

LÜRV-A Klärschlamm 2016

Teilbereich Organik

Dr. Anja Mannuß

26.01.2017

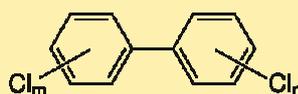
Allgemeines

Parameter

FMA 1.5

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

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



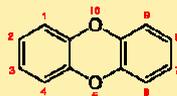
Parameter

FMA 1.6

PCDD/PCDF (Dioxine ,Furane)

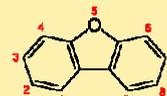
Dioxine

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



Furane

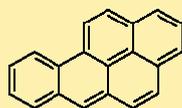
- F83 - 2.3.7.8 – Tetra CDF
- F94 – 1,2,3,7,8 – Penta CDF
- F114 – 2,3,4,7,8 – Penta CDF
- F118 – 1,2,3,4,7,8 – Hexa CDF
- F121 – 1,2,3,6,7,8 – Hexa CDF
- F124 – 1,2,3,7,8,9 – Hexa CDF
- F130 – 2,3,4,6,7,8 – Hexa CDF
- F131 – 1,2,3,4,6,7,8 – Hepta CDF
- F134 – 1,2,3,4,7,8,9 – Hepta CDF
- F135 – 1,2,3,4,5,6,7,8 – Octa CDF



Parameter

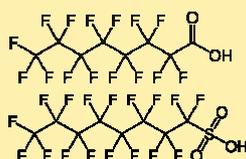
Fakultative Parameter

- Benzo(a)pyren B(a)P



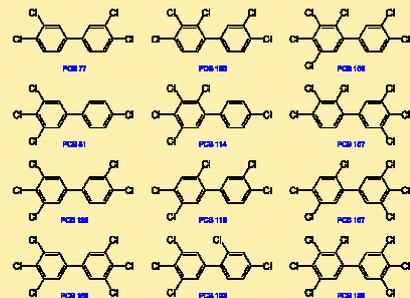
- Polyfluorierte Tenside (PFT)

- PFOA
- PFOS



- Dioxinähnliche PCB (dl-PCB)

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



seit 2014

Zeitlicher Ablauf LÜRV-A Klärschlamm 2016 Teilbereich Organik

- Okt. 2015 – Jan. 2016: Suche nach geeigneten Klärschlämmen
- Eingang der Anmeldungen bis 04.03.2016
- Mai/April: Abfüllen der Klärschlämme in die Probenflaschen und Entnahme von Rückstellmuster und Proben für den Homogenitätstest
- Durchführung/Auswertung Homogenitätstest
- Ende April: Versand der Proben an die Teilnehmer
- Eingang der Ergebnisse bis 27.05.2016
- Juni + Juli: Auswertung mit ProLab Version 2016.4.25.0 (quo data)
- Ende Juli: Versand des Berichtes
- August: Versand der Urkunden + Rechnungen

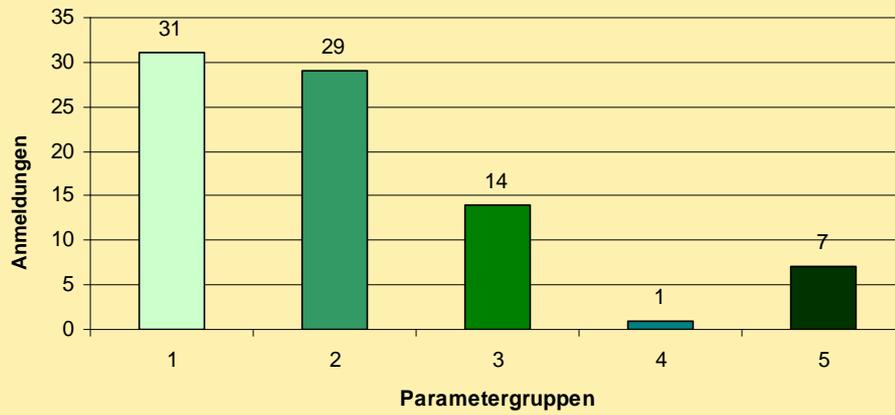


Teilnehmer LÜRV-A Klärschlamm 2016 Teilbereich Organik

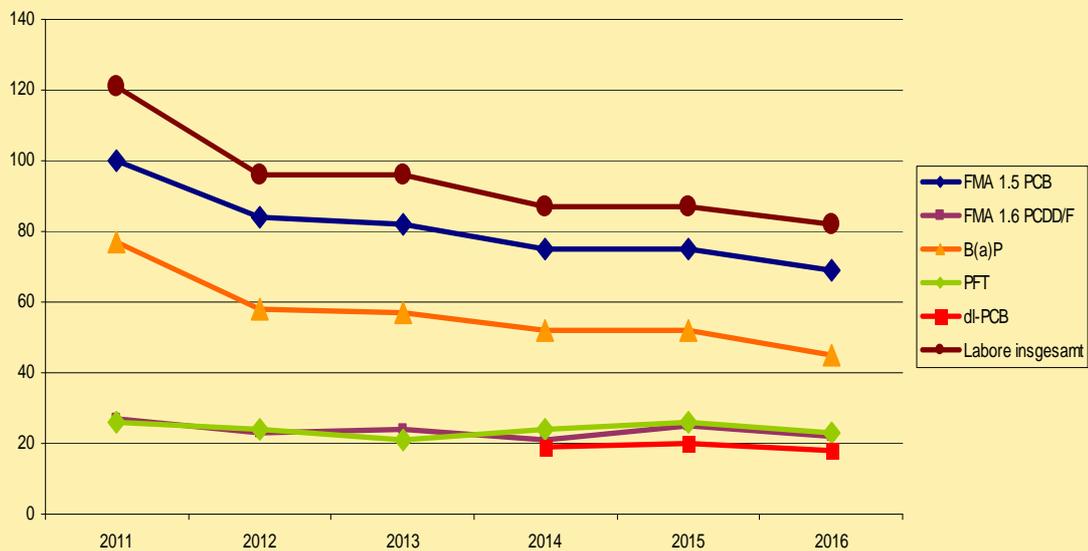
Parameter	Anmeldungen	Ergebnisse
FMA 1.5 PCB	69	68
FMA 1.6 PCDD/F	22	20
B(a)P	45	45
PFT	23	21
dl-PCB	18	16
Labore insgesamt	82	

Teilnehmerverteilung LÜRV-A Klärschlamm 2016 Teilbereich Organik

Anmeldungen zu mehreren Parametergruppen



Teilnehmerzahlen im Vergleich LÜRV-A Klärschlamm Teilbereich Organik



Parameterbewertung

LÜR-V-A Klärschlamm

Teilbereich Organik

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

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

und

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

Parameterbewertung

LÜR-V-A Klärschlamm 2016

Teilbereich Organik

- FMA 1.5 (polychlorierte Biphenyle (PCB))

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

Parameterbewertung LÜR-V-A Klärschlamm 2016 Teilbereich Organik

• FMA 1.6 Dioxine/Furane (PCDD/PCDF)

Parameter	Einheit	Mind.best. Grenze	FMA	Probe	Einbezogen ja/nein
F_83	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
F_94	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
F_114	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
F_118	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
F_121	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
F_124	ng/kg	1	1.6	B	ja, aber untere Toleranzg. 0,271
				D	ja, aber untere Toleranzg. 0,323
F_130	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
F_131	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
F_134	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
F_135	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
D_48	ng/kg	1	1.6	B	nein über 25% kleiner als
				D	ja, aber untere Toleranzg. 0,363
D_54	ng/kg	1	1.6	B	nein über 25% kleiner als
				D	ja
D_66	ng/kg	1	1.6	B	ja, aber untere Toleranzgr. 0,358
				D	ja
D_67	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
D_70	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
D_73	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
D_75	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja
ITE	ng/kg	1	1.6	B	ja
				D	ja

34 Analysen 80%= 27,2 28 müssen richtig sein 6 dürfen falsch sein
18 Parameter 80%=14,4 15 müssen richtig sein 3 dürfen falsch sein

DIN 38402-45 Juni 2014

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

Teil 45: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A45)

Seite 16

10.5 Auswertbarkeit von Ringversuchen

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

Parameterbewertung LÜR-V-A Klärschlamm 2016 Teilbereich Organik

• PFT (Polyfluorierte Tenside, Summe PFOA und PFOS)

Parameter	Einheit	Grenzwert	FMA	Probe	Einbezogen ja/nein
PFOA	mg/kg	0,01	PFT	B	nein über 25% kleiner als
				C	nein über 25% kleiner als
PFOS	mg/kg	0,01	PFT	B	ja
				C	ja
PFT	mg/kg	0,01	PFT	B	ja
				C	ja

beide Analyse pro Parameter müssen richtig sein

• B(a)P (Benzo(a)pyren)

Parameter	Einheit	Grenzwert	FMA	Probe	Einbezogen ja/nein
BAP	mg/kg	0,05	BAP	B	ja
				C	ja

beide Analysen müssen richtig sein

• dl-PCB (dioxinähnliche PCB)

Parameter	Einheit	Grenzwert	FMA	Probe	Einbezogen ja/nein
PCB_77	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_81	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_126	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_169	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_105	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_114	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_118	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_123	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_156	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_157	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_167	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_189	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja
PCB_TE	ng/kg	1	dlPCB	B	ja
				C	ja

26 Analysen 80%=20,8 21 müssen richtig sein 5 dürfen falsch sein

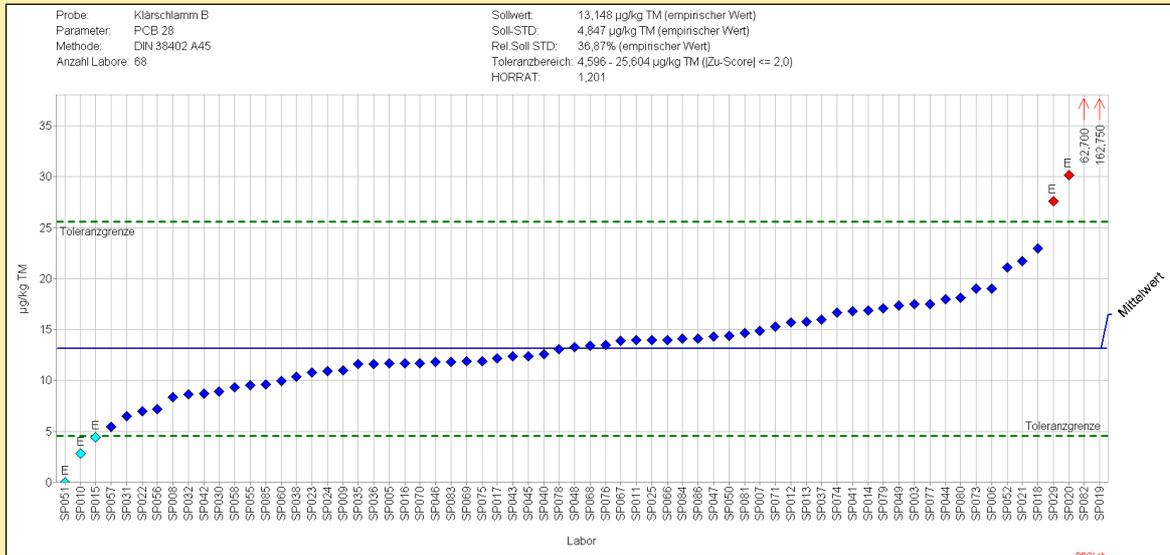
13 Parameter 80%=10,4 11 müssen richtig sein und 2 dürfen falsch sein

Probleme bei der Ergebnisabgabe

LÜRV-A Klärschlamm 2016

Teilbereich Organik

Dimension/Tippfehler?

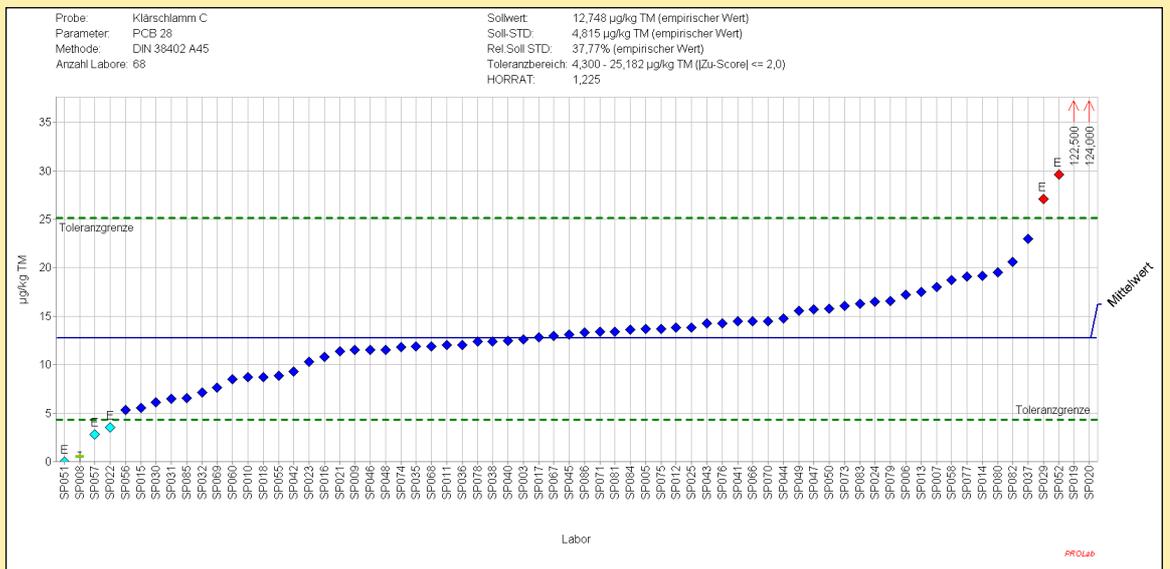


Probleme bei der Ergebnisabgabe

LÜRV-A Klärschlamm 2016

Teilbereich Organik

Dimension/Tippfehler?



Probleme bei der Ergebnisabgabe LÜR-V-A Klärschlamm Teilbereich Organik

Bestimmungsgrenzen/Tippfehler?

FMA 1.6 F124

LÜR-V-A Klärschlamm 2015 - Organik

2.2.7 F124 – 1,2,3,7,8,9 – Hexa CDF [ng/kg TM]

KS A				KS C			
Labor	Messwert	Z _u -Score	Fehler	Labor	Messwert	Z _u -Score	Fehler
S001	1,380	-0,4		S001	0,954	-0,4	
S002	<1,35	-	F	S002	<0,703	-1,9	
S003	2,560	1,1		S003	3,167	3,3	>Z

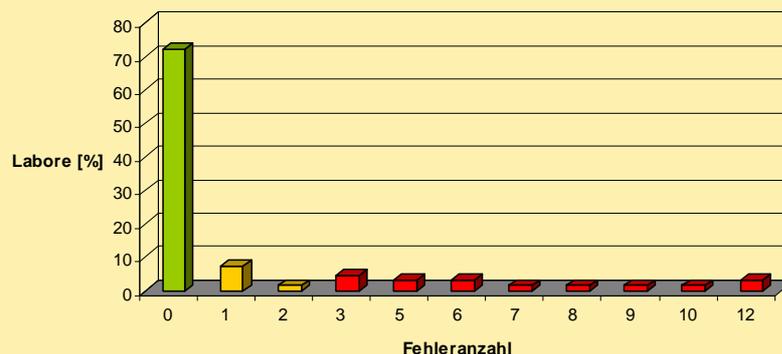
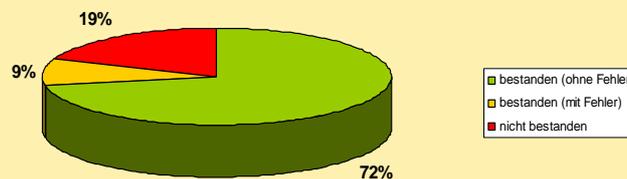
Aufgrund eines Konfigurationsfehlers beim Anlegen des Ringversuches 2016 in Prolab konnte für den KS D kein Wert für die Gesamttrockensubstanz eingegeben werden.

Erfolgsquote LÜR-V-A Klärschlamm 2016 Teilbereich Organik

FMA 1.5 PCB

81 % bestanden

19 % nicht bestanden



Erfolgsquote

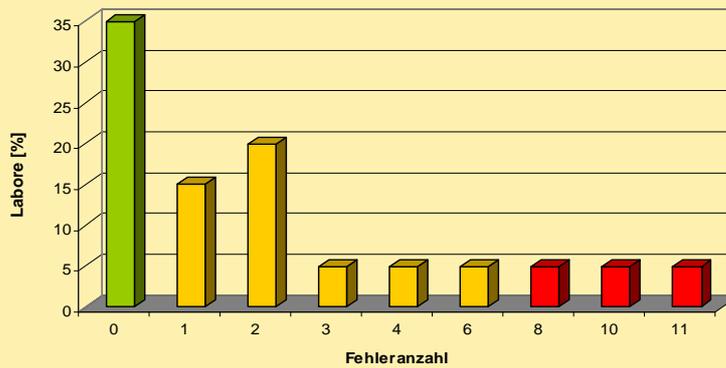
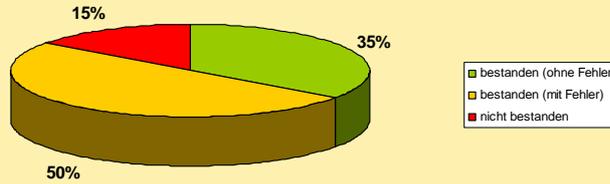
LÜRV-A Klärschlamm 2016

Teilbereich Organik

FMA 1.6 PCDD/PCDF

85 % bestanden

15 % nicht bestanden



Erfolgsquote

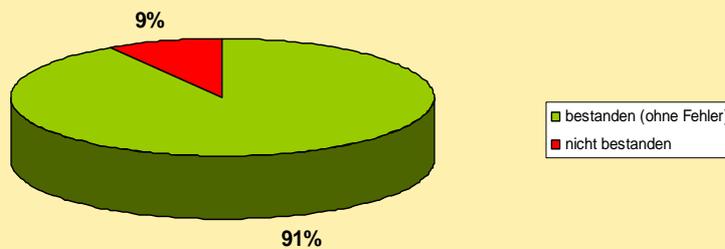
LÜRV-A Klärschlamm 2016

Teilbereich Organik

Benzo(a)pyren (B(a)P)

91 % bestanden

9 % nicht bestanden



Erfolgsquote

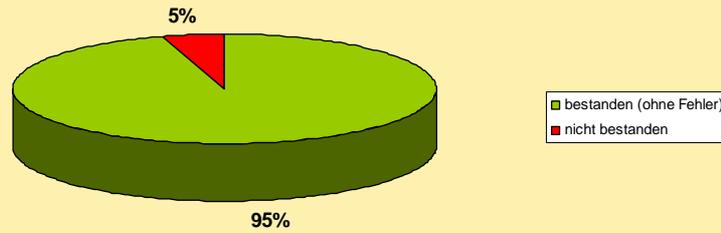
LÜR-V-A Klärschlamm 2016

Teilbereich Organik

PFT (Summe PFOA+PFOS)

95 % bestanden

5 % nicht bestanden



Erfolgsquote

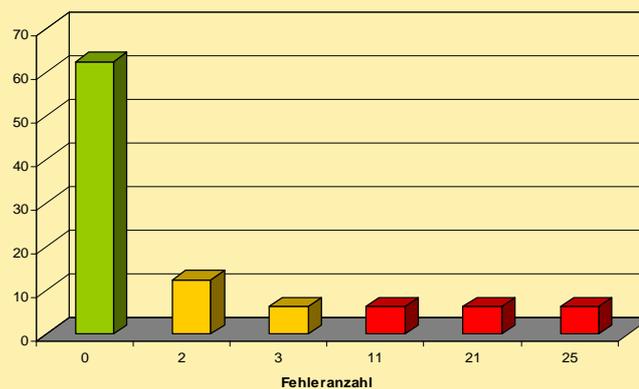
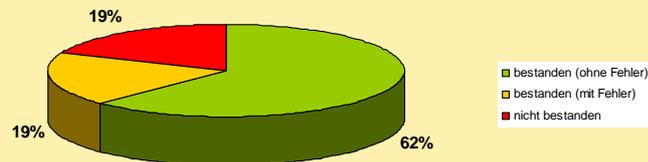
LÜR-V-A Klärschlamm 2016

Teilbereich Organik

Dioxinähnliche PCB (dl-PCB)

81 % bestanden

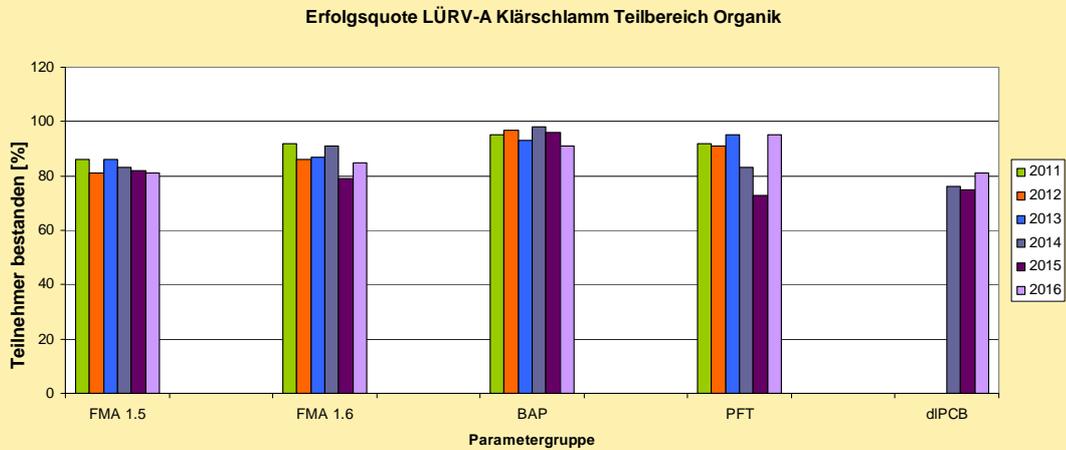
19 % nicht bestanden



Erfolgsquote Entwicklung

LÜRV-A Klärschlamm

Teilbereich Organik



Rückmeldungen

LÜRV-A Klärschlamm 2016

Teilbereich Organik

1. PCB 28

Problematik:

Trennung von PCB 28 (FMA 1.5) und PCB 31 (nicht abgefragt) stellt eine bekannte Problematik bei der Analyse der PCB Parameter dar.

Ringversuchsteilnehmer befürchtet ein erhöhter Mittelwert durch die unzureichende Trennung von PCB 28 und PCB 31.

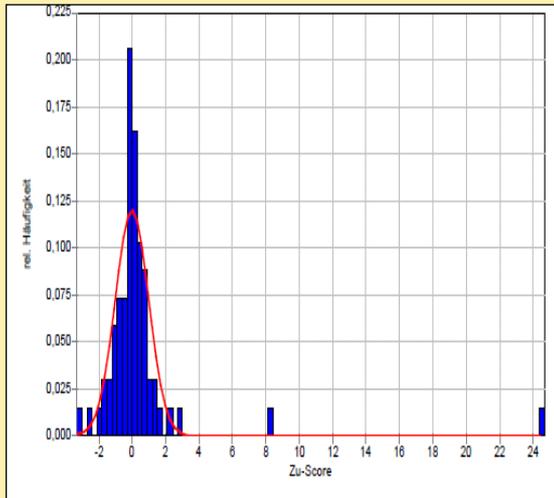
Rückmeldungen

LÜRV-A Klärschlamm 2016

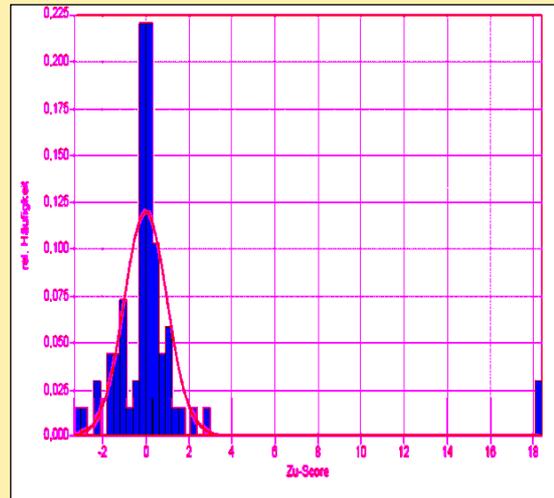
Teilbereich Organik

1. PCB 28

KS B



KS C



Rückmeldungen

LÜRV-A Klärschlamm 2016

Teilbereich Organik

2. Dioxine

ng/kg TS	Sox 24h	Sox 48h	ASE
D48	0,3	0,3	0,4
D54	0,7	0,9	0,8
D66	0,9	1,0	1,2
D67	4,2	4,5	5,2
D70	2,0	2,2	2,4
D73	96,3	141,0	177,0
D75	814,0	1350,0	1800,0
F83	5,5	5,3	5,8
F94	2,7	2,9	3,1
F114	4,1	4,4	4,7
F118	6,5	7,2	7,5
F121	9,8	10,5	11,0
F124	0,5	0,6	0,6
F130	4,8	5,2	5,6
F131	63,9	67,5	71,0
F134	8,0	8,8	8,9
F135	168,0	185,0	193,0
TE	8,9	10,5	11,8

KS B

ng/kg TS	Sox 24h	Sox 48h	ASE
PCB 77	1220	1440	1420
PCB 81	53,7	58,7	58,8
PCB 126	67,4	75,3	76
PCB 169	9,3	10	10
PCB 105	4610	5330	5280
PCB 114	342	365	362
PCB 118	10200	10800	11300
PCB 123	249	280	286
PCB 156	2790	3220	3200
PCB 157	370	443	436
PCB 167	1290	1480	1400
PCB 189	487	526	508
TE	7,77	8,66	8,74

ug/kg TS

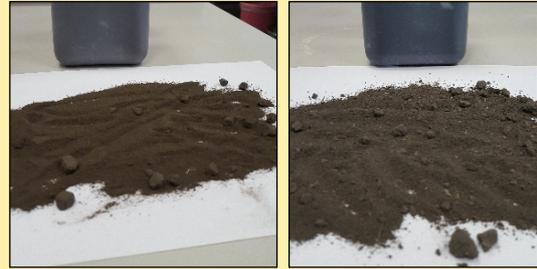
ug/kg TS	Sox 24h	Sox 48h	ASE
PCB 28	14,1	14,1	17,7
PCB 52	20,4	21,5	24,8
PCB 101	22,3	24,1	26,7
PCB 138	25,7	28,1	27,5
PCB 153	31,2	35,4	35,1
PCB 180	20,1	22	23,1

Rückmeldungen

LÜRV-A Klärschlamm 2016

Teilbereich Organik

3. Steine im Klärschlamm?



25

Anmeldeschluß

LÜRV-A Klärschlamm 2017

Teilbereich Organik ist am 07.03.2017

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

www.lufa-speyer.de / Dienstleistungen / Ringversuche

Anmeldung über das LTZ Augustenberg

26

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Dr. Anja Mannuß
Tel. 06232/136-291
mannuss@lufa-speyer.de

Dr. Dieter Martens
Tel. 06232/136-155
martens@lufa-speyer.de 27