 0,3 betragen und das Gemisch vor der Abgabe zur Verwertung mindestens drei Monate (Einwirkzeit) gelagert werden.

- Betriebskontrolle

Zur Überwachung der Prozeßbedingungen sind von jeder hergestellten Charge prüffähig festzuhalten

- der Anfangs-pH-Wert und
- die Einwirkzeit

Behandlung von Klärschlamm mit Kalk als CaO (Branntkalk, ungelöschter Kalk)

- Verfahrensbeschreibung

Beim Zusatz von CaO (Calciumoxid, Branntkalk, ungelöschter Kalk) zu entwässertem Klärschlamm erwärmt sich das Kalk-Klärschlamm-Gemisch infolge exothermer Reaktion des Calciumoxids mit noch vorhandenem Wasser bei ausreichender Wärmedämmung auf Temperaturen zwischen 55°C und 70°C. Dabei muß der Anfangs-pH-Wert des Kalk-Klärschlamm-Gemisches 12,5 ± 0,3 und die Temperatur des gesamten Gemisches mindestens 55°C während zwei Stunden betragen.

- Betriebskontrolle

Zur Überwachung der Prozeßbedingungen sind von jeder hergestellten Charge prüffähig zu protokollieren

- das Mischungsverhältnis von Kalk zur Schlammtrockenmasse
- der Anfangs-pH-Wert des Kalk-Klärschlamm-Gemisches
- die Temperatur frühestens zwei Stunden nach Mischung an drei Stellen, davon eine in der Außenzone des Gemisches.

6 Kompostierung von Klärschlamm in Mieten

- Verfahrensbeschreibung

Die Entseuchung von Klärschlamm durch Kompostierung unter Zusatz von Strukturmaterial (z.B. Siedlungsabfälle, Stroh, Sägespäne) wird durch die bei der aeroben Verrottung mikrobiell erzeugte Wärme bewirkt, wobei Anfangswassergehalte des Mischgutes von 40 bis 60 % Voraussetzung für einen einwandfreien Kompostierungsablauf sind. Neben der dabei erzielten Temperatur und deren Einwirkzeit kommt auch der Bildung von antibiotisch wirkenden Stoffwechselprodukten Bedeutung zu.

Voraussetzung für den Entseuchungserfolg ist eine ausreichende Belüftung des Schlamm-Strukturmaterial-Mischgutes durch technische Maßnahmen, wie z.B. Umsetzung der Mieten oder Zwangsbelüftung statischer, d.h. nicht umgesetzter Mieten. Es muß dabei gewährleistet sein, daß die wirksamen Temperaturen jeden Teil des Mischgutes für die erforderliche Dauer erreichen und die Reaktionstemperatur mindestens 55°C im gesamten Mischgut (Kompostmiete) während einer Einwirkzeit von drei Wochen beträgt.

- Betriebskontrolle

Zur Überwachung der Prozeßbedingungen ist für jede Kompostmiete prüffähig festzuhalten

- der Anfangswassergehalt des Mischgutes,
- die Temperatur mindestens täglich an drei Meßstellen in unterschiedlichem Abstand von der Mietoberfläche, davon je eine Meßstelle in der Außenzone und im Kernbereich der Miete,
- die Lagerzeit und erfolgte Mietenumsetzung (Zahl, Datum).

7 Kompostierung von Klärschlamm in Reaktoren

Verfahrensbeschreibung

Die Entseuchung von Klärschlamm durch Kompostieren in Reaktoren unter Zusatz von Strukturmaterial (z.B. Sägemehl/-späne, Baumrinde, Rückgut) wird durch die bei der aeroben Verrottung mikrobiell erzeugte Wärme bewirkt. Neben der dabei erzielten Temperatur und deren Einwirkzeit kommt auch der Bildung von antibiotisch wirkenden Stoffwechselprodukten Bedeutung zu.

Voraussetzung für den Entseuchungserfolg sind ein ungestörter Betriebsablauf und die richtige Bemessung der Luftzufuhr zu dem Schlamm-Strukturmaterial-Mischgut durch technische Maßnahmen. Die Beständigkeit erwünschter Temperaturprofile in den Reaktoren kann durch die Belüftungs-, Befüllungs- und Entleerungstechnik beeinflußt und gesteuert werden. Es muß dabei gewährleistet sein, daß die wirksamen Temperaturen jeden Teil des Mischgutes für die erforderliche Zeitdauer erreichen.

Der Anfangswassergehalt sollte über 70 % betragen und das gesamte Mischgut sollte bei einer Reaktorpassagedauer von mindestens zehn Tagen einer Temperatur von mindestens 55°C ausgesetzt sein. In dieser Zeit hat das Rottegut die "Heißzone" mit einer Temperatur von mindestens 65°C nicht weniger als 48 Stunden durchlaufen.

An die Reaktorpassage muß sich eine mindestens zweiwöchige zweite Rottephase des Rottegutes in Mieten oder Haufen bei wenigstens einmaliger Umsetzung nach einer Woche anschließen bzw. eine Nachrotte in einem zweiten Reaktor, die gleichzeitig die notwendige Prozeßsicherheit der Entseuchung gewährleistet.

- Betriebskontrolle

Zur Uberwachung der Prozeßbedingungen sind fortlaufend und prüffähig aufzuzeichnen:

- der Anfangswassergehalt des Mischgutes,
- die Temperatur an mindestens drei Meßstellen, wobei eine Meßstelle in der "Heißzone", eine Meßstelle davor und mindestens eine Meßstelle in der Randzone angeordnet sein muß,
- die Lagerzeit und Umsetzung der Nachrottemieten (Datum, Zahl) bzw. Aufenthaltszeit im zweiten Reaktor.

493/91

Anhang 3

Abwasserbehandlungsanlage: _____ Ort: _____

Name und Anschrift des Betreibers: Datum: _____

_____ Tel.: _____

Lieferschein
gem. § 7 Abs. 2 AbfKlärV
Ein Doppel dieses Lieferscheins ist vom Betreiber der Abwasserbehandlungsanlage dreißig Jahre lang aufzubewahren

Name und Anschrift des Anwenders:

Wir haben Ihnen heute _____ m^3 Klärschlamm mit einem Trockenrückstand von ____ %, das entspricht einer Menge von ____ t Trockenmasse, auf Flurstück ____ Größe ____ (Hektar) in _____
_____

- o abgegeben
- o aufgebracht
- o durch
  aufbringen lassen (Name und Anschrift)
- o Die Bodenuntersuchung vom _____ hat keine Überschreitung der zulässigen Gehalte an Schwermetallen ergeben.
- o Die Bodenuntersuchung vom _____ hat eine teilweise Überschreitung der zulässigen Gehalte an Schwermetallen ergeben.
- o Die zuständige Behörde hat am ..... gemäß § 5 Abs. 1 eine Ausnahme vom Aufbringungsverbot zugelassen.

Der Klärschlamm wurde wie folgt behandelt:

O biologisch O chemisch O thermisch O langfristig gelagert[1)]

Es wird bestätigt, daß der Schlamm unserer Abwasserbehandlungsanlage am _____ untersucht wurde
(Analyse-Nr.: _____)

und nach Maßgabe der Klärschlammverordnung vom 00.00.1991 (BGBl. I S.....) und der von der zuständigen obersten Landesbehörde eingeführten Richtlinie zur Verwertung von Klärschlamm in der Landwirtschaft vom _____ verwertet werden kann.
Der Schlamm hatte folgenden pH-Wert:
Der Schlamm enthielt im Mittel:

kg/m^3	mg/kg Trockenmasse	
Organische Substanz:	Blei	(900)
Gesamtstickstoff (N):	Cadmium:	(10/6)
dar. Ammoniumstickstoff:	Chrom:	(900)
Phosphat (P_2O_5):	Kupfer:	(800)
Kalium (K_2O_2):	Nickel:	(200)
Calcium (CaO):	Quecksilber:	(8)
Magnesium (MgO):	Zink:	(2500/2000)
	AOX:	(500)

(in Klammern Höchstgehalte gemäß § 4 Abs. 11 und 12 der AbfKlärV)

Die Messung der organischen Schadstoffe PCB und PCDD/PCDF nach § 4 Abs. 10 AbfKlärV am ..... hat ergeben:

PCB[2] Nr. 28 _____ 138 _____
52 _____ 153 _____
101 _____ 180 _____

PCDD/PCDF[3] _____

_____
(Unterschrift d. Betreibers d. Abwasserbehandlungsanlage)

1) oder andersartig behandelt.
2) Systematische Numerierung der PCB-Kompenenten nach den Regeln der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC); Gehalte in µg/kg Trockenrückstand.
3) Ausgedrückt als 2.3.7.8-TCDD-Toxizitätsäquivalente (TE) nach Vorschlag der NATO/CCMS; Gehalte in ng/kg Trockenrückstand.