

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES  
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,  
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 201 74 240  
UBA-FB 000397



**Überprüfung von Methoden des  
Anhanges 1 der  
Bundesbodenschutz- und  
Altlastenverordnung  
(BBodSchV) zur Beurteilung der  
Bodenqualität**

von

**Dipl.-Chem. Helga Meiler**  
**Dipl.-Geoökol. Ricardo Plagemann**  
**Dr. Ulrich Saring**  
**PD Dr. habil. Steffen Uhlig\***

Projektleiter:

**Dr. Ulrich Saring**

Sakosta Euro Consult GmbH, München

\*quo data, Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik,  
Dresden-Langebrück

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei

**Vorauszahlung von 10,00 €**

durch Post- bzw. Banküberweisung,  
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der  
Postbank Berlin (BLZ 10010010)  
Fa. Werbung und Vertrieb,  
Ahornstraße 1-2,  
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte  
eine schriftliche Bestellung mit Nennung  
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**  
und der **Anschrift des Bestellers** an die  
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr  
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und  
Vollständigkeit der Angaben sowie für  
die Beachtung privater Rechte Dritter.  
Die in der Studie geäußerten Ansichten  
und Meinungen müssen nicht mit denen des  
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt  
Postfach 33 00 22  
14191 Berlin  
Tel.: 030/8903-0  
Telex: 183 756  
Telefax: 030/8903 2285  
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 5.1  
Prof. Dr. Dr. Konstantin Terytze

Berlin, Juni 2003

## Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB 000397	2.	
4. Titel des Berichts Überprüfung von Methoden des Anhanges I der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) zur Beurteilung der Bodenqualität		
5. Autor(en); Name(n), Vorname(n) Meiler Helga, Plagemann Ricardo, Saring Ulrich, *Uhlig Steffen		8. Abschlussdatum August 2002
		9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Sakosta Euro Consult GmbH Lochhausener Straße 205 81249 München		10. UFOPLAN-Nr. 201 74 240
		11. Seitenzahl 235
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift)  Umweltbundesamt Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin		12. Literaturangaben 165
		13. Tabellen u. Diagramme 23
		14. Abbildungen 3
15. Zusätzliche Angaben *Unterauftrag im Teil III „Erarbeitung der statistischen Grundlagen zum Nachweis der Gleichwertigkeit“: quo data GmbH, Siedlerweg 20, 01465 Dresden-Langebrück		
16. Zusammenfassung Ziel dieses Projektes war, im Hinblick auf eine Novellierung der BBodSchV die darin festgelegten Methoden sowie die Anforderungen an eine repräsentative Probenahme, Probenbehandlung und Qualitätssicherung zu überprüfen, weitere Arbeiten und Regelwerke auf diesen Gebieten zu beurteilen und hieraus Verbesserungen und Vorschläge für die weitere Vorgehensweise aufzuzeigen. Es wurde der Leistungsstand auf dem Gebiet der Vor-Ort-Analytik ermittelt und Empfehlungen für eine Aufnahme ausgewählter Verfahren in die BBodSchV ausgesprochen. Für einen Nachweis der Gleichwertigkeit von analytischen Methoden wurden die statistischen Grundlagen erarbeitet. Die Untersuchungen der Vergleichbarkeit von bereits in der BBodSchV aufgeführten Verfahren erbrachte unterschiedliche Resultate. Es ergaben sich Ansatzpunkte für die Überarbeitung von Normen sowie die Erarbeitung neuer Normenentwürfe. Eine kritische Betrachtung von Regelwerken für die Probenahme (inkl. Aufschlußverfahren) und Probenvorbehandlung ergab, daß darin teilweise unstimmige, unpräzise und unvollständige Aussagen und Forderungen getroffen werden. Eine Ursache hierfür liegt auch in dem Umstand, daß als Grundlage Normen aus dem Bereich der Baugrunduntersuchung Verwendung finden. Als beste Lösung wird die Erweiterung und teilweise Überarbeitung einer von der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft LABO erarbeiteten Arbeitshilfe vorgeschlagen. Die in der BBodSchV geforderte Angabe der Messunsicherheit nach DIN 1319-3 und/oder DIN 1319-4 ist schwierig handhabbar und wenig praktikabel. Daher wurden alternative Verfahren für eine praxisgerechte Durchführung vorgestellt. Im Hinblick auf die Anwendung von Bodenwerten im Vollzug wurden Vorschläge dargestellt, wie die Messunsicherheit bei der Festlegung von Bodenwerten berücksichtigt werden kann.		
17. Schlagwörter Vor-Ort-Analytik, Probennahme, Gleichwertigkeit, Vergleichbarkeit, Messunsicherheit, Grenzwert		
18. Preis	19.	20.



## Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB 000397	2.	3.
4. Report Title Review of methods for the evaluation of soil quality listed in Annex I of the German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV)		
5. Author(s); Family Name(s), First Name(s) Meiler Helga, Plagemann Ricardo, Saring Ulrich, *Uhlig Steffen		8. Report Date August 2002
		9. Publication Date
6. Performing Organisation (Name, Address) Sakosta Euro Consult GmbH Lochhausener Straße 205 81249 München		10. UFOPLAN-Ref. No. 201 74 240
		11. No. of Pages 235
7. Funding Agency (Name, Address)  Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency) Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin		12. No. of References 165
		13. No. of Tables, Diagrams 23
		14. No. of Figures 3
15. Supplementary Notes * Subcontract for Part III „Statistical groundwork for the evidence of equivalence“: quo data GmbH, Siedlerweg 20, 01465 Dresden-Langebrück		
16. Abstract In this project the methods and the requirements of a representative sampling, sample treatment and quality assurance fixed in the BBodSchV were proofed, further documents and standards in this domain were evaluated and as a result improvements and further approaches were proposed regarding the renewal of the BBodSchV. The state of the art in the area of field screening methods was investigated and recommendations for the implementation of selected methods into the BBodSchV were made. The statistical basement for the proofing of the equivalence of chemical methods and analysis was supplied. The investigation on the equivalence of analytical methods already fixed in the BBodSchV and further appropriate methods show different results. Starting points for a review of standards and the development of new standards were found. A critical evaluation of standards for sampling (inclusive winning) and sample pretreatment showed partly inexpert, non-precise and incomplete statements and requirements. One reason for these problems results from using standards made for the examination of building ground. As the best solution, the extension and the partly review of a working standard provided by the LABO is proposed. The specification of the uncertainty in measurement required by the BbodSchV is difficult to handle and not practicable. Therefore options for an implementation in everyday practice were proposed. Regarding the application of threshold values in the execution, options were proposed, in which way the uncertainty in measurement can be considered on the definition of threshold values.		
17. Keywords field screening methods, sampling, equivalence, comparability, uncertainty in measurement, threshold value		
18. Price	19.	20.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Abkürzungen und Symbole .....</b>	<b>9</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>13</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>14</b>
<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>16</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>21</b>
<b>Einführung .....</b>	<b>25</b>
<b>Teil 1 Erarbeitung von Empfehlungen zur Eignung von Vor-Ort-Analytikverfahren gemäß Anhang 1 zur Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV).....</b>	<b>27</b>
1.1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	27
1.2 Überblick Vor-Ort-Analytikverfahren .....	28
1.2.1 Sensorbasierte Vor-Ort-Analytikverfahren.....	29
1.2.2 Nichtsensorbasierte Vor-Ort-Analytikverfahren .....	29
1.3 Bewertungssystem.....	30
1.4 Vor-Ort-Analytik von Schwermetallen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) .....	33
1.5 Vor-Ort-Analytik von PAK.....	36
1.5.1 Vor-Ort-Analytik von PAK mittels GC/MS.....	36
1.5.2 Vor-Ort-Analytik von PAK mittels laserinduzierter Fluoreszenz-Spektroskopie (LIF).....	39
1.5.3 Vor-Ort-Analytik von PAK mittels Dünnschichtchromatographie (DC).....	43
1.5.4 Vor-Ort-Analytik von PAK mittels UV-Spektrophotometrie.....	46

1.6 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS).....	49
1.7 Immunoassay-Verfahren (ELISA-Tests) .....	54
1.8 Vor-Ort-Analytik von Böden mittels sensorbasierter Verfahren .....	65
1.8.1 Sensoren für Bodenluftanalytik .....	65
1.8.2 Sensortypen für Bodenanalytik.....	66
1.8.3 Bewertung der sensorbasierten Verfahren .....	67
1.9 Literatur (Teil 1).....	69

## **Teil 2    Empfehlungen zur Charakterisierung der Gleichwertigkeit und Vergleichbarkeit von Verfahren und Methoden.....75**

2.1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	75
2.2 Theoretische Betrachtungen .....	77
2.2.1 Gleichwertigkeit.....	78
2.2.2 Vergleichbarkeit.....	80
2.3 Zusammenfassung und Ausblick .....	93
2.4 Literatur (Teil 2).....	95

## **Teil 3    Zusammenstellung und Bewertung von Verfahren zur Probennahme von Böden und Bodenluft und Vorschläge für Qualitätssicherungsmaßnahmen und fachliche Ausführung unbestimmter Begriffe.....98**

3.1 Einleitung .....	98
3.2 Bohr-/Aufschlussverfahren .....	101
3.2.1 Bohrdurchmesser und Probenentnahme .....	101

3.2.2	Bohrdurchmesser und Größtkorn.....	102
3.2.3	Güteklassen für Bodenproben.....	103
3.2.4	Handbohrungen.....	105
3.2.5	Kleinrammbohrungen .....	105
3.2.6	Rammkernbohrungen.....	107
3.2.7	Spülbohrungen .....	109
3.2.8	Rotationskernbohrungen .....	109
3.2.9	Schlauchkernbohrung .....	110
3.2.10	Greiferbohrungen.....	111
3.2.11	Schürfe .....	112
3.2.12	Empfehlungen für die Bewertung und Auswahl von Bohr- und Aufschlussverfahren zur Bodenprobennahme für die Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlasten.....	114
3.3	Entnahme von Bodenproben .....	118
3.3.1	Probenmenge.....	119
3.3.2	Durchführung der Probennahme (Probengewinnung).....	122
3.3.3	Probengewinnung bei leichtflüchtigen Schadstoffen.....	126
3.3.4	Probengewinnung aus Schürfen.....	128
3.3.5	Zusammenfassung und Empfehlungen .....	128
3.4	Entnahme von Bodenluftproben.....	131
3.4.1	Einleitung.....	131
3.4.2	Probennahme von Bodenluft mit Anreicherung .....	134
3.4.3	Probennahme von Bodenluft ohne Anreicherung.....	135
3.4.4	Diskussion und Empfehlungen .....	136
3.5	Literatur (Teil 3).....	142

<b>Teil 4: Entwicklung von Kriterien zur Beurteilung der analytischen Ergebnisunsicherheit von Verfahren der BBodSchV unter Berücksichtigung ähnlicher Vorgehensweisen in anderen Bereichen und Fallsammlung von Praxiserfahrungen im Vollzug der BBodSchV .....</b>	<b>144</b>
4.1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	144
4.2 Theoretische Abhandlungen.....	146
4.3 Kriterienentwicklung.....	149
4.3.1 Angabe der Messunsicherheit nach Forderungen der DIN 1319-4:02.99 und der DIN EN ISO/IEC 17025 .....	149
4.3.2 Unsicherheitsermittlungen für chemische Analysenverfahren .....	156
4.3.2.1 Lösungsvorschläge zur Unsicherheitsermittlung von S. Noack.....	156
4.3.2.2 Lösungsvorschläge zur Unsicherheitsermittlung nach dem Entwurf „Unsicherheit von Messergebnissen“ .....	160
4.3.3 Qualitätssicherung.....	163
4.3.4 Probleme beim Umgang mit der Messunsicherheit in der Praxis.....	167
4.4 Das Problemfeld „Meßunsicherheit“ in der Legislative und im praktischen Vollzug .....	169
4.4.1 Die Unsicherheit mit der Meßunsicherheit.....	169
4.4.2 Vorgehensweise in verwandten Rechtsbereichen.....	170
4.4.2.1 Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 5. Dezember 1990 .....	171
4.4.2.2 Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung 2001 .	172
4.4.2.3 Abfall- und Klärschlammverordnung (AbfKlärV).....	174
4.4.2.4 Bioabfallverordnung (BioAbfV) .....	175
4.4.2.5 Düngemittelverordnung.....	177
4.4.2.6 Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen - 1. BImSchV .....	178
4.4.2.7 Verordnung über die Festlegung von Konzentrationswerten - 23. BImSchV .....	178

4.4.2.8 Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen / Abfällen der LAGA .....	179
4.4.2.9 Zusammenfassende Betrachtung .....	180
4.4.3 Praxiserfahrungen im Vollzug der BBodSchV .....	181
4.4.4 Vorschläge zum Konfliktfeld Messunsicherheit bei Bodenwertüberschreitung .....	184
4.5 Zusammenfassung und Ausblick .....	186
4.6 Literatur (Teil 4).....	192

## **Anhang**

<b>Erarbeitung der statistischen Grundlagen zum Nachweis der Gleichwertigkeit chemischer Untersuchungsverfahren durch Ringversuche oder durch In-house-Analysen unter Verwendung von Äquivalenztests .....</b>	<b>197</b>
--	------------

## Abkürzungen und Symbole

### Teil 1:

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AES	Atomemissionsspektrometrie
BBodSchV	Bundes - Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole
CD	Corona Discharge
CTA	Chemisch-Technische-Assistentin, Chemisch-Technischer-Assistent
DC	Dünnschichtchromatographie
DNAPL	Dense non-aqueous phase liquids
ELISA	Enzyme-linked-Immunsorbent Assay
EPA	Environmental Protection Agency
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe
GC	Gaschromatograph; Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungs – Flüssigchromatographie
ICP	Inductiv Coupled Plasma
IMS	Ionenmobilitätsspektrometrie
KW	Kohlenwasserstoffe
LHKW	Halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MOX	Metalloxidsensor
MS	Massenspektrometer
NAPL	Non-aqueous phase liquids
NIST	National Institute of Standards and Technology
OTDR	Optische Impulsrückstreuung
PAHs	Polyaromatic Hydrocarbons
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCP	Pentachlorphenol

PI	Photoionisation
PW	Prüfwert
QMB	Quarz Micro Balance (Schwingquarz)
RDX	„Hexogen“, Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (Royal Demolition Explosive)
RFA	Röntgen-Fluoreszenzspektroskopie
SAW	Surface Acoustic Wave Sensor
SPME	Solid Phase Microextraction
STV	sprengstofftypische Verbindungen
TNT	2, 4, 6-Trinitrotoluol
TPH	Total Petroleum Hydrocarbons

**Teil 2:**

AES	Atomemissionsspektrometrie
AG	Arbeitsgruppe
AOX	adsorbierbare organische Halogenverbindungen
ASE <sup>TM</sup>	Accelerated Solvent Extraction (Beschleunigte Lösemittel Extraktion)
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes - Bodenschutz- und Altlastenverordnung
DAD	Diode Array Detection (Nachweis mittels Diodenstrahl)
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.; Deutsche Industrienorm
DIS	Draft International Standard, Internationaler Norm-Entwurf der ISO (s.d.) in Verbindung mit der ISO/DIS...
E	Entwurf (z.B. in Verbindung mit E DIN ISO...)
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EN	Europäische Norm des Europäischen Komitees für Normung (CEN)
EPA	Environmental Protection Agency
F	Fluoreszenz
FBU	Fachbeirat „Verfahren und Methoden für Bodenuntersuchungen“
FIA	Fließinjektionsanalyse

FID	Flammenionisationsdetektor
FuE	Forschung und Entwicklung
GC	Gaschromatograph; Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungs – Flüssigchromatographie
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot (Spektroskopie)
ISO	International Organization for Standardization
ITVA	Ingenieurtechnische Vereinigung Altlasten
LUA	Landesumweltamt
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MS	Massenspektrometer; Massenspektrometrie
NRW	Nordrhein-Westfalen
OCP	Organochlorpestizide
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCP	Pentachlorphenol
VDLUFA	Verband deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

**Teil 3:**

ALA	Altlastenausschuss
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
BBodSchV	Bundes - Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole
D	Bohrdurchmesser
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.; Deutsche Industrienorm
DU	Detailuntersuchung
HH	Freie und Hansestadt Hamburg
ISO	International Organization for Standardization
ITVA	Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V.
LABO	Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz

LfU	Landesamt für Umweltschutz Baden Württemberg
LHKW	Halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
OFD	Oberfinanzdirektion
OU	Orientierende Untersuchung
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCP	Pentachlorphenol
PTFE	Polytetrafluorethylen
StMLU	Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen
VDI	Verband der Deutschen Ingenieure

**Teil 4:**

AKP	Analysenkontrollprobe
DAP	Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH
DAR	Deutscher Akkreditierungsrat
DKD	Deutscher Kalibrierdienst
EAL	European Cooperation for Accreditation of Laboratories
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
N, n	Stichprobenanzahl
QS	Qualitätssicherung
RM	Referenzmaterial
U	erweiterte Messunsicherheit
VB	Vertrauensbereich
VIM	International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology
ZRM	Zertifizierte Referenzmaterialien
f	Freiheitsgrad
s	Standardabweichung (ermittelt oder geschätzt)
t	Faktor der t-Statistik
u	Standardunsicherheit (Messunsicherheit)
u <sub>c</sub>	erweiterte Messunsicherheit

## Abbildungsverzeichnis

### Teil 3:

Abbildung 1:	Erforderliche Mindestprobenmenge in Abhängigkeit vom Größtkorndurchmesser gemäß DIN 1812, LAGA PN 2/78 und LAGA PN 98.....	120
--------------	--	-----

## Tabellenverzeichnis

### Teil 1:

Tabelle 1:	Sensorbasierte Vor-Ort-Analytikverfahren .....	28
Tabelle 2:	Nichtsensorbasierte Vor-Ort-Analytikverfahren .....	28
Tabelle 3:	Biochemische Vor-Ort-Analytikverfahren .....	29
Tabelle 4:	System zur Bewertung der Vor-Ort-Analytikverfahren .....	32
Tabelle 5:	Bewertung der Vor-Ort-Analytik von Schwermetallen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse .....	35
Tabelle 6:	Bewertung der Vor-Ort-Analytik von PAK mittels GC/MS .....	38
Tabelle 7:	Bewertung der Vor-Ort-Analytik von PAK als Summenparameter und Gesamtkohlenwasserstoffen mittels laserinduzierter Fluoreszenz-Spektroskopie (LIF) .....	42
Tabelle 8:	Bewertung der Vor-Ort-Analytik von PAK mittels Dünnschichtchromatographie (DC).....	45
Tabelle 9:	Bewertung der Vor-Ort-Analytik von PAK mittels UV-Spektrophotometrie .....	48
Tabelle 10:	Bewertung der Vor-Ort-Analytik von Kampf- und Sprengstoffen mittels IMS.....	52
Tabelle 11:	am deutschen Markt erhältliche Immunoassay-Testkits zur Vor-Ort-Analytik von Böden .....	55
Tabelle 12:	Nachweisgrenzen ausgewählter Immunoassays laut Hersteller bzw. Vertriebsgesellschaft .....	58
Tabelle 13:	Nachweisgrenzen ausgewählter Substanzklassen .....	58
Tabelle 14:	Bewertung der Vor-Ort-Analytik mittels Immunoassay .....	62

**Teil 2:**

Tabelle 1:	Typische Vergleichsvariationskoeffizienten VR für ausgewählte Parameter .....	80
Tabelle 2:	Verfahrensliste mit entsprechenden Empfehlungen für die Novellierung der BBodSchV .....	88

**Teil 3:**

Tabelle 1:	Qualitätsstufen von Bodenproben zur Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorten .....	104
Tabelle 2:	Übersicht über Standard-Aufschlussverfahren bei der Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorte ....	116
Tabelle 3:	Übersicht über Aufschlussverfahren für Spezialfragestellungen bei der Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorte .....	117
Tabelle 4:	Erforderliche Mindestprobenmenge in Abhängigkeit von der Korngröße gemäß LAGA PN 98 .....	120
Tabelle 5:	Zusammenstellung der Angaben zur Durchführung der Probennahme in ausgewählten Normen und Richtlinien .....	123

**Teil 4:**

Tabelle 1:	Angaben zur Meßunsicherheit in den der BBodSchV verwandten Rechtsbereichen .....	181
------------	---	-----

## **Zusammenfassung**

### **Überprüfung von Methoden des Anhanges 1 der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) zur Beurteilung der Bodenqualität**

Die für Bodenuntersuchungen festgelegten Verfahren sowie Anforderungen an eine repräsentative Probenahme, Probenbehandlung und Qualitätssicherung sind im Anhang I der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.07.1999 dokumentiert.

Die dokumentierten Untersuchungsverfahren stellen den damaligen Entwicklungsstand für die Untersuchung von Böden dar. Im Hinblick auf eine Novellierung und Weiterentwicklung der Verordnung wurden in diesem Vorhaben die nachfolgenden qualitätsrelevanten Aufgabenstellungen behandelt und hieraus Schlußfolgerungen und Vorschläge unterbreitet.

- Erarbeitung von Empfehlungen zur Eignung von Vor-Ort-Analytikverfahren
- Empfehlungen zur Charakterisierung der Gleichwertigkeit und Vergleichbarkeit verschiedener Verfahren und Methoden
- Zusammenstellung und Bewertung von Verfahren zur Probenahme von Böden und Bodenluft und Erarbeitung von Vorschlägen für Qualitätssicherungsmaßnahmen
- Entwicklung von Kriterien zur Beurteilung der analytischen Ergebnisunsicherheit von Verfahren der BBodSchV unter Berücksichtigung ähnlicher Vorgehensweisen in anderen Bereichen

Da bisher in der BBodSchV noch keine Vor-Ort-Analytik-Verfahren festgelegt sind, die für die Festlegung von Probennahmestellen herangezogen werden können, wurden für verschiedene Vor-Ort-Analytikverfahren Empfehlungen hinsichtlich deren Eignung zum Einsatz bei der orientierenden Untersuchung erarbeitet.

Hierzu wurde zunächst ein System zur Bewertung der Vor-Ort-Analytikverfahren entwickelt, das auf den drei Kriterien Richtigkeit, Präzision und analytische Bestim-

mungsgrenze basiert. Für die Festlegung von Probennahmepunkten wurde ein Verfahren als geeignet angesehen, wenn die Richtigkeit und die Präzision höchstens 50 % Abweichung aufwiesen und die analytische Bestimmungsgrenze den Prüfwert für Industrie- und Gewerbestücke gemäß BBodSchV nicht überschreitet.

Auf Grundlage des festgelegten Bewertungssystems wurden folgende Vor-Ort-Analytikverfahren für die Festlegung von Probennahmestellen als geeignet eingestuft:

- die Bestimmung von Schwermetallen mittels RFA
- die Bestimmung von PAK mittels GC/MS
- die Bestimmung von PAK mittels UV-Spektrometrie
- die Bestimmung von PAK mittels dem „PAK Risc-Soil-Test“

Da bisher kein geeignetes Werkzeug zur Prüfung der Gleichwertigkeit von Analysenverfahren im Sinne der BBodSchV zur Verfügung stand, wurden in Zusammenarbeit zwischen Sakosta Euro Consult GmbH, der Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH (quo-data GmbH) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) die statistischen Grundlagen zum Nachweis der Gleichwertigkeit chemischer Untersuchungsverfahren durch Ringversuche oder durch In-house-Analysen unter Verwendung von Äquivalenztests erarbeitet. Die entsprechenden Ergebnisse können als Grundlage dazu dienen, die Analysenverfahren mit neuen Varianten der Messergebnisermittlung bezüglich der Gleichwertigkeit einzuschätzen.

Die Untersuchungen zur Vergleichbarkeit von bereits in der BBodSchV aufgeführten sowie weiteren geeigneten Analysenverfahren untereinander erbrachte unterschiedliche Resultate. Einerseits bilden die Ergebnisse die Basis zur Erarbeitung eines ersten Normentwurfes oder zu einer Einarbeitung der Ergebnisse in die ISO-Normen, andererseits besteht die Notwendigkeit, bestehende Normen zu überarbeiten oder internationale Normen für die nationale Verwendung zu bearbeiten.

Für eine sinnvolle und praxisorientierte Normung ist die vertrauensvolle Zusammenarbeit und Kommunikation zwischen Vertretern der Normungsgremien, Begutachtern und Laboratorien von großer Wichtigkeit. Anzustreben ist eine Angleichung der Normen (mit modularem Aufbau) für unterschiedliche Matrices. Das bedeutet gleiche Messver-

fahren, aber unterschiedliche Probenvorbereitungs-, Probenvorbehandlungs- und Extraktionsschritte für die unterschiedlichen Matrices.

Bis heute existiert keine eigenständige Norm, die Aufschluss- bzw. Bohrverfahren für die Entnahme von Bodenproben zur Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorten bzw. für die Durchführung chemischer Analysen beschreibt. Folglich wurde bisher auf die bestehende, nur beschränkt geeignete DIN 4021 zurückgegriffen, die Aufschlussverfahren zur Entnahme von Bodenproben für die Durchführung von bodenmechanischen Versuchen und Messungen an Böden nennt.

Mit der DIN ISO 10381-2 liegt ein Normenentwurf vor, der Anforderungen an die Probenahme von Böden hinsichtlich des Nährstoffgehaltes des Bodens und hinsichtlich einer möglichen Verunreinigung des Bodens mit Schadstoffen festlegt. Darin ist der Zusammenhang zwischen Aufschlussverfahren und möglicher Probenqualität nicht ausreichend ausgearbeitet. Des Weiteren sind einige Sachverhalte bei der Auswahl der Bohr- und Aufschlussverfahren nicht berücksichtigt bzw. nicht ganz richtig bewertet.

Das Bohr- bzw. Aufschlussverfahren bestimmt die mögliche Probenqualität. Daher ist es erforderlich, zunächst den zulässigen Störungsgrad bzw. die Qualität einer Bodenprobe zur Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorten zu definieren und anschließend in Bezug mit der Eignung der Bohr- und Aufschlussverfahren zu setzen, Bodenproben der definierten Qualität zu gewinnen. Hierzu wird in diesem F+E-Vorhaben ein neuer einfacher Ansatz vorgestellt, der an eine Bodenprobe lediglich zwei Qualitätsstufen berücksichtigt. Weiterhin werden die betrachteten Bohr- und Aufschlussverfahren hinsichtlich ihrer Eignung zur Gewinnung von Bodenproben der zwei genannten Qualitätsstufen bewertet und Vor- und Nachteile aufgezeigt. Dies ermöglicht dem Anwender bei der Bearbeitung von altlastenbezogenen Fragestellungen die Auswahl des geeigneten Aufschlussverfahrens.

Eine in diesem Vorhaben durchgeführte vergleichende Betrachtung aktueller Regelwerke zur Entnahme von Bodenproben hat deutlich aufgezeigt, dass die aktuelle Praxis der Anwendung von Baugrundnormen auf Bodenuntersuchungen hinsichtlich möglicher Kontaminationen nur mit Einschränkungen den formulierten Qualitätsansprüchen gerecht wird.

Es sind Regelwerke erforderlich, die sich an den spezifischen Erfordernissen der Entnahme von Bodenproben zur Untersuchung von Verdachtsflächen und Altstandorten orientieren. Diesen Ansatz verfolgt die Normenreihe DIN ISO 10381, deren Teile 1, 2 und 4 sich noch im Entwurfsstadium befinden. Die Betrachtung des Entwurfes der DIN 10381-2 ergab einige inhaltliche und strukturelle Mängel dieser Norm.

Als Struktur für ein Vorgabedokument zur Entnahme von Bodenproben zur Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorten werden in diesem Vorhaben fünf Hauptgesichtspunkte benannt, die mit einfachen und praxisorientierten Empfehlungen ausgestattet wurden.

Das Ziel, einheitliche Anforderungen zu formulieren, die alle relevanten Aspekte berücksichtigen, erfüllt weitgehend die LABO-Arbeitshilfe Qualitätssicherung - Gewinnung von Boden-, Bodenluft- und Grundwasserproben (Stand Juli 2002). Sie sollte jedoch in einigen Punkten überarbeitet und ergänzt werden, um als Vorgabedokument im Sinne der BBodSchV eingesetzt zu werden.

Die Forderung nach Qualitätssicherungsmaßnahmen in Prüf- und Routinelaboratorien ist im Anhang 1 der BBodSchV entsprechend detailliert aufgeführt.

In der Praxis bereitet deren Umsetzung gegenwärtig erhebliche Probleme.

In der BBodSchV wird die Angabe der Messunsicherheit nach DIN 1319-3: 05.96 und/oder DIN 1319-4: 12.85 gefordert. Diese Vorgehensweise ist wegen der Komplexität der Analysenverfahren, die sich meist aus einer großen Anzahl von unterschiedlichen Verfahrensschritten ergibt, schwierig handhabbar und wenig praktikabel. Ebenso aufwendig und kompliziert bezüglich der praktischen Relevanz ist die Ermittlung der Messunsicherheit nach GUM.

In diesem Vorhaben wurde deshalb besonderes Augenmerk auf solche Verfahren zur Ermittlung der Messunsicherheit gelegt, die die besonderen Bedingungen analytischer Verfahren berücksichtigen und mit einem vertretbaren Aufwand auf diese anwendbar sind. Es sind dies insbesondere die Bestimmung der Messunsicherheit aus Doppelbestimmungen, aus Referenzmaterial und zertifiziertem Referenzmaterial, die Dotierung der zu untersuchenden Probe mit dem zu bestimmenden Analyt, der Vergleich mit Ringversuchsdaten und die Aufstellung eines kompletten Unsicherheitsbudgets. Insbe-

sondere die letzte, vergleichsweise aufwändige Methode sollte nur im Ausnahmefall Anwendung finden.

Von großer Wichtigkeit ist eine einheitliche Anwendung von Verfahren zur Angabe der Messunsicherheit dann, wenn die parameter- und konzentrationsabhängigen Messunsicherheiten in Analysenberichten ausgewiesen und im Vollzug gewürdigt werden.

Um eine gesicherte Rechtslage zu schaffen, ist es notwendig, dass in der BBodSchV aufgeführte Bodenwerte explizit mit Messunsicherheiten ausgestattet werden und der diesbezügliche Umgang geregelt wird. In der vorliegenden Arbeit werden zwei Vorschläge zum Ausweis von Messunsicherheiten bei Bodenwerten in der BBodSchV unterbreitet, wodurch Bodenwertüberschreitungen als solche eindeutig definierbar werden: Entweder die Bodenwerte werden mit expliziten Toleranzgrenzen ausgestattet oder es werden neue, höhere Bodenwerte veröffentlicht, die eine Messunsicherheit beinhalten. Voraussetzung hierfür ist, dass vorab Messunsicherheiten im Konzentrationsbereich der Bodenwerte ermittelt werden. Für die hierzu erforderlichen Arbeiten werden Verfahrensvorschläge unterbreitet.

## **Abstract**

### **Evaluation of Methods of the Appendix 1 of the German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV) for the Assessment of Soil Quality**

The methods for soil investigation and the requirements for representative soil sampling, sample treatment and quality assurance are fixed in the appendix 1 of the BBodSchV dated July 7<sup>th</sup>, 1999.

The documented methods represent the former state of the art for soil examination. In respect to a renewal and further development of the regulation, in this project the following quality relevant tasks are investigated and findings and recommendations are given:

- recommendation for appropriate field screening methods
- recommendation for the characterization of the equivalence and comparability of different standards and methods
- evaluation of methods for sampling of soil and soil gas and introduction of a proposal for quality assurance
- development of criteria for the evaluation of the uncertainty of analytical results of methods according to BBodSchV in consideration of similar procedures in other domains.

In appendix 1 of the BBodSchV field screening methods are mentioned as tools for the determination of on-site sampling locations. Since no methods are explicitly listed, several recommendations for field screening methods were worked out for appropriate application.

First a system for the evaluation of field screening methods was developed based on the criteria trueness, precision and analytical determination limit. A method for the determination of on-site sampling locations was recognized to be applicable if the trueness and precision show a maximum deviation of 50 % and the analytical detection limit does not exceed the critical values for industrial sites acc. to BBodSchV.

Based on this defined evaluation system the following field screening methods were suggested to be taken up in the BBodSchV as methods for the fixation of on-site sampling locations:

- measurement of heavy metals via XRF
- measurement of PAH via GC/MS
- measurement of PAH via UV spectrometry
- measurement of PAH via “PAH risk soil test”

Since an appropriate tool for the evaluation of the equivalence of methods of laboratory analysis was not available the statistical basement was supplied for proofing the equivalence of chemical methods and analysis by means of round-robin-tests or in-house-analysis using an equivalence-test. This work was conducted in close cooperation between Sakosta Euro Consult GmbH, quo-data GmbH and the Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM). The results can serve as a basement to compare the analytical methods with new options of measurement procedures related to equivalence. The investigation on the equivalence of analytical methods already fixed in the BBodSchV and further appropriate methods show different results. On the one hand based on these results a first standard can be proposed or the results can be incorporated into the ISO standard. On the other hand the results require the review of existing standards or the review of international standards for appropriate national use.

An effective and practicable standardization needs a close cooperation and communication between the members of the standardization panel, experts and laboratories. An important goal is the adjustment of the standards (built up by modulus) for different matrices meaning similar analytical methods but different steps of preparation, pretreatment and extraction for the different matrices.

Up to now a standard for soil sampling methods for the investigation of contaminated sites and for chemical analysis, respectively, does not exist. Accordingly the existing DIN standard 4021 were used which provides appropriate standards for soil sampling for pedophysical tests and measurements.

With the ISO 10381-1 a standard is proposed, in which requirements for the soil sampling procedures concerning the content of nutrients and possible contamination with harmful substances are fixed. In the standard the context between the kind of soil sampling method and possible quality of the sample is not described fully. Furthermore some facts in selection of soil sampling methods are not considered and evaluated.

The method of drilling and winning rules the level of soil quality. Therefore the acceptable level of faulting and the quality of the sample for the investigation of possibly contaminated sites, respectively, have to be defined first. Subsequently this definition has to be related to the ability of the drilling and winning methods to supply soil samples with the quality defined. For this procedure a new and simple approach is introduced in this project requiring only two levels of quality for soil samples. Furthermore the tested methods of drilling and winning are evaluated concerning their ability of collecting samples of the two defined quality levels. Advantages and disadvantages of these sampling methods are showed. This approach enables the user to select the appropriate sampling method related to the site relevant questions.

The evaluation of actual standards for soil sampling in this project has shown clearly, that standards for building ground commonly used for the soil investigation will not meet the fixed levels of quality fully concerning the potential of site contamination.

Standards are necessary meeting the specific demands of soil sampling for the investigation of possibly contaminated sites. The draft standard DIN ISO 10381 with the parts 1, 2 and 4 will follow this approach. The discussion of the standard 10381-2 showed some technical and formal deficiencies.

In this project five main points are defined which serve as a structure for a standardized document for soil sampling at site investigations completed by simple and practicable recommendations.

The working sheet of the Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LABO) “quality assurance – collecting soil, soil gas and groundwater samples” meets the goal of the definition of a unique requirement considering all relevant aspects. But this standard has to be reviewed and completed before using as a working sheet according to BBodSchV.

The requirement for a quality assurance management in chemical laboratories is fixed in the appendix of the BBodSchV in detail. The implementation of this requirement in daily practice is difficult. In the BBodSchV a specification of the uncertainty in measurement acc. DIN 1319:3 05.96 and/or DIN 1319-4: 12.85 is required. Depending on the complexity of the analytical methods based on numerous different analytical steps this procedure is difficult to handle and not practicable. In the same way difficult and costly in every day practice is the determination of the uncertainty in measurement acc. to GUM. Therefore, this project focused on such methods for the determination of the uncertainty in measurement considering the special background conditions of laboratory analysis and the using in every day practice with minimized effort like the determination of the uncertainty in measurement during double-measurement, in reference-material and certified reference-material, the endowment of the tested sample with the measured analyt, the comparison of data during round-robin-tests and the listing of a complete uncertainty-budget. Especially the last, compared to other very costly method should be used exceptionally.

The unique application of methods for the specification of the uncertainty in measurement is important, when the uncertainty in measurement depending on the kind of parameter and concentration has to be documented in reports and will be applied during execution.

To ensure the legal situation it is necessary that the threshold values fixed in the BBodSchV are explicitly combined with the relevant uncertainty in measurement and that their application is regulated. In this report two proposals for the documentation of uncertainty in measurements of threshold values in the BBodSchV are given, so that the transgression of threshold values can be defined clearly: either the threshold values are combined with a tolerable range of limits or new, higher threshold values will be published including the uncertainty in measurement. This assumes, that the uncertainty in measurement in the concentration level of the threshold value has to be defined beforehand. An appropriate procedure for this task is proposed.

## **Einführung**

Die für Bodenuntersuchungen festgelegten Verfahren sowie Anforderungen an eine repräsentative Probennahme, Probenbehandlung und Qualitätssicherung sind im Anhang I der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.07.1999 dokumentiert.

Die festgelegten Untersuchungsverfahren stellen den damaligen Entwicklungsstand für die Untersuchung von Böden dar. Die matrixbezogene Evaluierung einiger Verfahren zur Messung und Beurteilung bodenrelevanter Schadstoffe sind jedoch dringend fortzuentwickeln. Dies gilt umso mehr, da in der BBodSchV für bestimmte Schadstoffe mehrere mögliche Analysenverfahren aufgeführt werden.

Im Anhang I der BBodSchV (Punkt 2.1) ist für orientierende Untersuchungen, insbesondere für die Ableitung einer Hypothese für die räumliche Verteilung von Schadstoffen, auch die Anwendung geeigneter Vor-Ort-Analysenverfahren zugelassen. Der Kenntnisstand im Bereich der Vor-Ort-Analytik ist als unzureichend einzustufen, was die Eignung, Validierung und Standardisierung der meisten Vor-Ort-Verfahren betrifft. Eine Evaluierung ausgewählter Verfahren der Vor-Ort-Analytik an Böden und ein Vergleich mit herkömmlichen Analysemethoden ist ebenfalls als sehr wichtig einzustufen. Unter Evaluierung wird hierbei die Feststellung oder der Nachweis verstanden, dass die Verfahren unter fallbezogenen Bedingungen oder Voraussetzungen hinreichend zuverlässig funktionieren.

Für die Probennahme von Böden und Bodenluft existieren neben Normen länderspezifische und länderübergreifende Regelungen und Richtlinien, die zu unterschiedlichen Verfahrensweisen führen. Demnach ist eine einheitliche Vorgehensweise unter Einhaltung von definierten Qualitätssicherungskriterien notwendig, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Weiterhin besteht die Notwendigkeit, ein einheitliches Verfahren für die Ermittlung und Bekanntgabe von Unsicherheiten von analytischen Messergebnissen einzuführen. Gegenwärtig fehlt eine Regelung, wie mit Bodenwertüberschreitungen im Bereich von Messunsicherheiten umgegangen werden muß.

Inhalt des Anhanges I der BBodSchV ist der zur Zeit ihres Inkrafttretens vorhandene Kenntnisstand von Untersuchungsverfahren zur Beurteilung von Böden. Im Hinblick auf eine Novellierung der BBodSchV wurden im Rahmen des FuE-Vorhabens aus den obigen Ausführungen die nachfolgenden Aufgabenstellungen abgeleitet:

- Erarbeitung von Empfehlungen zur Eignung von Vor-Ort-Analytikverfahren gemäß Anhang I BBodSchV. Hierbei sollten die Arbeiten des 2. Workshops „Field Screening Europe 2001“ aus Sicht der Validierung und Standardisierung/ Normung für eine zuverlässige Quantifizierung von Bodenkontaminationen direkt vor Ort gesondert berücksichtigt werden.
- Empfehlungen zur Charakterisierung der Gleichwertigkeit und Vergleichbarkeit verschiedener Verfahren und Methoden gemäß Anhang I BBodSchV sowie ggf. für gleichwertige oder vergleichbare Verfahren und Methoden und Erstellung einer Verfahrensliste für die Novellierung der BBodSchV
- Zusammenstellung und Bewertung von Verfahren zur Probenahme von Böden und Bodenluft und Erarbeitung von Vorschlägen für Qualitätssicherungsmaßnahmen und fachliche Ausführung bislang nicht eindeutig definierter Begriffe bei der Probenahme nach BBodSchV
- Entwicklung von Kriterien zur Beurteilung der analytischen Ergebnisunsicherheit von Verfahren der BBodSchV unter Berücksichtigung ähnlicher Vorgehensweisen in anderen Bereichen und Fallsammlung von Praxiserfahrungen im Vollzug der BBodSchV. Insbesondere sollen die Grundsätze der Interpretation von Unsicherheiten bei Überschreitung von Bodenwerten vorgeschrieben werden.

## **Teil 1 Erarbeitung von Empfehlungen zur Eignung von Vor-Ort-Analytikverfahren gemäß Anhang 1 zur Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)**

### **1.1 Einleitung und Aufgabenstellung**

Die für Bodenuntersuchungen festgelegten analytischen Verfahren sind im Anhang 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) dokumentiert. Diese Verfahren stellen den Entwicklungsstand von 1999 für die Untersuchung von Böden dar. Gemäß Anhang 1 Punkt 2.1 der BBodSchV können für die Festlegung von Probenahmestellen auch Ergebnisse aus geeigneten Vor-Ort-Analytikverfahren herangezogen werden.

In den letzten Jahren wurden die Vor-Ort-Analytikverfahren weiterentwickelt und fanden in der Praxis Anwendung. Diese können gegenüber Laborverfahren deutliche wirtschaftliche und zeitliche Vorteile bieten <sup>2</sup>.

Allerdings ist der Kenntnisstand in diesem Bereich noch als unzureichend einzustufen, was die Validierung und Standardisierung bzw. Normung der meisten Vor-Ort-Verfahren betrifft. Derzeit fehlt es noch an Erkenntnissen für eine abschließende Beurteilung der Vor-Ort-Analytikverfahren bei einem Einsatz Anhang 1 der BBodSchV verlangt wird.

Im folgenden werden für Vor-Ort-Analytik-Verfahren Empfehlungen hinsichtlich deren Eignung zum Einsatz zur Festlegung von Probennahmepunkten im Zuge einer orientierenden Untersuchung erarbeitet.

## 1.2 Überblick Vor-Ort-Analytikverfahren

In den Tabellen 1 bis 3 sind Vor-Ort-Analytikverfahren entsprechend Ihrem Funktionsprinzip, untergliedert in sensorbasierte, nichtsensorbasierte und biologische Verfahren, aufgelistet <sup>3</sup>:

**Tabelle 1: Sensorbasierte Vor-Ort-Analytikverfahren**

Verfahren/Gerät	Untersuchungsmedium	Detektierbarer Schadstoff
Gasdialytische Tauchmesssonde	Wasser	NH <sub>3</sub> , Cyanid, Phenole, Nitrit
Tauchfähige UV/VIS-Spektrometersonde	Wasser	Nitrat, Benzol
Gassensorarray	Bodenluft	MKW, LHKW, BTEX
Elektronische Nase	Boden, Wasser, Luft	Gasförmige Verbindungen, keine Einzelstoffanalyse
Ammoniak-Sensor	Luft	NH <sub>3</sub> und andere Gase
NAPL-Sonde (VEGAS, GeoDelft)	Boden, Wasser	Stoffe in Flüssigphase, deren optische Dichte verschieden von der optischen Dichte von Wasser ist, DNAPL (dense non-aqueous phase liquids),
OTDR (optische Impulsrückstreuung)	Wasser	MKW, BTEX, LHKW

**Tabelle 2: Nichtsensorbasierte Vor-Ort-Analytikverfahren**

Verfahren/Gerät	Untersuchungsmedium	Detektierbarer Schadstoff
Dünnschichtchromatographie (DC)	Boden	PAK, Benzo(a)pyren
Mobile Gaschromatographie	Boden, Bodenluft	BTEX, LHKW
Mobile GC/MS-Systeme	Boden, Luft, Wasser	Verschiedene organische Stoffe
Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA)	Boden	Elemente mit Ordnungszahlen von 11 bis 92
Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF)	Boden, Wasser	v.a. PAK, MKW über PAK-Nebenbestandteile
UV-Spektrophotometrie	Boden	v.a. PAK
NIR-Spektroskopie	Boden	MKW
Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)	Wasser	Chlororganika (z.B. PCP, CCl <sub>4</sub> )
Lichtleiterfluorometer	Wasser	v.a. PAK

**Tabelle 3: Biochemische Vor-Ort-Analytikverfahren**

Verfahren/Gerät	Untersuchungsmedium	Schadstoff
Immunoassay	Boden	MKW, PAK

### 1.2.1 Sensorbasierte Vor-Ort-Analytikverfahren

Es existieren bereits zahlreiche Prüfsensoren bzw. sensorbasierte Prüfverfahren, die erfolgreich zur routinemäßigen Messung von chemischen Stoffen und Komponenten in anderen Bereichen als der Altlastenuntersuchung eingesetzt werden (in der klinischen Chemie, Umweltüberwachung, Prozessmesstechnik und Fahrzeugtechnik). Diese Messsensoren sind sehr klein und liefern in der Regel in den angesprochenen Anwendungen stabile und reproduzierbare Messsignale. Darüber hinaus sind sie relativ unempfindlich gegenüber Temperatur, Feuchte und Luftdruck und sind mechanisch sehr robust. Somit besitzen Sie gute Voraussetzungen dafür, auch in der Vor-Ort-Analytik von Schadstoffen im Boden, im Wasser und in der Luft eingesetzt zu werden <sup>4</sup>.

### 1.2.2 Nichtsensorbasierte Vor-Ort-Analytikverfahren

Die nichtsensorbasierten Verfahren lassen sich unterteilen in:

1. an den Geländeeinsatz angepasste Labormethoden, die als Vor-Ort-Analytikverfahren bereits seit längerem verwendet werden (GC und GC/MS, DC, UV-Spektrophotometrie)
2. alternative Methoden, die bisher weniger im Bereich der Umweltanalytik verwendet wurden bzw. werden (RFA, LIF, IMS)

### 1.3 Bewertungssystem

Für die Erarbeitung von Empfehlungen zur Eignung von Vor-Ort-Analytikverfahren zur Festlegung von Probennahmepunkten, wurde in einem ersten Schritt ein Bewertungssystem erarbeitet, das nachfolgend beschrieben wird.

Das wichtigste Qualitätsmerkmal eines Analytikverfahrens ist die Messgenauigkeit. Diese gibt die Gesamtabweichung eines Analyseergebnisses vom wahren Wert an und setzt sich zusammen aus der Richtigkeit (systematische Abweichung) und der Präzision (zufällige Abweichung). Daher wurden die Richtigkeit und die Präzision als die zwei Hauptbewertungskriterien festgelegt.

Die „Richtigkeit“ wird hierbei verstanden als die Differenz zwischen dem Analyseergebnis und einem Bezugswert. Der Bezugswert ist entweder eine bekannte Konzentration (z.B. bei Referenzböden) oder das Untersuchungsergebnis, das mit einem Referenz-Analysenverfahren ermittelt wurde (in der Regel ein genormtes Labor-Analysenverfahren).

Unter dem Bewertungskriterium „Präzision“ wird das Ausmaß der gegenseitigen Annäherung der Analyseergebnisse von Mehrfachbestimmungen verstanden. Diese wird durch die Streuung der Mehrfachmessungen ausgedrückt (streng genommen handelt es sich hierbei in der Regel um die Wiederholpräzision).

Die Bewertung der Ergebnisse von Bodenuntersuchungen erfolgt in der Regel anhand von festgelegten Prüf- und Grenzwerten. Hieraus leitet sich ab, dass ein Analysenverfahren Stoffkonzentrationen im Boden bzw. in der Bodenluft, die im Bereich der relevanten Prüf- und Grenzwerte liegen, sicher detektieren sollte. Daher wurde als weiteres Bewertungskriterium für die vorliegende Fragestellung die analytische Bestimmungsgrenze der Analysenverfahren herangezogen.

Mit diesen drei Bewertungskriterien, die einen direkten Einfluss auf die Qualität des Analysenergebnisses haben, ist eine zuverlässige Bewertung der Analysenverfahren möglich. Für die Festlegung von Probenahmepunkten wurde ein Verfahren als geeignet angesehen, wenn die drei folgenden Kriterien erfüllt werden:

1. Das Analysenergebnis des Vor-Ort-Analytikverfahrens weicht vom Bezugswert höchstens um 50 % ab (Bewertungskriterium Richtigkeit)
2. Die Streuung bei Wiederholmessungen beträgt maximal 50 % (Bewertungskriterium Präzision)
3. Die analytische Bestimmungsgrenze überschreitet nicht den Prüfwert für Industrie- und Gewerbestücke gemäß Anhang 2 der BBodSchV.

Da die Durchführung der Analysen im Gelände gegenüber der Durchführung im Labor durch zahlreiche Faktoren (eingeschränkte Geräte- und Ressourcenverfügbarkeit, Witterungseinflüsse, Staub etc.) erschwert wird, sind an die Vor-Ort-Analysenverfahren erhöhte Anforderungen an die Handhabung der Geräte und Utensilien zu stellen. Deswegen wurde ergänzend die Praktikabilität der Verfahren erörtert.

Abschließend wurden auch wirtschaftliche Aspekte wie Anschaffungspreis und Analysenkosten dargestellt.

Das Bewertungssystem ist in der folgenden Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 4: System zur Bewertung der Vor-Ort-Analytikverfahren**

Beurteilungs-kriterium	Einflussfaktor	Ausprägung	Bewertung
Richtigkeit	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Abweichung <sup>(1)</sup> ≤ 20 %	++
		Abweichung <sup>(1)</sup> ≤ 50 %	+
		Abweichung <sup>(1)</sup> > 50 %	0
Präzision	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, linearer Bereich, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Streuung ≤ 20 %	++
		Streuung ≤ 50 %	+
		Streuung > 50 %	0
Analytische Bestimmungsgrenze	Analytischer Anwendungsbereich	≤ PW <sup>(2)</sup> Wohngebiete	++
		≤ PW <sup>(2)</sup> Industrie	+
		> PW <sup>(2)</sup> Industrie	0
Praktikabilität	Tragbarkeit	ja / nein	++ / 0
	Ressourcenbedarf	je nach Bedarf	++ / + / 0
	Gewicht, Größe		++ / + / 0
	Probenvorbehandlung	hoher Aufwand / gering Aufwand / nein	++ / + / 0
	Abfallanfall	hoch / gering / nein	++ / + / 0
	Zeitbedarf		++ / + / 0
Wirtschaftlichkeit	Anschaffungspreis	≤ € 5.000	++
		≤ € 25.000	+
		> € 25.000	0
	Analysekosten	≤ € 10	++
		≤ € 25	+
		> € 25	0

<sup>(1)</sup> Abweichung des Vor-Ort-Analysenergebnisses vom Bezugswert.

Der Bezugswert ist entweder die bekannte Sollkonzentration (z.B. bei Referenzböden) oder die mit einem genormten Referenz-Analysenverfahren ermittelte Stoffkonzentration

<sup>(2)</sup> PW = Prüfwert gemäß Anhang 2 der BBodSchV

## **1.4 Vor-Ort-Analytik von Schwermetallen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)**

### **Einsatz**

Multielementanalyse zur Detektion von Elementen mit einer Ordnungszahl von 11 bis 92.

### **Richtigkeit**

Die Ergebnisse der Schwermetallanalyse mittels RFA zeigen bei Vergleich mit genormten Laborverfahren (ICP, AAS) elementspezifische Unterschiede.

Bei Blei und Chrom wurden mit der RFA deutlich höhere Gehalte ermittelt als mit den Laborverfahren. Es ist hierbei jedoch davon auszugehen, dass die mittels ICP bzw. AAS gemessenen Gehalte für Blei und Chrom Unterbefunde darstellen, da das bei diesen Methoden gewählte Aufschlußverfahren (Königswasseraufschluß gemäß DIN ISO 11466) keinen Totalaufschluß darstellt. Der Umstand des unvollständigen Aufschlusses mittels Königswasser kann als hinreichend bekannt angesehen werden. Bei Kupfer, Nickel und Zink wurden gute Übereinstimmungen der RFA-Analysenergebnisse mit den Labor-Analysenergebnissen nachgewiesen.

Ein Einfluß der Bodenart, des Humusgehaltes und des Konzentrationsniveaus, auf dem gemessen wird, konnte generell nicht festgestellt werden. Lediglich bei Blei wurde beobachtet, daß die Überbefunde gegenüber den Ergebnissen der Laboranalysen stärker ausfallen, je feiner die Bodenart und je höher die Bleigehalte sind. Die Ursache hierfür dürfte im oben beschriebenen unvollständigen Aufschlußverfahren im Labor liegen.

Relativ hohe Wassergehalte (> 20 %) in den zu untersuchenden Bodenproben führen zu verfälschten Analysenergebnissen.

**Präzision**

Die Präzision der Vor-Ort-Analyse von Schwermetallen mittels RFA innerhalb von Parallelbestimmungen ist größenordnungsmäßig mit der Präzision der genormten Laborverfahren vergleichbar. Teilweise ist die Schwankungsbreite der Analyseergebnisse von Mehrfachbestimmungen geringer, wenn die Bodenproben vor der Analyse gemahlen werden. Die Größenordnung der ermittelten Streuungen liegt vorwiegend im Bereich  $\leq 30\%$ .

**Kalibrierung**

Die Kalibrierung erfolgt mittels NIST-Referenzmaterialien (National Institute of Standards and Technology) oder mittels zertifizierten Referenzböden.

**Analytische Bestimmungsgrenze**

Generell sind die analytischen Bestimmungsgrenzen bei der RFA elementspezifisch und liegen über den analytischen Bestimmungsgrenzen der Laborverfahren zur Analyse von Schwermetallen in Böden. Bei den Geräten mit Isotopenquelle liegen die analytischen Bestimmungsgrenze in der Größenordnung von 50 bis 100 mg/kg. Die Bestimmungsgrenze der Geräte mit Röhrenanregung liegt deutlich niedriger (bis zu 5 mg/kg). Jedoch sind diese Geräte nicht tragbar und somit nicht so uneingeschränkt Vor-Ort einsetzbar wie die Geräte mit Isotopenquellenanregung.

**Praktikabilität**

Die Geräte mit Isotopenanregung sind tragbar, relativ leicht und sehr gut zu handhaben. Die Geräte mit Röhrenanregung sind nicht tragbar und erfordern einen Einbau in eine Messbus. Die unter Umständen erforderliche Probenaufbereitung besteht maximal aus Trocknen und anschließendes Mahlen der Bodenprobe.

**Qualitätssicherungsmaßnahmen im Gelände**

Zwischen den Bodenproben sollten Standards mit gemessen werden.

## Methodenbewertung

Die nachfolgend durchgeführte Methodenbewertung bezieht sich auf die tragbaren RFA-Geräte, bei denen die energetische Anregung der Elemente durch eine Isotopenquelle erfolgt (Tabelle 5).

**Tabelle 5: Bewertung der Vor-Ort-Analytik von Schwermetallen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse**

Beurteilungskriterium	Einflussfaktor	Ausprägung	Bewertung
Richtigkeit	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Abweichung $\leq 20\%$	
		Abweichung $\leq 50\%$	+
		Abweichung $> 50\%$	
Präzision	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, linearer Bereich, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Streuung $\leq 20\%$	
		Streuung $\leq 50\%$	+
		Streuung $> 50\%$	
Analytische Bestimmungsgrenze	Analytischer Anwendungsbereich	$\leq$ PW Wohngebiete	
		$\leq$ PW Industrie	+
		$>$ PW Industrie	
Praktikabilität	Tragbarkeit	ja / nein	++
	Ressourcenbedarf	je nach Bedarf	++
	Gewicht, Größe		+
	Probenvorbehandlung	hoher Aufwand / gering Aufwand / nein	+
	Abfallanfall	hoch / gering / nein	++
	Zeitbedarf		+
Wirtschaftlichkeit	Anschaffungspreis	$\leq$ € 5.000	
		$\leq$ € 25.000	
		$>$ € 25.000	0
	Analysekosten	$\leq$ € 10	
		$\leq$ € 25	+
		$>$ € 25	

Die RFA ist ein sehr leistungsfähiges Verfahren, welches eine gute, mit den genormten Laborverfahren vergleichbare Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse aufweist. Inwieweit eine Probenaufbereitung durch Mahlen erforderlich ist, hängt im wesentlichen von der Fragestellung ab. Die Ergebnisse zeigen, daß die mittels RFA erzielbaren Ergebnisse für den Einsatz zur Festlegung von Probenahmepunkten ausreichend sind. Der Einsatz der RFA als Vor-Ort-Analysenverfahren zur Festlegung von Probenahmestellen wird empfohlen.

## **1.5 Vor-Ort-Analytik von PAK**

### **1.5.1 Vor-Ort-Analytik von PAK mittels GC/MS**

#### **Einsatz**

Die Gaschromatographie eignet sich zur Bestimmung aller gasförmigen oder unzersetzt verdampfbaren Stoffe, d. h. im wesentlichen von organischen Verbindungen. Mit Hilfe der GC/MS bietet sich die Möglichkeit, einen weiten Bereich von organischen Stoffen in einem Probelauf zu erfassen (Screening) und so ein gutes Gesamtbild der Schadstoffzusammensetzung zu gewinnen. Zudem erlauben diese Systeme bei entsprechender Probenvorbehandlung eine quantitative Bestimmung von Stoffkonzentrationen mit sehr guter Nachweisempfindlichkeit.

#### **Richtigkeit und Präzision**

Die Vor-Ort-Analytik von PAK mittels GC/MS liefert im Vergleich zur Labor-GC/MS sowohl hinsichtlich der Richtigkeit als auch hinsichtlich der Präzision durchaus vergleichbare Ergebnisse (Tabelle 7).

Im Regelfalle werden jedoch bei Feldanalysen Verfahrensänderungen durchgeführt, die sowohl die GC/MS-Gerätetechnik, als auch die Probenvorbereitung betreffen. Ziel dieser Änderungen ist es zum einen, den (apparate-)technischen und zeitlichen Aufwand

bei der Probenvorbereitung zu verringern und zum anderen die Analyselaufzeiten zu verkürzen.

Diese Veränderung können sich durchaus negativ auf die Ergebnisqualität auswirken. So kann die Verwendung von kürzeren Säulen zu Identifizierungsproblemen führen, da eine saubere Einzelstofftrennung nicht immer sicher gelingt. Probleme können beim Vorhandensein höhersiedender Komponenten (z. B. schwere Gasöle) auftreten, die Gefahr der Säulenüberladung kann gegeben sein.

### **Kalibrierung**

Analog den Laborverfahren

### **Analytische Bestimmungsgrenze**

Die analytischen Bestimmungsgrenzen variieren teilweise deutlich je nach zu untersuchender Substanz. Für PAK kann liegt diese im Bereich von 0,5 mg/kg, für HCH im Bereich von 3 mg/kg.

### **Praktikabilität**

Die betrachteten GC/MS-Systeme sind relativ groß und schwer. Sie müssen in einem Messbus eingebaut werden und benötigen im Regelfalle eine Spannungsversorgung von 220 V über einen Generator. Der Standort des Generators ist so zu wählen, das die Abgase die Analysenergebnisse nicht beeinflussen bzw. verfälschen.

Da die Proben extrahiert werden müssen, ist neben der Verwendung der notwendigen Gerätschaften (z.B. Ultraschallbad) auch der Einsatz von entsprechenden organischen Lösungsmittel erforderlich.

### **Qualitätssicherungsmaßnahmen im Gelände**

Einsatz von internen Standards zur Quantifizierung, Durchführung von Blindwertmessungen. Geeigneten Standort des Generators festlegen (vgl. den Punkt „Praktikabilität“)

## Methodenbewertung

**Tabelle 6: Bewertung der Vor-Ort-Analytik von PAK mittels GC/MS**

Beurteilungskriterium	Einflussfaktor	Ausprägung	Bewertung
Richtigkeit	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Abweichung $\leq$ 20 %	++
		Abweichung $\leq$ 50 %	
		Abweichung $>$ 50 %	
Präzision	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, linearer Bereich, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Streuung $\leq$ 20 %	++
		Streuung $\leq$ 50 %	
		Streuung $>$ 50 %	
Analytische Bestimmungsgrenze	Analytischer Anwendungsbereich	$\leq$ PW Wohngebiete	++
		$\leq$ PW Industrie	
		$>$ PW Industrie	
Praktikabilität	Tragbarkeit	ja / nein	0
	Ressourcenbedarf	Je nach Bedarf	0
	Gewicht, Größe		0
	Probenvorbehandlung	ja hoher Aufwand / ja gering Aufwand / nein	0
	Abfallanfall	Hoch / gering / nein	+
	Zeitbedarf		+
Wirtschaftlichkeit	Anschaffungspreis	$\leq$ € 5.000	
		$\leq$ € 25.000	
		$>$ € 25.000	0
	Analysekosten	$\leq$ € 10	
		$\leq$ € 25	
		$>$ € 25	0

Zusammengefaßt kann gesagt werden, dass mobile GC/MS-Systeme eine laboräquivalente Multiparameteranalytik bieten können. Die mobile GC/MS stellt eine Screeningmethode mit höchstem Informationsgehalt dar, die nicht nur für die Festlegung von Probennahmepunkten sondern darüber hinaus auch für einen Einsatz bei orientierenden Messungen geeignet ist. Die bisher eingesetzten GC/MS-Geräte sind wie bereits dargestellt relativ groß und schwer. Darüber hinaus sind auf dem Markt auch tragbare

GC/MS vorhanden, die jedoch in erster Linie für die Vor-Ort-Analyse von leichtflüchtigen organischen Substanzen in der Luft im Zuge von Arbeitsplatz- und Emissionsüberwachungen vorgesehen sind. Zum Teil besteht die Möglichkeit über ein Zusatzmodul leichtflüchtige organische Komponenten im Boden mittels Headspace-Technik zu analysieren. Zuverlässige und ausreichende Daten über den Einsatz dieser tragbaren GC/MS bei der Vor-Ort-Analytik von Böden liegen derzeit noch nicht vor.

Daneben gibt es Entwicklungen von miniaturisierten GC/MS, die für den Einsatz bei Raumflügen der NASA konzipiert wurden und unter Umständen die gute analytische Leistungsfähigkeit der GC/MS-Systeme mit einer für den Geländeeinsatz verbesserten Handhabung verbinden könnten.

### **1.5.2 Vor-Ort-Analytik von PAK mittels laserinduzierter Fluoreszenz-Spektroskopie (LIF)**

#### **Einsatz**

Detektion fluoreszierender aromatischer Stoffe v.a. PAK, Phenole, BTEX.

#### **Richtigkeit**

Das Messsignal zeigt deutlich Abhängigkeiten von der Bodenmatrix. Hierdurch können deutlich abweichende Analysenergebnisse erhalten werden. Einen starken Einfluss auf das erhaltene Messsignal übt sowohl die Farbe als auch die spezifische Oberfläche der Bodensubstanz aus. Über die Abhängigkeit des Messsignals von der spezifischen Oberfläche des zu untersuchenden Bodens ergibt sich eine direkte Abhängigkeit des Messsignals von der Bodenart, die mit der spezifischen Oberfläche korreliert.

Je heller die Farbe des Bodens, umso stärker ist das Messsignal. Hierbei wurden bei Vergleichsmessungen mit hellem Quarzsand und Torf Messsignaldifferenzen von deutlich über 500 % ermittelt.

Da bei zunehmender spezifischer Oberfläche der Bodensubstanz das Messsignal bei der gleichen Substanz abnimmt, werden für sandige Böden höhere Werte ermittelt als bei Böden mit hohem Feinkornanteil.

Aus den dargestellten Einflüssen ergeben sich betreffend der Richtigkeit der mittels LIF erhaltenen Analysenergebnisse deutliche Unsicherheiten. Die Ansätze zur Minimierung dieser Messabweichungen basieren vorwiegend in der Berücksichtigung der Bodenbeschaffenheit bei der Kalibrierung (z.B. Normierung der Messintensitäten auf das Reflektionsvermögen des untersuchten Materials). Aufgrund der sowohl großräumig von Standort zu Standort, als auch kleinräumig innerhalb eines Standortes vorhandenen Änderung der oben genannten Untergrundeigenschaften (v.a. Bodenart, Bodenfarbe), erfordern diese Methoden bereits umfangreiche Vorkenntnisse der Standortcharakteristika. Alternativ muss gegebenenfalls im Gelände eine Anpassung der Kalibrierfunktion an die vor der Messung zu ermittelnden Bodeneigenschaften erfolgen.

### **Präzision**

Die erzielbare Präzision bei der Vor-Ort-Bestimmung aromatischer Stoffe mittels LIF ist deutlich von der Homogenität der Probe abhängig (siehe Problematik der Matrixeinflüsse im Abschnitt „Richtigkeit“)

In der Literatur werden Streuungen für Mehrfachbestimmungen an Modellböden, denen die Schadstoffe zudotiert wurden in der Größenordnung kleiner 10 %, angegeben. Die in der Praxis auftretenden Streuungen dürften deutlich höher liegen.

### **Kalibrierung**

Für die Kalibrierung der Messgeräte werden dotierte Bodenproben eingesetzt, die jedoch aufgrund der beschriebenen Matrixeinflüsse auf das Messergebnis in ihrer Beschaffenheit dem zu untersuchenden Probenmaterial entsprechen sollten. Die Durchführung einer für den Vor-Ort-Einsatz der LIF zuverlässigen Kalibrierung ist beim derzeitigen Stand der Technik nicht einfach.

### **Analytische Bestimmungsgrenze**

Unter günstigen Bedingungen sind analytische Bestimmungsgrenzen für Mineralölkohlenwasserstoffe (KW) bis zu 100 mg/kg möglich. Die in der Praxis zu realisierenden Bestimmungsgrenzen dürften im Bereich von ca. 300 mg/kg KW liegen.

Die ermittelten Kalibrierfunktionen für KW zeigen ein lineares Verhalten bis zu 10.000 mg/kg KW und mehr.

Für PAK als Summenparameter sind unter günstigsten Bedingungen (heller Boden, geringer Anteil an humosen Bestandteilen) Bestimmungsgrenzen von 20 mg/kg erreichbar. Ansonsten kann die Bestimmungsgrenze für PAK als Summenparameter auch wesentlich höher, im Bereich von 50 mg/kg, liegen.

### **Praktikabilität**

Die Messgeräte sind zum Teil für einen Batteriebetrieb bzw. für eine Spannungsversorgung von 12 V ausgelegt und können aufgrund ihrer Dimensionen (Größe von ca. drei bis vier Notebooks) getragen werden, sind jedoch nicht besonders handlich.

Der Messsensor selbst ist klein, handlich und robust. Von Vorteil für den harten Geländeeinsatz ist die Tatsache, dass der Messsensor aufgrund der optischen Signalübertragung keine aktiven Bauteile enthält.

Die Vor-Ort-Analytik von KW mittels LIF benötigt keine Probenvorbereitung.

Die Messung mit LIF selbst erfolgt in Zeiten unter einer Sekunde und ermöglicht die Akkumulation von 200 LIF-Spektren in ca. 1 min.

Die LIF bietet die Möglichkeit der Messung im Bohrloch durch Einbau des Sensors in ein Penetrometergestänge.

### **Qualitätssicherungsmaßnahmen im Gelände**

Als Qualitätssicherungsmaßnahmen sollten im Gelände durchgeführt werden:

- Überprüfung des LIF-Sensors mittels eines Fluoreszenzstandards (quinine sulfate)
- Vergleichsanalyse von Kontrollstandards
- Vergleichsanalyse einer Sand-Blindprobe bzw. von unkontaminierten Boden

## Methodenbewertung

**Tabelle 7: Bewertung der Vor-Ort-Analytik von PAK als Summenparameter mittels laser-induzierter Fluoreszenz-Spektroskopie (LIF)**

Beurteilungskriterium	Einflussfaktor	Ausprägung	Bewertung
Richtigkeit	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Abweichung $\leq$ 20 %	
		Abweichung $\leq$ 50 %	
		Abweichung $>$ 50 %	0
Präzision	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, linearer Bereich, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Streuung $\leq$ 20 %	++
		Streuung $\leq$ 50 %	
		Streuung $>$ 50 %	
Analytische Bestimmungsgrenze	Analytischer Anwendungsbereich	$\leq$ PW Wohngebiete	
		$\leq$ PW Industrie	+ <sup>(1)</sup>
		$>$ PW Industrie	
Praktikabilität	Tragbarkeit	ja / nein	++
	Ressourcenbedarf	je nach Bedarf	++
	Gewicht, Größe		+0
	Probenvorbehandlung	hoher Aufwand / gering Aufwand / nein	++
	Abfallanfall	hoch / gering / nein	++
	Zeitbedarf		++
Wirtschaftlichkeit	Anschaffungspreis	$\leq$ € 5.000	
		$\leq$ € 25.000	
		$>$ € 25.000	0
	Analysekosten	$\leq$ € 10	++
		$\leq$ € 25	
		$>$ € 25	

<sup>(1)</sup> von den Autoren eingestuft, da die BBodSchV keine entsprechenden Prüfwerte für KW und PAK als Summenparameter vorgibt

Die laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie (LIF) stellt an sich ein sehr leistungsfähiges Vor-Ort-Analytikverfahren dar. Es ist ausreichend empfindlich, tragbar, schnell und bezüglich der Analysekosten relativ kostengünstig. Ein noch zu lösendes Problem ist die zuverlässige Kompensation der beschriebenen Matrixeinflüsse auf das Analysen-

ergebnis. Die wegen dieser Matrixeffekte derzeit noch vorhandenen Unsicherheiten betreffend der Richtigkeit der Messergebnisse sind noch zu hoch. Wird diese Problematik zufriedenstellend gelöst, so hat die LIF sehr gute Voraussetzungen, als anerkanntes Vor-Ort-Analytikverfahren in die BBodSchV aufgenommen zu werden. Neben der Lösung des Problems der Matrixeinflüsse, sollten vorher jedoch mehr Daten, die bei der Untersuchung von Altlaststandorten unter realen Geländebedingungen gewonnen werden, den Nachweis über eine ausreichende Richtigkeit der Messergebnisse erbringen. Unter den derzeitigen Bedingungen ist die LIF als Vor-Ort-Analysenverfahren für den Einsatz bei der Festlegung von Probennahmepunkten ungeeignet.

### **1.5.3 Vor-Ort-Analytik von PAK mittels Dünnschichtchromatographie (DC)**

#### **Einsatz**

Halbquantitative Bestimmung von PAK in der Summe sowie von Benzo(a)pyren als Einzelsubstanz. Die neuesten Methodenentwicklungen sind auch in der Lage, einen konkreten Analysenwert zu liefern.

#### **Richtigkeit**

Der Vergleich der Analyseergebnisse, die mittels DC erhalten wurden, mit den Analyseergebnissen der GC/MS-Laboruntersuchungen ergibt ein sehr uneinheitliches Bild. Zum Teil treten sehr deutliche, zum Teil relativ moderate Abweichungen auf. Aus den zur Verfügung stehenden Daten läßt sich ein Trend dahingehend erkennen, dass bei niedrigeren PAK-Konzentrationen die Abweichungen geringer ausfallen und dass die DC-Vor-Ort-Analytik im Vergleich zur GC/MS-Analytik eher zu Überbefunden führt. Eine Angabe der beobachteten Abweichung zwischen Vor-Ort- und Laborverfahren ist schwierig, da die DC-Analytik zum Teil nur halbquantitative Ergebnisse (Ergebnisklassen) liefert. Mit den neusten Methodenentwicklungen, die sich jedoch noch in der Experimentierphase befinden, ist auch die Angabe konkreter Ergebniswerte möglich.

**Präzision**

Eine zuverlässige Angabe der bei Mehrfachmessungen zu erwartenden bzw. anzutreffenden Streuung der Analysenergebnisse ist derzeit nicht möglich.

**Kalibrierung**

Die Kalibrierung kann über ein Standardaufstockungsverfahren erfolgen.

**Analytische Bestimmungsgrenze, Messbereich**

Der realisierbare Messbereich erstreckt sich von ca. 0,1 bis 1.000 mg/kg PAK in der Summe.

**Praktikabilität**

Bei der Bestimmung von PAK mittels DC neuester Entwicklung handelt es sich um eine kostengünstige, robuste Methode mit relativ einfacher Handhabung, die einen hohen Probendurchsatz ermöglicht. Aufgrund der erforderlichen Probenaufbereitung (Extraktion) fallen organische Lösungsmittel als Abfall an.

Werden mehrere Bodenproben parallel bearbeitet, kann ein Durchsatz von ca. 10 Proben realisiert werden.

**Qualitätssicherungsmaßnahmen im Gelände**

Führen von Kontrollkarten.

## Methodenbewertung

**Tabelle 8: Bewertung der Vor-Ort-Analytik von PAK mittels Dünnschichtchromatographie (DC).**

Beurteilungskriterium	Einflussfaktor	Ausprägung	Bewertung
Richtigkeit	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Abweichung $\leq 20$ %	
		Abweichung $\leq 50$ %	
		Abweichung $> 50$ %	0
Präzision	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, linearer Bereich, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Streuung $\leq 20$ %	k.A. <sup>(1)</sup>
		Streuung $\leq 50$ %	
		Streuung $> 50$ %	
Analytische Bestimmungsgrenze	Analytischer Anwendungsbereich	$\leq$ PW Wohngebiete	
		$\leq$ PW Industrie	+ <sup>(2)</sup>
		$>$ PW Industrie	
Praktikabilität	Tragbarkeit	ja / nein	+
	Ressourcenbedarf	je nach Bedarf	+
	Gewicht, Größe		0
	Probenvorbehandlung	hoher Aufwand / gering Aufwand / nein	+
	Abfallanfall	hoch / gering / nein	+
	Zeitbedarf		++
Wirtschaftlichkeit	Anschaffungspreis	$\leq$ € 5.000	k.A. <sup>(1)</sup>
		$\leq$ € 25.000	
		$>$ € 25.000	
	Analysekosten	$\leq$ € 10	++
		$\leq$ € 25	
		$>$ € 25	

<sup>(1)</sup> k.A. = keine Angabe

<sup>(2)</sup> von den Autoren eingestuft, da die BBodSchV keine entsprechenden Prüfwerte für KW und PAK als Summenparameter vorgibt

Die Vor-Ort-Analytik von PAK mittels DC ist eine klassische, physikalisch-chemische Bestimmungsmethode, die aufgrund ihrer relativ einfachen Handhabung, ihrer Robustheit, ihrer Schnelligkeit und des relativ günstigen Analysenpreises gute Voraussetzun-

gen mitbringt. Aufgrund der deutlichen Unsicherheiten, die betreffend der Richtigkeit der Analyseergebnisse derzeit noch vorhanden sind, kann die Methode jedoch nicht zur Aufnahme in die BBodSchV empfohlen werden.

#### **1.5.4 Vor-Ort-Analytik von PAK mittels UV-Spektrophotometrie**

##### **Einsatz**

Detektion von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) als Summenparameter. Die Detektion von Einzelparametern ist nicht möglich.

##### **Richtigkeit**

Mittels der UV-Spektrophotometrie wird prinzipiell die Summe aus PAK, BTEX und Phenolen erfaßt. Aufgrund des sehr hohen spezifischen Absorptionskoeffizienten der PAK im UV-Bereich, wird vorwiegend der PAK-Anteil im Boden bestimmt. In Studien, in denen die Vor-Ort-Analytik von PAK mittels UV-Spektrophotometrie mit der PAK-Analytik mittels HPLC im Labor und mit der Vor-Ort-Analytik von PAK mittels GC/MS verglichen wurde, lagen die Analyseergebnisse größenordnungsmäßig in einem vergleichbaren Bereich ( $\leq 50\%$  Abweichung). Entscheidend für diese relativ gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Vor-Ort- mit dem Laborverfahren ist offensichtlich eine äußerst sorgfältige Homogenisierung bzw. -aufbereitung der Bodenprobe. Der vom Laborverfahren abweichende Extraktionsschritt und der Messvorgang selbst führen auf Grundlage der vorliegenden Untersuchungsergebnisse nur zu geringen Abweichungen zwischen den Messergebnissen der Vor-Ort- und des Laborverfahrens. Durch die erforderliche Probeaufbereitung im Gelände (Trocknung, Homogenisierung und Schnellextraktion) ist die Methode relativ unempfindlich gegenüber Matrixeinflüssen der Bodensubstanz (Wassergehalt, Bodenart, Humusgehalt, andere Kontaminanten).

##### **Präzision**

Hierzu liegen keine Daten vor.

**Kalibrierung**

Die Kalibrierung kann mittels Referenzstandards erfolgen.

**Analytische Bestimmungsgrenze**

Der Messbereich erstreckt sich von ca. 10 bis 100 mg/kg PAK, kann aber durch einfache Verdünnungsschritte nach oben hin weiter erhöht werden.

**Praktikabilität**

Das Verfahren erfordert, dass die Bodenproben getrocknet, gemahlen und extrahiert werden, wobei bisher keine einheitliche Vorgehensweise diesbezüglich besteht. Zum Teil wird auch auf das Trocknen verzichtet. Hiervon leitet sich auch der Ressourcenbedarf ab (Aufbereitungsgerätschaften und Chemikalien). Das Extraktionsmittel muss in Sammelgefäßen aufgefangen und ordnungsgemäß entsorgt werden.

Der Spektrometer selbst kann in tragbaren Ausführungen mit Batteriebetrieb erworben werden.

Für die Durchführung einer Analyse sind derzeit ca. 30 min zu veranschlagen. Bei Parallelbearbeitung mehrere Proben, ist ein Probendurchsatz von bis zu 10 Proben je Stunde realisierbar. Durch die zunehmende Weiterentwicklung und Verfeinerung der Methoden zur Probenaufbereitung im Gelände ist zu erwarten, dass sich zukünftig die Analysenzeiten verkürzen werden.

**Qualitätssicherungsmaßnahmen im Gelände**

Sorgfältige Homogenisierung.

## Methodenbewertung

**Tabelle 9: Bewertung der Vor-Ort-Analytik von PAK mittels UV-Spektrophotometrie**

Beurteilungskriterium	Einflussfaktor	Ausprägung	Bewertung
Richtigkeit	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Abweichung $\leq 20$ %	
		Abweichung $\leq 50$ %	+
		Abweichung $> 50$ %	
Präzision	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, linearer Bereich, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Streuung $\leq 20$ %	
		Streuung $\leq 50$ %	+ <sup>(1)</sup>
		Streuung $> 50$ %	
Analytische Bestimmungsgrenze	Analytischer Anwendungsbereich	$\leq$ PW Wohngebiete	
		$\leq$ PW Industrie	+ <sup>(2)</sup>
		$>$ PW Industrie	
Praktikabilität	Tragbarkeit	ja / nein	+
	Ressourcenbedarf	je nach Bedarf	+
	Gewicht, Größe		0
	Probenvorbehandlung	ja hoher Aufwand / ja gering Aufwand / nein	+
	Abfallanfall	hoch / gering / nein	+
	Zeitbedarf		+
Wirtschaftlichkeit	Anschaffungspreis	$\leq$ € 5.000	
		$\leq$ € 25.000	+
		$>$ € 25.000	
	Analysekosten	$\leq$ € 10	++ <sup>(3)</sup>
		$\leq$ € 25	
		$>$ € 25	

<sup>(1)</sup> von den Autoren eingestuft, da keine ausreichende Datengrundlage vorhanden.

<sup>(2)</sup> von den Autoren eingestuft, da die BBodSchV keine entsprechenden Prüfwerte für KW und PAK als Summenparameter vorgibt

<sup>(3)</sup> Bei Parallelbearbeitung von mehreren Proben

Die Vor-Ort-Bestimmung von PAK mittels UV-Spektrophotometrie ist ein experimentell wenig aufwendiges Verfahren, das in relativ kurzer Zeit zu ausreichend guten Er-

gebnissen bei der Vor-Ort-Bestimmung der Summe an PAK in Böden führt. Bei einer Festschreibung der geeigneten Vorgehensweise bei der Probenaufbereitung kann das Verfahren für den Einsatz bei der Festlegung von Probennahmepunkten empfohlen werden.

## 1.6 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

### Einsatz

Der Einsatz der Ionenmobilitätsspektrometrie wird vorwiegend für die Untersuchung von Kampf- und Sprengstoffen beschrieben. Prinzipiell können mittels IMS nur gasförmige Substanzen detektiert werden. Die Analyse von Feststoff- bzw. Bodenproben erfolgt über den Einsatz entsprechender Techniken zur Überführung der zu analysierenden Substanzen in die Gasphase (Headspaceverfahren, Thermodesorption, Direkteinlass zur Aufnahme und Desorption von SPME-Fasern (SPME-IMS)). Folgende Substanzen bzw. Substanzklassen können mittels IMS detektiert werden <sup>37</sup>:

- Sprengstoffe (u.a. Nitroglycerin, Di- und Trinitrotoluol)
- Kampfstoffe (u.a. Phosgen, Sarin, Tabun, Blausäure)
- Alkohole, Ether, Ester, Ketone
- BTEX, LHKW

Neue Entwicklungen zielen darauf ab, unter Verwendung spezieller laserbasierter Desorptionstechniken (laser-based IMS) bzw. alternativer nicht-radioaktiver Ionisierungstechniken (Ionisierung durch Koronaentladung, CD-IMS) auch die Analytik schwerer bzw. schwer flüchtiger Substanzen wie PAK oder Mineralölkohlenwasserstoffe zu ermöglichen <sup>38,39,40</sup>. Diese Verfahren sind im Gegensatz zur Kampf- und Sprengstoffanalytik jedoch noch nicht ausreichend praxiserprobt und werden daher in die Bewertung nicht mit einbezogen. Bezüglich der Funktionsprinzips der IMS wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen <sup>37,41</sup>.

### **Richtigkeit**

Liegen Stoffgemische vor, so können sich die einzelnen Substanzen erheblich gegenseitig beeinflussen und stören. Diesem Sachverhalt kommt besondere Bedeutung zu, da es sich bei Bodenverunreinigungen häufig um Stoffgemische und nicht um Einzelstoffverunreinigungen handelt<sup>41, 42</sup>.

Des Weiteren ist die Signalintensität einzelner zu messender Spezies von der Luftfeuchte abhängig. So führt eine Zunahme der relativen Luftfeuchte bei manchen Stoffen zu höheren, bei den meisten jedoch zu niedrigeren Signalintensitäten. Eine lineare Abhängigkeit ist hierbei nicht gegeben<sup>41, 42</sup>.

Ein weiterer Einflussfaktor ist der limitierte Vorrat an Reaktantionen im Reaktionsraum. Bei kleinen relativen Luftfeuchten (< 10 %) wurde beobachtet, dass die Reaktantionen fast vollständig durch Reaktion mit den zu analysierenden Spezies verbraucht werden. Dies kann bei hohen Analytkonzentrationen zu Minderbefunden führen<sup>41</sup>.

Bei der Untersuchung von TNT- und Hexogen-Referenzböden im Konzentrationsbereich von 10 bis 500 mg/kg wurden die vom Hersteller der Referenzböden vorgegebenen Toleranzgrenzen (im Bereich - 24 % bzw. + 13 %) in 20 % (TNT) bzw. 35 % (RDX) der durchgeführten Analysen eingehalten<sup>43</sup>.

Die Analyse von Böden auf TNT mittels IMS und mittels HPLC als Labor-Referenzverfahren (EPA SW-846 Method 8330) ergab im Konzentrationsbereich kleiner ca. 200 mg/kg bei ca. 30 % der Messdaten Abweichungen zwischen IMS und Referenz-Laborverfahren, die über 50 % lagen. Auf Grundlage der Prüfwertempfehlungen für sprengstofftypische Verbindungen (STV) des Umweltministeriums<sup>44</sup>, ist der Konzentrationsbereich bis etwa 200 mg/kg besonders relevant hinsichtlich einer Entscheidungsfindung über die Notwendigkeit zur Durchführung von Untergrunduntersuchungen.

### **Präzision**

Für die Analyse von RDX und TNT in Böden wurden relative Standardabweichungen ermittelt, die knapp über 50 % lagen<sup>43</sup>.

### **Kalibrierung**

Üblicherweise wird durch Messen mehrerer gasförmiger Standards bekannter Stoffkonzentration eine Kalibrierkurve erstellt. Der Konzentrationsbereich, der von den Kalibrierstandards abgedeckt wird, sollte dem zu erwartenden Schadstoffgehalt der Bodenproben entsprechen.

### **Analytische Bestimmungsgrenze**

Die BBodSchV gibt für Sprengstoffe keine Prüfwerte vor. Daher wurden als Bewertungsgrundlage die Ergebnisse des vom Bundesumweltministerium vergebenen Forschungsvorhabens „Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsrelevante Schadstoffe“ herangezogen <sup>44</sup>.

Die erreichbaren Nachweisgrenzen für die Analytik von Sprengstoffen mittels IMS sind für die einzelnen Substanzen teilweise sehr unterschiedlich und zeigen für die meisten Komponenten eine deutliche Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte. Tendenziell erhöhen sich die Nachweisgrenzen mit zunehmender Luftfeuchte <sup>41</sup>. Generell liegen die Nachweisgrenzen für die Bodenuntersuchung im Bereich von 0,3 bis 10 mg/kg <sup>43</sup> und unterschreiten somit die ermittelten Prüfwerte für Wohngebiete.

### **Qualitätssicherungsmaßnahmen im Gelände**

- Messung von Standards zwischen den Proben
- Überprüfung der Gerätekalibrierung nach einer Messreihe von ca. 15 Proben.
- Überprüfung der Luftfeuchte. Bei merklichen Änderungen der Luftfeuchte während eines Messtages Nachkalibrierung des Gerätes

### **Praktikabilität**

Die tragbaren Geräte sind aufgrund Ihrer Abmessungen und Ihres Gewichtes sehr gut für den mobilen Einsatz geeignet. Daneben existieren nicht tragbare Geräte, die nur in einem Messwagen bzw. Laborcontainer eingesetzt werden können.

Zur Analyse von Bodenproben ist eine Probenvorbereitung erforderlich. Diese kann in einer Lösemittelextraktion oder einer Thermodesorption bestehen. Bei Ausstattung des

Gerätes mit einem entsprechenden Einlasssystem bietet sich bei der Vor-Ort-Analytik der Einsatz der SPME-Technik an <sup>45</sup>.

Unter normalen Analysenbedingungen können je nach Art der Probenaufbereitung bis zu 10 Bodenproben je Stunde untersucht werden.

Von den Herstellern wird teilweise angegeben, dass auch Personen ohne analytische IMS-Erfahrungen bzw. IMS-Kenntnissen bereits nach zwei Tagen die Messungen durchführen können. Unter Berücksichtigung der vielfältigen Faktoren, die v.a. beim mobilen vor Ort-Einsatz die Analysenergebnisse beeinflussen können, wird dies nicht befürwortet.

### **Wirtschaftlichkeit**

Für tragbare IMS-Geräte sind Kosten in der Größenordnung bis zu € 30.000,- anzusetzen. Die nicht tragbaren Geräte sind deutlich teurer und können bis zu etwa € 60.000,- kosten <sup>43, 46</sup>.

### **Methodenbewertung**

**Tabelle 10: Bewertung der Vor-Ort-Analytik von Sprengstoffen mittels IMS**

<b>Beurteilungskriterium</b>	<b>Einflussfaktor</b>	<b>Ausprägung</b>	<b>Bewertung</b>
Richtigkeit	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Abweichung $\leq$ 20 %	k.A. <sup>(1)</sup>
		Abweichung $\leq$ 50 %	
		Abweichung $>$ 50 %	
Präzision	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, linearer Bereich, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Streuung $\leq$ 20 %	k.A. <sup>(1)</sup>
		Streuung $\leq$ 50 %	
		Streuung $>$ 50 %	
Analytische Bestimmungsgrenze	Analytischer Anwendungsbereich	$\leq$ PW Wohngebiete	++
		$\leq$ PW Industrie	
		$>$ PW Industrie	

Fortsetzung Tabelle 10: Bewertung der Vor-Ort-Analytik von Sprengstoffen mittels IMS

Beurteilungskriterium	Einflussfaktor	Ausprägung	Bewertung
Praktikabilität	Tragbarkeit	ja / nein	++
	Ressourcenbedarf	je nach Bedarf	+
	Gewicht, Größe		+
	Probenvorbehandlung	hoher Aufwand / gering Aufwand / nein	0
	Abfallanfall	hoch / gering / nein	+
	Zeitbedarf		+
Wirtschaftlichkeit	Anschaffungspreis	≤ € 5.000	
		≤ € 25.000	
		> € 25.000	0
	Analysekosten	≤ € 10	
		≤ € 25	+
		> € 25	

<sup>1)</sup> k.A. = keine Angabe

Aufgrund der geringen Datendichte zur Vor-Ort-Analyse von Böden mittels IMS wurde die „Richtigkeit“ und die „Präzision“ keinem der vorgegebenen Wertebereiche zugeordnet. Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse weisen derzeit auf Abweichungs- und Streuwerte in der Größenordnung von 50 % und mehr hin.

Prinzipiell zeichnet sich die IMS durch ein hohes Nachweisvermögen und kurze Analysenzeiten für viele Kampf- und Sprengstoffe aus. Dies gilt allerdings vor allem dann, wenn Einzelsubstanzen in einer störungsfreien Atmosphäre erfasst werden. Da bei der Untersuchung von Altlasten häufig gerade diese Voraussetzung nicht gegeben ist, gewinnen die beschriebenen Einflussfaktoren deutlich an Bedeutung bei der Bewertung der IMS. Dies insbesondere, da kaum Studien vorliegen, welche die Untersuchung von Böden mit IMS der Untersuchung von Böden mittels genormter Laborverfahren gegenüberstellen.

Sind nicht ausreichende Vorkenntnisse über den Untersuchungsstandort vorhanden können zahlreiche Einflussfaktoren zu einer größeren Ergebnisunsicherheit führen. Im

Extremfall kann die IMS zu Falschaussagen bezüglich der Art und der Konzentration des detektierten Stoffes führen.

Eine Erhöhung der Selektivität gelingt durch die Vorschaltung einer Trennsäule vor das IMS und den wahlweisen Betrieb mit und ohne Trennsäule.

Den Gedanken der Kopplung GC/IMS konsequent zu Ende gedacht, gelangt man zu der Schlussfolgerung, dass ein IMS letztlich nur mehr als Detektor für die Gaschromatographie fungiert. Hierfür erscheinen beim aktuellen Stand der Technik jedoch andere Detektoren praktikabler. Eine Empfehlung zur Verwendung der IMS als Vor-Ort-Analytikverfahren zur Festlegung von Probennahmestellen kann nicht ausgesprochen werden.

## 1.7 Immunoassay-Verfahren (ELISA-Tests)

### Einsatz

Mittels Immunoassay-Verfahren bzw. Immunoassay-Systemen können Stoffe bzw. Substanzklassen detektiert werden, die in biologischen Systemen die Bildung von Antikörpern auslösen. Nach derzeitigem Erkenntnisstand können mittels Immunoassay PAK, MKW, PCP, PCB, Pestizide und STV in Böden bestimmt werden. Teilweise ist neben der Bestimmung der Summenparameter auch die Bestimmung von ausgewählten Einzelsubstanzen möglich (z.B. Aldicarb RaPID Assay). Jüngste Entwicklungen ermöglichen auch die Analyse von anorganischen Kontaminanten wie Hg, Cd(II), Pb(II), Ni(II) <sup>16, 47</sup>. Es existieren derzeit zahlreiche Immunoassay-Systeme für den Einsatz bei der Vor-Ort-Analytik von Stoffen in Böden, die z.T. als Testkits kommerziell erhältlich sind und bereits bei der Bearbeitung von Altlastensanierungsfällen angewendet wurden bzw. werden. Bei den meisten dieser kommerziellen Testkits handelt es sich um kompetitive heterogene ELISA Immunoassays (**E**nzyme-**l**inked **I**mmunosorbent **A**ssay). In Tabelle 12 sind die halb- bzw. semiquantitativen Immunoassay-Test-Kits für die Vor-Ort-Analytik von Schadstoffen in Böden aufgelistet, die durch die Coring System Diagnostix GmbH in Deutschland vertrieben werden (Stand Mai 2002):

**Tabelle 11: am deutschen Markt erhältliche Immunoassay-Testkits zur Vor-Ort-Analytik von Böden** <sup>48</sup>

Schadstoff	Test-Kit	Lieferformat
2,4-D	2,4-D RaPID Assay (quantitativ)	Magnetpartikel
Aldicarp	Aldicarp Plate (quantitativ)	Mikrotiterplatte
Aldicarp	Aldicarp RaPID Assay (quantitativ)	Magnetpartikel
Atrazin	Atrazin RaPID Assay (quantitativ)	Magnetpartikel
Carbofuran	Carbofuran RaPID Assay (quantitativ)	Magnetpartikel
BTEX	BTEX DTech Boden	
Ottokraftstoff, MKW	Petro Risc Boden (semiquantitativ)	Röhrchen
Ottokraftstoff, MKW	TPH <sup>(1)</sup> EnviroGard Boden (semiquantitativ)	Röhrchen
Ottokraftstoff, MKW	BTEX Envirogard Boden (semiquantitativ)	Röhrchen
Ottokraftstoff, MKW	TPH <sup>(1)</sup> RaPID Assay	Magnetpartikel
PAK	PAK Risc Boden (semiquantitativ)	Röhrchen
PAK	PAK RaPID Assay	Magnetpartikel
PAK (karzinogen)	PAK RaPID Assay carzinogen	Magnetpartikel
PCB	PCB RaPID Assay	Magnetpartikel
PCB (bezogen auf Aroclor)	PCB Risc Boden (semiquantitativ)	Röhrchen
PCB (bezogen auf Aroclor)	PCB Risc Wischtest	
PCP	PCP Risc Boden (semiquantitativ)	Röhrchen
RDX <sup>(2)</sup>	RDX DTech Boden	
TNT	TNT DTech Boden	

<sup>(1)</sup> TPH = Total Petroleum Hydrocarbons

<sup>(2)</sup> RDX (Royal Demolition Explosive), Hexogen, Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin

### Richtigkeit

Mehrere Faktoren können die Richtigkeit von Immunoassay-Verfahren beeinflussen. An erster Stelle müssen hier die Kreuzreaktivitäten genannt werden. Hierunter versteht man generell die Fähigkeit der Antikörper, neben der zu analysierenden Substanz wei-

tere v.a. strukturell ähnliche Verbindungen zu binden. Dieser Effekt tritt verstärkt bei niedermolekularen Kontaminanten auf. Bei Immunoassays mit polyklonalen Antikörpern, d.h. mit Antikörper-Mischpopulationen, treten zusätzliche Querempfindlichkeiten auf, welche die Analysenergebnisse verfälschen können. Zur Bestimmung der Kreuzreaktivitäten existieren mehrere Methoden, von denen die Methode von Abraham<sup>49</sup> die gängigste ist. Diese Methoden weisen jedoch aufgrund der vielschichtigen Einflussgrößen (u.a. Konzentration, Temperatur, Schadstoffspektrum) deutliche Unsicherheiten auf. Da die Kreuzreaktivitäten praktisch unvermeidbar sind, ist eine sichere und korrekte Identifizierung und Quantifizierung oft nicht möglich<sup>50</sup>.

In der Regel werden von den Herstellern der Testkits Werte für die Kreuzreaktivitäten geliefert, deren Grundlage empirische Substanzverteilungsmuster sind, die auch fallspezifische Aspekte berücksichtigen (z.B. Verteilungsmuster für PAK-Einzelsubstanzen bei Gaswerksrückständen, die bei der Bearbeitung von Altlasten auf ehemaligen Gaswerksstandorten verwendet werden können). Aufgrund der möglichen Schwankungen solcher Verteilungsmuster ist dennoch für den einzelnen Untersuchungsfall eine Validierung der Testkits bzw. eine Überprüfung der verfügbaren Kreuzreaktivitäten über den Vergleich mit Laboranalysen erforderlich. Dies ist besonders bei Substanzen wie MKW oder BTEX erforderlich, die im Boden zumindest zum Teil relativ gut biologisch abbaubar sind, wodurch deren Zusammensetzung keine Konstante darstellt, sondern auch vom Alter der Kontamination abhängig ist.

Neben den beschriebenen Kreuzreaktivitäten werden die Analysenergebnisse durch weitere Matrixeffekte beeinflusst. So wurden in Gegenwart von Huminstoffen Überbefunde ermittelt<sup>52, 53</sup>. Daneben sind unspezifische Wechselwirkungen mit den verwendeten Reagenzien möglich<sup>54</sup>.

Die Immunoassay-Tests weisen in der Regel geringe Temperaturtoleranzen auf. Bei Temperaturen von 5 °C und 35 °C, die für einen Geländeeinsatz im Winter bzw. im Sommer nicht unüblich sind, wurden deutlich unterschiedliche Messergebnisse erhalten<sup>55</sup>.

Gemäß den Kriterien der US EPA Office of Solid Waste (OSW) Method Section, wird ein Verfahren als Screening-Methode anerkannt, wenn bei Untersuchungen in Konzent-

rationsbereichen nahe der analytischen Bestimmungsgrenze, maximal 25 % falsch positive und maximal 5 % falsch negative Ergebnisse erzielt werden <sup>56</sup>.

Generell ist festzustellen, dass das Ausmaß und die Ausprägung der beschriebenen Einflüsse bei den einzelnen Testkits stark variieren und jeder Testkit alleine betrachtet und bewertet werden muss. Dieser Sachverhalt wird beispielhaft durch die Arbeiten von Ebert und Fecher et al. bzw. Knab et al. dargelegt, die verschiedene Immunoassays für die Vor-Ort-Analytik von Böden auf PAK bzw. MKW untersuchten und für jedes der betrachteten Test-Kits deutlich unterschiedliche Ergebnisse erzielten, sowohl bezüglich der genannten Einflussparameter als auch bezüglich der sich daraus ableitenden grundsätzlichen Eignung der Testkits als zuverlässige Vor-Ort-Verfahren.

### **Präzision**

Für die halbquantitativen Immunoassays ist die Angabe der Präzision anhand von Streumaßen nicht möglich. Für quantitative PAK-Immunoassays wurden für dotierte Referenzböden bzw. für Realböden Variationskoeffizienten ermittelt, die im Bereich von 10 – 20 % bzw. unter 50 % lagen <sup>55</sup>.

### **Kalibrierung**

Üblicherweise wird durch Messen von 3 Standards bekannter Konzentration und einem Nullstandard eine Kalibrierkurve erstellt, die einen sigmoidalen Verlauf aufweist. Der Konzentrationsbereich, der von den Kalibrierstandards abgedeckt wird, sollte dem zu erwartendem Schadstoffgehalt der Bodenproben entsprechen.

### **Analytische Bestimmungsgrenze**

Die analytische Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze ist im wesentlichen abhängig von <sup>16</sup>:

- dem verwendeten Testkit
- den Kreuzreaktivitäten
- der zu untersuchenden Probenmatrix
- sonstigen Störeinflüssen

Im Hinblick auf die im Anhang 2 der BBodSchV genannten Prüfwerte besitzen die auf dem Markt erhältlichen Immunoassay-Kits in der Regel eine ausreichende analytische Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze. In den Tabellen 13 und 14 sind für einige Immunoassay-Testkits bzw. Substanzklassen die realisierbaren Nachweisgrenzen aufgelistet:

**Tabelle 12: Nachweisgrenzen ausgewählter Immunoassays laut Hersteller bzw. Vertriebsgesellschaft<sup>16, 48</sup>**

Test-Kit	Nachweisgrenze
Petro Risc Boden (semiquantitativ)	15 mg/kg Diesel
TPH <sup>(1)</sup> EnviroGard Boden (semiquantitativ)	1 mg/kg Benzin 5 mg/kg Diesel
BTEX Envirogard Boden (semiquantitativ)	2 mg/kg Benzin 4 mg/kg Diesel
PAK Risc Boden (semiquantitativ)	0,1 mg/kg PAK
PCB Risc Boden (semiquantitativ)	0,1 mg/kg PCB (bezogen auf Aroclor)
PCP Risc Boden (semiquantitativ)	0,5 mg/kg PCP
RDX <sup>(2)</sup> DTech Boden	0,5 mg/kg RDX
TNT DTech Boden	0,5 mg/kg TNT

<sup>(1)</sup> TPH = Total Petroleum Hydrocarbons

<sup>(2)</sup> RDX (Royal Demolition Explosive), Hexogen, Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin

**Tabelle 13: Nachweisgrenzen ausgewählter Substanzklassen<sup>16</sup>**

Substanzklasse	Nachweisgrenze
TPH	2 - 150 ppm
BTEX	1 - 5 ppm
PAHs	0.2 - 25 ppm
Pestizide	1 - 100 ppb
PCB	0.1 - 1.0 ppm
PCP	0.1 - 0.5 ppm
STV	0.2 - 1.0 ppm

<sup>(1)</sup> TPH = Total Petroleum Hydrocarbons

### **Qualitätssicherungsmaßnahmen im Gelände**

Folgende Maßnahmen zur Qualitätssicherung der Analysenergebnisse sollten durchgeführt werden:

- Messung von mindestens einem Kontrollstandard je Probencharge, der analog wie die Bodenproben aufbereitet wird. Es sollte eine Mehrfachbestimmung der Kontrollstandards mit Mittelwertbildung und Ermittlung der Streukennndaten erfolgen.
- Bestimmung von Blindproben jeweils für die einzelnen Aufbereitungsschritte. Hierdurch wird sichergestellt, dass keine Querkontamination z.B. während des Pipettierens erfolgt ist. Die Blindwerte sollten spätestens nach 20 Bodenproben überprüft werden.
- Alle 10 Proben sollte eine Mehrfachbestimmung durchgeführt werden. Die hierbei ermittelten Streuungen sollten in etwa mit den Angaben der Hersteller oder mit den Literaturwerten übereinstimmen.
- Von jeder Probencharge sollten einige Proben im Labor gegengemessen werden.
- Es muss darauf geachtet werden, dass die vom Hersteller angegebene Einsatz- und Lagertemperatur eingehalten wird. Gegebenenfalls muss die Vor-Ort-Messung witterungsgeschützt erfolgen (z.B. Messwagen, Baucontainer).
- Einsatz von geschulten Fachkräften für die Analysendurchführung.

### **Praktikabilität**

Zum Einsatz von Immunoassays werden in der Regel folgende Materialien und Gerätschaften benötigt:

- Testkit (inkl. Reagenzien und Extraktionseinheit)
- Waage
- Pipetten
- Stoppuhr
- Photometer (batteriebetrieben)
- z.T. Kühleinheit zur Lagerung der Reagenzien

Die Durchführung selbst besteht aus mehreren, jedoch einfachen händischen Arbeitsschritten. Beispielfhaft seien hier die für den RiscSoilTest erforderlichen Arbeitsschritte aufgelistet:

1. Bodeneinwaage
2. Bodenextraktion
3. Überführung des Extraktes
4. Gegebenenfalls Verdünnung
5. Vereinigung des Tracers mit dem Bodenextrakt
6. Überführung in „Immunoassay-Gefäß“
7. Trennung der gebundenen von den ungebundenen Bestandteilen (3-faches Spülen)
8. Zugabe der Farbreagenzien für die Substratreaktion
9. Zugabe der Stoppreagenz
10. Photometermessung

Zum Teil wird in der Literatur beschrieben, dass die Ausführung im Gelände nach relativ kurzer Einarbeitungszeit (ca. 4 h) auch durch Laien ohne spezifische Fachkenntnisse erfolgen kann<sup>16,48</sup>. Aufgrund der zahlreichen Arbeitsschritte und des häufigen Zeitdruckes unter dem die Analysen durchgeführt werden müssen, sind höhere Anforderungen an das ausführende Personal zu stellen. Die Testdurchführung sollte im Gelände ausschließlich von einer ausgebildeten Fachkraft erfolgen (z.B. CTA), die über entsprechendes analytisches Hintergrundwissen und über eine entsprechende Routine bei der Ausübung der erforderlichen Analysentätigkeit verfügt (Aufstellung von Kalibrierkurven, Pipettieren etc.). Spätestens bei der Auswertung und Interpretation der Analyseergebnisse sind unter Berücksichtigung der vielfältigen Einflussmöglichkeiten (Kreuzreaktivitäten, Matrixeffekte, spezifische Standortgegebenheiten etc.) immunochemische und geowissenschaftliche Kenntnisse erforderlich.

Außer von den sonst üblichen Faktoren wie Routine des Analytikers, sind die erforderlichen Analysenzeiten vorwiegend abhängig von:

- der Anzahl der Proben, die zu einem „Analysenlauf“ zusammengefasst werden können. Hierbei liegt die Höchstgrenze bei etwa 30 Proben, da der Analysenablauf sonst schwer realisierbar ist,
- der Notwendigkeit der Verdünnung,
- den Temperaturen im Feld

Realistisch können ca. 30 bis 50 Proben je Arbeitstag untersucht werden.

Die meisten Immunoassay-Testkits können nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich zuverlässig eingesetzt werden. Die untere Grenztemperatur liegt im Bereich von 5 - 10 °C, die obere Grenztemperatur liegt in der Größenordnung von ca. 30 bis 35 °C. Sowohl zu geringe als auch zu hohe Temperaturen führen zu einer Beeinträchtigung der Messergebnisse<sup>55</sup>. Daher sollten die Messungen nicht im Freien, sondern in einem Laborwagen oder einem Laborcontainer durchgeführt werden, der relativ konstante Temperaturverhältnisse ermöglicht. Bei einigen Testkits müssen die Reagenzien gekühlt gelagert werden, so dass eine entsprechende Kühleinheit benötigt wird.

Betrachtet man nicht nur die erforderlichen Arbeitsschritte im Gelände, muss hinsichtlich der Praktikabilität als negativ aufgeführt werden, dass zur Minimierung der beschriebenen Kreuzreaktivitäten in jedem Fall eine standortspezifische Validierung des Immunoassays vorab im Labor erfolgen sollte. Zumindest aber sollten Vorkenntnisse hinsichtlich der zu erwartenden qualitativen und quantitativen Schadstoffzusammensetzung vorliegen sollten.

### **Wirtschaftlichkeit**

Der Kaufpreis der Testkits führt zu Kosten je Analyse von etwa 10 – 15 Euro (z.B. PCB Risc Boden: 485 Euro für Test-Kit mit 48 Röhrchen, PAK RaPID Assay: 1.400 Euro für Test-Kit mit 100 Röhrchen). Je nach Analysenverlauf und der sich daraus ergebenden Notwendigkeit, Mehrfachbestimmungen und Verdünnungsschritte durchzuführen, erhöhen sich die reinen Analysekosten entsprechend. Für erforderliche Gerät-

schaften (z.B. Photometer) sind Kosten bis zu einer Größenordnung von ca. 5.000 Euro anzusetzen.

### Methodenbewertung

Eine Bewertung der Richtigkeit und Präzision der Immunoassay-Verfahren entsprechend dem hier angewendeten Bewertungsverfahren kann nicht für Immunoassay-Verfahren erfolgen, die halbquantitative Messergebnisse liefern, sondern ausschließlich für solche Immunoassays, die eine quantitative Schadstoffbestimmung ermöglichen. Darüber hinaus können diese zwei Beurteilungskriterien sinnvoll nur für einen ausgewählten Testkit bezogen auf einen bestimmten Schadstoff bzw. eine bestimmte Schadstoffklasse angewendet werden. Daher wurde die Richtigkeit und die Präzision nicht einem der vorgegebenen Abweichungs- bzw. Streumaße zugeordnet, sondern eine allg. Bewertung unter Berücksichtigung der vorhandenen Daten vorgenommen.

**Tabelle 14: Bewertung der Vor-Ort-Analytik mittels Immunoassay**

Beurteilungskriterium	Einflussfaktor	Ausprägung	Bewertung
Richtigkeit	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Abweichung $\leq 20$ %	k.A. <sup>(1)</sup>
		Abweichung $\leq 50$ %	
		Abweichung $> 50$ %	
Präzision	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, linearer Bereich, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Streuung $\leq 20$ %	k.A. <sup>(1)</sup>
		Streuung $\leq 50$ %	
		Streuung $> 50$ %	
Analytische Bestimmungsgrenze	Analytischer Anwendungsbereich	$\leq$ PW Wohngebiete	++ <sup>(2)</sup>
		$\leq$ PW Industrie	
		$>$ PW Industrie	
Praktikabilität	Tragbarkeit	ja / nein	++
	Ressourcenbedarf	je nach Bedarf	+
	Gewicht, Größe		++
	Probenvorbehandlung	hoher Aufwand / gering Aufwand / nein	0
	Abfallanfall	hoch / gering / nein	+
	Zeitbedarf		+

Fortsetzung Tabelle 14: Bewertung der Vor-Ort-Analytik mittels Immunoassay

Beurteilungskriterium	Einflussfaktor	Ausprägung	Bewertung
Praktikabilität	Tragbarkeit	ja / nein	++
	Ressourcenbedarf	je nach Bedarf	+
	Gewicht, Größe		++
	Probenvorbehandlung	hoher Aufwand / gering Aufwand / nein	0
	Abfallanfall	hoch / gering / nein	+
	Zeitbedarf		+
Wirtschaftlichkeit	Anschaffungspreis	≤ € 5.000	++
		≤ € 25.000	
		> € 25.000	
	Analysekosten	≤ € 10	
		≤ € 25	+
		> € 25	

<sup>(1)</sup> k.A. = keine Angabe

<sup>(2)</sup> vgl. hierzu Tabellen 13 und 14

Für die Vor-Ort-Analytik von Schadstoffen mittels Immunoassay existieren für zahlreiche Substanzen auf dem Markt verschiedene Testsysteme, die sich z.T. in Ihrem Lieferformat unterscheiden (Röhrchentests, Magnetpartikel, Mikrotiterplatten). Die Ergebnisse, die mit diesen Testkits erzielt werden, fallen sehr unterschiedlich aus. So wurde z.B. in mehreren Arbeiten im Vergleich mit den anerkannten Labormethoden gute Ergebnisse mit dem „PAK Risc-Soil Test“ sowie weniger gute Ergebnisse mit dem „PAH RaPID Assay“ erzielt<sup>55,57</sup>. Hieraus leitet sich die Forderung ab, dass hinsichtlich einer Evaluierung der Immunoassay-Systeme als Vor-Ort-Analytikverfahren jeder Test, der für einen spezifischen Schadstoffparameter anzuwenden ist, als eigenständiges Verfahren zu betrachten und gesondert zu evaluieren ist.

Für die hier zu bearbeitende Fragestellung im Hinblick des Einsatzes im Zuge einer orientierenden Untersuchung zur Festlegung von Probennahmepunkten ist generell das Problem der Kreuzreaktivitäten bisher nicht zufriedenstellend gelöst. Häufig ist das Schadstoffspektrum einer Altlast in der Phase der orientierenden Untersuchung nicht

vollständig bekannt und somit das Ausmaß der zu erwartenden Kreuzreaktivitäten nicht zuverlässig vorhersehbar. Daraus ergeben sich für den Einsatz von Immunoassays im Zuge einer orientierenden Untersuchung derzeit noch große Ergebnisunsicherheiten.

Unabhängig davon haben Immunoassays sehr gute Einsatzmöglichkeiten, wenn ausreichende Informationen über die Schadstoffzusammensetzung vorliegen, die eine Kontrolle der Kreuzreaktivitäten etwa über einen Abgleich mit einem Laborverfahren sicherstellen (z.B. zeitnahe Klassifizierung von Aushubmaterial im Zuge einer Aushubmaßnahme).

In den vorliegenden Untersuchungsergebnissen lieferte lediglich der „PAK Risc-Soil Test“ ausreichend zuverlässige Untersuchungsergebnisse v.a. hinsichtlich falsch negativer Befunde und wird derzeit als einziger Testkit für den Einsatz bei der Festlegung von Probenahmepunkten im Zuge einer orientierenden Untersuchung empfohlen.

### **Ausblick**

Ein Ansatz, um das Problem der Kreuzreaktivitäten zu minimieren, ist die Entwicklung von Immunoassays, bei denen verschiedenen Antikörper eingesetzt werden, deren spezifisches Muster der Kreuzreaktivität gezielt zur Bestimmung von mehreren Substanzen genutzt wird (Multianalytensysteme). Des Weiteren besteht durch den Einsatz von modernen Verfahren zur Herstellung rekombinanter Antikörper die Möglichkeit, für die jeweilige Fragestellung bzw. Anwendung maßgeschneiderte Antikörper herzustellen, die weniger Kreuzreaktivitäten aufweisen. Schließlich existieren auch Arbeiten, die eine Reduzierung der Kreuzreaktivitäten über eine zwischengeschaltete chemische Reaktion verfolgen, wie etwa die Bestimmung eines PCB-Summenwertes durch vollständige Dechlorierung aller PCB-Kongenere zu Biphenyl, das mittels eines Biphenyl-sensitiven Immunoassays detektiert wird<sup>51</sup>.

## **1.8 Vor-Ort-Analytik von Böden mittels sensorbasierter Verfahren**

Wie im Kapitel 1.2 bereits ausgeführt, befinden sich die sensorbasierten Verfahren für die Vor-Ort-Analytik von Böden überwiegend noch im Entwicklungs- bzw. Prototypenstadium. Auch sind die vorliegenden bzw. publizierten Untersuchungsergebnisse, vor allem was Vergleichsmessungen mit genormten Referenzverfahren betrifft, nicht sehr umfangreich. Auf dieser Datengrundlage ist es nicht zielführend, die sensorbasierten Verfahren dem relativ detaillierten Bewertungssystem dieser Arbeit zu unterziehen. Daher wird an dieser Stelle das Funktionsprinzip und die Einsatzmöglichkeiten der sensorbasierten Vor-Ort-Analytikverfahren beschrieben und einer allgemeinen Bewertung unterzogen.

### **1.8.1 Sensoren für Bodenluftanalytik**

#### **Metalloxide (MOX)**

Halbleiter-Metalloxide verändern Ihre Leitfähigkeit in Anwesenheit von oxidierbaren Gasen und können dadurch zur Detektion von oxidierbaren gasförmigen Schadstoffen (BTEX, LHKW, CO, H<sub>2</sub>S) eingesetzt werden.

#### **Schwingquarze (Quarz Micro Balance QMB)**

Es handelt sich hierbei um Schwingquarze, die eine selektive Polymerbeschichtung aufweisen, in die gasförmige organische Substanzen sorbieren können. Durch die Sorption ändert sich die Eigenmasse und somit auch die Schwingfrequenz des Systems. Die Frequenzänderung ist über das Verteilungsgleichgewicht zwischen der Beschichtung und dem umgebenden Medium (Gas, Wasser) ein Maß für die Konzentration des Schadstoffes im Wasser bzw. in der Bodenluft. Die Sensoren eignen sich zur Detektion von BTEX, LHKW und flüchtigen Kohlenwasserstoffen.

### **Surface Acoustic Wave Sensors (SAW)**

Die SAWs funktionieren ähnlich wie die Schwingquarze (QMBs), indem eine Resonanzfrequenzänderung an einem kunststoffbeschichteten Sensor gemessen wird, die durch die Sorption des zu analysierenden Schadstoffes verursacht wird. Der Frequenzunterschied wird hierbei jedoch gegen einen unbeschichteten Sensor gemessen. Das zu messende Schadstoffspektrum umfaßt die Stoffgruppen BTEX, LHKW und KW.

### **Sensor Array**

Bei einem Sensorarray werden mehrere Sensoren unterschiedlichen Typs (v.a. MOX und SAW) mit verschiedenen Beschichtungen zu einem Messblock vereinigt. Hierdurch ist es möglich, bei Vorhandensein von Stoffgemischen einzelne Substanzen bzw. Substanzgruppen zu detektieren.

## **1.8.2 Sensortypen für Bodenanalytik**

### **Faseroptische NAPL-Sensoren**

Die NAPL-Sensoren nutzen die unterschiedlichen Brechungsindices von der Bodenmatrix und von ungelösten Schadstoffen in Flüssigphase (Mineralöle, chlorierte Kohlenwasserstoffe). Kommt eine unbeschichtete Faser mit einem Flüssigschadstoff in Berührung, dessen Brechungsindex über 1,4 liegt, sinkt die Lichtintensität stark ab, wodurch eine qualitative Aussage über das Vorhandensein von Schadstoffen in Flüssigphasen möglich ist.

### **Sensorarray mit thermischer Desorption**

Die Bodenprobe wird in einer Zelle erhitzt. Vorhandene organische Stoffe treten in die Gasphase über und werden zur Detektion in eine nachgeschaltete Messzelle eingeleitet. Die Messzelle besteht aus einem Sensorarray, der vergleichbar aufgebaut ist wie ein Sensorarray für die Untersuchung von gasförmigen Schadstoffen bzw. von Bodenluft.

### 1.8.3 Bewertung der sensorbasierten Verfahren

Generell kann festgestellt werden, dass sensorbasierte Verfahren bei der Untersuchung von Altlaststandorten eine interessante Alternative zu den bekannten physikalisch-chemischen Analysenverfahren darstellen. Sensorbasierte Verfahren verfügen über folgende konstruktions- und messtechnische Eigenschaften:

- Klein, leicht, tragbar
- Robust
- Möglichkeit des in-situ-Einsatzes
- Geringer Ressourcenbedarf
- Geringe Zeitspannen zwischen Messung und Vorliegen des Ergebnisses

Für die Untersuchung von Bodenluft und Wasser gibt es bereits kommerziell erhältliche Geräte wie z.B. die von Dr. Andlauer entwickelte „Elektronische Nase“ auf Basis von Metalloxiden oder die tauchfähige UV/VIS Spektrometersonde „spectro::lyser“ von Scan (Wien). Darüber hinaus existieren eine ganze Menge an verschiedenen Messsonden im Entwicklungs- und Prototypenstadium (vgl. Tabelle 1). Da noch keine ausreichende Datenmenge an Untersuchungsergebnissen und Vergleichsmessungen vor allem mit genormten Referenzverfahren vorliegt, ist eine zuverlässige Aussage über die mittels sensorbasierten Verfahren mögliche Ergebnisqualität hinsichtlich Richtigkeit und Präzision der Messwerte derzeit nicht möglich.

Bei der Anwendung von sensorbasierten Verfahren zur Bodenuntersuchung bereiten die in der Regel vorhandenen Matrixvariabilitäten, die unterschiedlichen Bodenarten und die sonstigen Heterogenitäten deutliche Probleme bei der Generierung von zuverlässigen, reproduzierbaren Messergebnissen. Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf die Detektion eines Summenparameters (z.B. BTEX) oder auf eine Einzelstoffanalyse (z.B. nur Toluol) in Abwesenheit weiterer Stoffe.

Die zuverlässige Detektion von Einzelsubstanzen beim Vorliegen von Stoffgemischen ist derzeit noch nicht möglich. Gelingt es, eine ausreichende Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Messergebnisse zu erreichen, besitzen die sensorbasierten Verfahren sehr

gute Voraussetzungen für den Einsatz in vielfältigen Bereichen der Vor-Ort-Analytik. Denkbar ist etwa der Einsatz beim Monitoring der Grundwasserqualität, bei der Überwachung von Bodenluft- und Grundwassersanierungen und bei der Untersuchung von Altlaststandorten.

## 1.9 Literatur (Teil 1)

1. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999 Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 36, S. 1554-1582, ausgegeben: Bonn, am 16. Juli 1999; in Kraft seit 17. Juli 1999.
2. Ecknig W., Obst R.: Screeningmethoden zur Untersuchung von Böden. UBA-Texte 19/99.
3. Tagungsband „Field Screening Europe 2001“: Strategien und Techniken zur Vor-Ort-Analytik, -Erkundung und-Überwachung von Verunreinigungen in Boden, Wasser, Luft und Abfall (2001).
4. Klaas N., Batera K., Barczewski B.: On Site assesment of contaminated Sites: Development of Field Screening Instruments. Tagungsband Field Screening Europe 2001, S. 27-32.
5. Matz G., Schröder W. Schillings A.: Simple Sample Preparation Techniques for Field GC/MS-Analysis. Tagungsband Field Screening Europe 2001, S. 253-258.
6. Schramm R.: Screening Analysis of Soil, Water and Waste with X-Ray Fluorescence Using Matrix Independent Calibration Techniques. Tagungsband Field Screening Europe 2001, S. 175-180.
7. Fernandez-Trujillo R., Hengestermann T., Lemke M., Löhmannsröben H.-G., Schöber L. & Schultze R. H.: Development and Field Test of a New Laser Induced Fluorescence (LIF) Spectrometer for In Situ Investigation of Oil-Contaminated Soils. Tagungsband Field Screening Europe 2001, S. 145-150.
8. Borsdorf H., Schulze D., Schelhorn H., Rämmler A.: On Site Analysis using Ion Mobility Spectrometry with Non-Radioactive Ionization Sources. Tagungsband Field Screening Europe 2001, S. 133-138.
9. Bublitz J.: Neues Lasermessverfahren zur schnellen Vor-Ort-Bodenanalytik. Terra-Tech **5**, 2000, S29-31.
10. Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft: Schnellerkennungsmethoden für Holzkontamination – Stand der Entwicklung. (1999).

11. Chutjian A., darrach M. R., garkanian V., jackson S. P., Molsberry T. D., Orient O. J. & Karmon D.: A Miniature Quadrupole Mass Spectrometer Array and GC for Space Flight: Astronaut EVA and Cabin-Air-Monitoring. Society of Automotive Engineers, Inc. (2000).
12. EPA-Method 6200: Field Portable X-RAY Fluorescence Spectrometry for the Determination of elemental Concentrations in Soil and Sediment (1998).
13. Ertel T. & Kern F.: Vor-Ort-Analytik in der Altlastenbearbeitung: Einsatzbereiche und – strategien für am Markt verfügbare Geräte, TerraTech 2/1997, S. 24-26.
14. Ertel T., Bessey B., Kern F. & Maurer A.: Vor-Ort-Analytik in der Altlastenbearbeitung: Ergebnisse eines Feldtests, TerraTech 3/1997, S. 19-22.
15. Ertel T., Buchardi F., Schulz W. & Bundschuh R.: Entwurf der Handlungsempfehlung zum Einsatz von Vor-Ort-Analytik.
16. Field Analytic Technologies Encyclopedia (FATE): <http://fate.clu-in.org>.
17. Flachowsky J.: Planung, Strategin und Einsatzmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik bei Bodenuntersuchungen. Fachtagung „Bodenschutz und Sanierung von kontaminierter Böden“ 3.-4.12.1996, Umweltinstitut Offenbach.
18. Gottlieb J., Hötzl H., Huck K. & Niessner R. (Hrsg.): Field Screening Europe, Proceedings, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1997).
19. Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e. V.: Abschlußbericht zum Thema „Innovative Methoden-Entwicklung zur Schnelleinstufung von Material zur Kalihaldenandeckung“ (Teilbericht iba Heiligenstadt) (1999).
20. Jäger E., Lucht H., Weissbach A., Jakubik D., & Schreiber H.: Laserfluoreszenz zur Bestimmung von PAK im Boden. Labor Praxis **12**, 1994, 46-50.
21. Kali-Umwelttechnik GmbH: Abschlußbericht zum Thema „Innovative Methoden-Entwicklung zur Schnelleinstufung von Material zur Kalihaldenandeckung“ (Teilbericht K-UTEC GmbH Sondershausen) (1999).
22. Krippendorf A. & Adler J.: Analytik rüstungsspezifischer Sprengstoff-Verbindungen mittels Ionenbeweglichkeitsspektroskopie. Tagungsband der Fachtagung „Sanierung kontaminierter Böden“ vom 05.-07.10.1998 in Münster.
23. Kübler J & Ollesch T.: Abschlußbericht (Teilbericht Mobilab) zum Thema „Methoden zur Schnelleinstufung von Material zur Kalihaldenabdeckung“ (1999).

24. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Sinsheim. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 23/95 (1995).
25. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Literaturstudie Vor-Ort-Analytik. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 27/96 (1996).
26. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Rastatt bei der MVG. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 28/96 (1996).
27. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Statusbericht Altlasten. Materialien zur Altlastenbearbeitung Band 27 (1997).
28. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in der Neckartalaue in Stuttgart – Bad Cannstatt. Altlasten und Grundwasserschadensfälle 30 (1999).
29. Landesumweltanstalt Nordrhein-Westfalen: Praxisleitfaden zum Einsatz der Ionenspektrometrie bei der Untersuchung von Rüstungsaltlasten, Merkblatt-Nr. 21 (2000).
30. Löhmannsröben H.-G. & Roch Th.: In situ Laser-Induced Fluorescence (LIF) Analysis of Petroleum Product Contaminated Soil Samples. *J. Environ. Monit.* **2** (2000), S. 17-22.
31. Mobilab Hamburg MM1 Umwelttechnik GmbH: Abschlußbericht zum Thema „Innovative Methoden-Entwicklung zur Schnelleinstufung von Material zur Kalihaldenandeckung“ (Teilbericht MOBILAB) (1999).
32. Piorek, S. & Pasmore J. R.: Standardless, in Situ Analysis of Metallic Contaminants in the Natural Environment with a PC-Based, High Resolution Portable X-Ray Analyzer. Third International Symposium on Field Screening Methods for Hazardous Waste and Toxic Chemicals, Las Vegas, Nevada. 24. – 26. Feb. 1993. Vol. 2 (1993), S. 1135-1151.
33. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Vor-Ort-Analytik. Materialien zur Altlastenbehandlung (1999).

34. Schürer J. (2002): Immediate Measurement of Hydrocarbon Content by NIR-Spectroscopy in Natural Soil and Soil Substitutes. Tagungsband Field Screening Europe 2001, S. 181–185.
35. UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle: Schnelle Vor-Ort-Analytik, UFZ-Bericht Nr. 21/1998.
36. Wollin K.-M. & Levsen K.: Schnelle Vor-Ort-Analytik zur Untersuchung von Rüstungsaltslasten. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 11 (6) (1999), S. 353-364.
37. Stach J.: Ionenmobilitätsspektrometrie – Grundlagen und Applikationen. Analytiker Taschenbuch Bd. 16, Hrsg. Günzler H., Bahadir M., Springer Verlag 1997, S. 119-154.
38. Roch Th., Baumbach J.I.: Laser-Based Ion Mobility Spectrometry as an analytical Tool for soil Analysis. Int. J. for Ion Mobility Spectrometry 1998, 1, S. 43-47.
39. Borsdorf H., Schelhorn H., Flachowsky J., Döring H.-R., Stach J.: Corona Discharge Ion Mobility Spectrometry of aliphatic and aromatic hydrocarbons. Anal. Chim. Acta 2000, 403, S. 235-242.
40. Borsdorf H., Schulze D., Schelhorn H., Rämmler A.: On Site Analysis using Ion Mobility Spectrometry with Non-Radioactive Ionization Sources. Tagungsband Field Screening Europe 2001, S. 133-138.
41. Landesumweltanstalt Nordrhein-Westfalen: Praxisleitfaden zum Einsatz der Ionenmobilitätsspektrometrie bei der Untersuchung von Rüstungsaltslasten, Merkblatt-Nr. 21, 2000.
42. Hill H.H., Simpson G.: Capabilities and limitations of Ion Mobility Spectrometry for field screening applications. Field Anal. Chem. & Techn. 1997, Vol. 1, Is. 3, S. 119-134.
43. The EPA's Environmental Technology Verification Program: Barringer Instruments GC-Ionscan Verification Report, 2000.
44. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Prüfwerte für sprengstofftypische Verbindungen – Ergebnisse eines abgeschlossenen Forschungsvorhabens -, Umwelt Nr. 11 / 2000, S. 567-568.

45. Krippendorf A., Adler J.: Analytik rüstungsspezifischer Sprengstoff-Verbindungen mittels Ionenbeweglichkeitsspektrometrie. Im Tagungsband der Fachtagung „Sanierung kontaminierter Böden“ 1998 in Münster.
46. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Handlungsempfehlung zum Einsatz von Vor-Ort-Analytik, Karlsruhe 2001.
47. Blake D.A., Blake R.C., Khosraviani M. & Pavlov A.R.: Immunoassays for metal ions. *Analytica Chimica Acta* 1998, Vol. 376 (1), S. 13-19
48. Coring System Diagnostix GmbH: Testverfahren für die Vor-Ort-Analytik von industriellen Kontaminanten und Pestiziden. Informationsschrift, Stand Januar 2002.
49. Abraham G.E.: Solid-phase radioimmunoassay of Estradiol-17 $\beta$ . *Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism* 1969, 29, S. 866-870.
50. Sherry J.: Environmental Immunoassays and other Bioanalytical Methods: Overview and Update. *Chemosphere* 1997, 34 (5-7), S. 1011–1025.
51. Schuetz A.J., Weller M.G. & Niessner R.: A novel Method for the Determination of a PCB Sum Value by Enzyme Immunoassay to overcome the Cross-Reactivity Problem. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 1999, Vol 363, Issue 8, S. 777-782.
52. Crocket A.B., Craig H.D., Jenkins T.F. & Sisk W.E.: Field Sampling and Selecting On-Site Analytical Methods for Explosives in Soil. EPA-Report 540/R-97/501, November 1996.
53. Schneider P., Gee S.J., Kreissig S.B., Harris A.S., Krämer P., Marco M.P., Lucas A.D. & Hammock B.D.: Trounleshooting During the Development and Use of Immunoassay for Environmental Monitoring, 1995. In *New Frontiers in Agrochemical Immunoassay*, Kurtz D.A., Skeritt J.H. & Stanker L. (Hrsg.), Chap. 8, AOAC International, Arlington, VA.
54. Simon E., Knopp D., Carrasco P.B. & Niessner R.: Development of an Enzyme Immunoassay for Metsulfuron-methyl. *Food and Agricultural Immunology* 1998, 10, S. 105–120.
55. Ebert K.: Validierung von Immunoassay Test-Kits für die Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen im Boden zum Einsatz bei der

Erfassung und Bewertung von Altlasten, Dissertation am Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der technischen Universität München, 2000.

56. Lesnik B.: Immunoassay Methods: Development and Implementation Programme at the USEPA. Food and Agricultural Immunology 1994, 4, S. 251–259.
57. Knab R., Fecher A., Donnevert G & Alter E.: Einsatz von Immunoassay-Testkits zur Bodenuntersuchung auf Altlastenflächen. Teil 1: Testprinzip und Ergebnisse der PAK-Untersuchung. TerraTech 2/2001, S. 43-46.

## **Teil 2    Empfehlungen zur Charakterisierung der Gleichwertigkeit und Vergleichbarkeit von Verfahren und Methoden**

### **2.1    Einleitung und Aufgabenstellung**

In der Bundes- Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) <sup>1</sup> werden sowohl die Verfahren zur Untersuchung von Böden, Bodenmaterialien und Bodenluft, als auch Maßnahme-, Prüf- und Vorsorgewerte für unterschiedliche Schadstoffe vorgegeben.

Im Sinne des Anhanges 1 der BBodSchV ist davon auszugehen, dass diese Verfahren und Methoden den aktuellen Entwicklungsstand repräsentieren und ihre praktische Eignung als gesichert anzusehen ist.

Die Analyse von Böden, Bodenmaterial und sonstiger Materialien ist nach den in den Tabellen des Anhanges 1 der BBodSchV aufgeführten Untersuchungsverfahren auszuführen. Für verschiedene Schadstoffe werden häufig mehrere Methoden zur Anwendung vorgegeben.

Werden andere, als die dort angegebenen Verfahren angewendet, sind dafür entsprechende Gründe zu nennen und es ist nachzuweisen und zu dokumentieren, dass deren Ergebnisse mit den Ergebnissen der im Anhang 1, BBodSchV, angegebenen Verfahren gleichwertig oder vergleichbar sind.

Im folgenden werden diesbezügliche Empfehlungen zur Charakterisierung der Gleichwertigkeit und Vergleichbarkeit mit den Verfahren und Methoden des Anhanges 1 der BBodSchV gegeben. Ziel ist es, den Untersuchungsstellen ein entsprechendes Instrumentarium in die Hand zu geben, um den Nachweis dieser Gleichwertigkeit und Vergleichbarkeit für das jeweilige „Haus“-Analysenverfahren zu erbringen.

Zur umfassenden Aufklärung von Bodenbelastungen im Rahmen des Bodenschutzes und zur Überprüfung der Effizienz von Sanierungsmaßnahmen wird auch für die Schadstoffparameter, die bisher nicht in der BBodSchV verankert sind, der Bereich der chemischen Analytik in den nächsten Jahren eine steigende Bedeutung erlangen. In diesem Zusammenhang ist die Entwicklung, Weiterentwicklung und Validierung zuverlässiger Analysemethoden für die Bestimmung anorganischer und organischer Schadstoffe in Böden weiterhin eine wichtige Aufgabe.

Bei der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) wurden im Rahmen des Vorhabens „Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach § 8 Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG <sup>2)</sup>“<sup>3</sup> Verfahren zur Bestimmung anorganischer und organischer Schadstoffe durch Laborvergleichsmessungen und durch Ringversuche evaluiert. Dabei wurden sowohl neu entwickelte, aber auch Varianten bestehender Analysenverfahren mit bereits standardisierten Verfahren verglichen. Die Ergebnisse sollen in die nationale und internationale Normungsarbeit einfließen.

Die wichtigste internationale Normungsorganisation ist die International Organization for Standardization (ISO) mit Sitz in Genf. Mit dem Thema Normung in der Bodenanalytik beschäftigt sich das Arbeitsgremium ISO TC 190.

Bei der Untersuchung von Wässern werden seit Jahren Analysenverfahren durch Fachleute erstellt und in den „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ zusammengefasst, laufend überarbeitet und ergänzt und als DIN-Verfahren veröffentlicht.

Teilweise werden diese DIN-Verfahren auch bei der Untersuchung von Schadstoffen in Böden eingesetzt, was anwendungsbedingt zu messtechnischen Problemen führen kann. Deshalb wurde im Bezug zum Anhang 1 der BBodSchV dieser Tatsache damit Rechnung getragen, dass alle Erkenntnisse über diese Verfahren und Methoden und über ihre Anwendung durch einen ausgewählten Kreis von Fachleuten aus Bund und Ländern sowie der Betroffenen im Benehmen mit den Ländern zusammengestellt werden sollen. Hintergrund dieser Feststellung war, die auf Beratungen zur BBodSchV wiederholt vorgetragene Forderung, Erkenntnisfortschritte bodenbezogener methodischer Arbeiten durch eine methodische Begleitung des Vollzugs zu berücksichtigen.

Zur Koordinierung dieses Anliegens wurde am 14. Juni 2000 nach Berufung durch das Bundesumweltministerium beim Umweltbundesamt der Fachbeirat „Verfahren und Methoden für Bodenuntersuchungen“, Kurztitel: Fachbeirat Bodenuntersuchungen (FBU) gegründet. Den Vorsitz übernahm Herr Prof. Dr. Dr. K. Terytze. Alle Mitglieder des Fachbeirates sind ausgewählte Experten aus Bundes- und Landeseinrichtungen

sowie aus Untersuchungsstellen der vom Vollzug der BBodSchV berührten Wirtschaftsbereiche und der gutachterlichen Praxis.

Weiterhin wurde kürzlich ein Regelwerk für Boden (Handbuch der Bodenuntersuchung<sup>4</sup>), ähnlich wie die Deutschen Einheitsverfahren für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen veröffentlicht, das durch laufende Ergänzungen aktualisiert wird. Damit liegt erstmals eine zusammenfassende Übersicht von Verfahren für den Bereich „Boden“ vor.

## 2.2 Theoretische Betrachtungen

Die Begriffe Vergleichbarkeit und Gleichwertigkeit (Äquivalenz) sind eindeutig zu definieren, da sie unterschiedliche Bedeutung haben.

Die **Gleichwertigkeit (Äquivalenz)** von Bestimmungsverfahren bezieht sich auf grundsätzliche Eigenschaften verschiedener Messmethoden hinsichtlich der Streuungsparameter und Richtigkeit der Analysengehalte. Verfahren sind vergleichbar, wenn die Abweichungen innerhalb vorgegebener Toleranzgrenzen liegen.

Bei der klassischen Vorgehensweise der Gleichwertigkeitsprüfung unterstellt man Gleichwertigkeit und weist statistische Unterschiede signifikant nach (z. B. mit einem t-Test).

Die **Vergleichbarkeit** ist ein verfahrensspezifischer Kennwert. Sie bezieht sich auf konkrete Messungen eines Analysenverfahrens. Dabei wird mit dem gleichen Messverfahren gearbeitet, dieses aber unter unterschiedlichen Laborbedingungen angewendet. Da hier eine Reihe von Fehlern bei der manuellen Anwendung von Bestimmungsverfahren einschließlich abweichender Kalibrierung von Messgeräten auftreten können, ist der Nachweis der Vergleichbarkeit sehr eng verbunden mit dem Begriff der Verifizierung validierter Verfahren, sowie mit dem Begriff der Rückführbarkeit (traceability) von Messergebnissen aus der Metrologie.<sup>3</sup>

Dem Begriff der Vergleichbarkeit liegt die Vergleichsstandardabweichung zugrunde, und diese wiederum charakterisiert die typischerweise auftretenden Schwankungen zwischen verschiedenen Einzelwerten, die von unterschiedlichen Labors ermittelt werden.

### 2.2.1 Gleichwertigkeit

Recherchen (u.a. der AG „Qualitätsicherung und Ergebnisunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren“ im Fachbeirat für Bodenuntersuchungen (FBU)) haben ergeben, dass zur Zeit kein geeignetes Werkzeug (Methodenbeschreibung, Software) zur Prüfung der Gleichwertigkeit von Analysenverfahren bei Bodenuntersuchungen nach Forderung der BBodSchV, Anhang 1, Abschnitt 3.1.3 verfügbar ist.

Bei der Auswahl der Analysenverfahren kann der Anwender der BBodSchV unter Nennung von Gründen andere Messverfahren anwenden, wenn er nachgewiesen hat, dass diese gleichwertig oder vergleichbar sind. Diese Prüfung ist zur Zeit nicht nachvollziehbar, da keine geeigneten statistischen Auswertungsverfahren zur Bewertung von Vergleichsuntersuchungen zur Verfügung stehen.

Aufgrund der in der Praxis der Bodenuntersuchungen eingesetzten Geräte, Extraktionsmethoden, clean-up - Schritte, Analysenmethoden und Detektionsprinzipien treten im Vergleich mit standardisierten Referenzverfahren (Normverfahren) zahlreiche Varianten auf. Wegen der auftretenden Streuungen der Messergebnisse, die durch zufällige aber auch durch systematische Fehler verursacht sein können, ist der Nachweis der völligen Gleichwertigkeit nicht zu erbringen. Daher sollte eine statistische Prüfung erfolgen, bei der zwei Verfahren als gleichwertig (äquivalent) angesehen werden, wenn die Abweichungen zwischen den Verfahren eine vorgegebene Schranke signifikant unterschreiten (Äquivalenzprinzip). Dieses Verfahren wird in der Medizin erfolgreich angewendet und könnte auch für Bodenuntersuchungsverfahren zum Ziel führen. Die Gleichwertigkeit bezieht sich dabei nicht nur auf die mittlere Abweichung vom Referenzwert (Wiederfindungsrate), sondern auch auf die zufälligen Abweichungen (Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung). Es sollte ein statistisches Konzept ausgearbeitet werden, bei dem Ergebnisse aus Boden-Ringversuchen, bei denen Bodenparameter mit unterschiedlichen Messverfahren bestimmt wurden, hinsichtlich der Gleichwertigkeit beurteilt werden können.

Ein statistisches Konzept ist auch erforderlich, um die Prüfung der Gleichwertigkeit durch Messungen in einem Labor vornehmen zu können.

Zur Zeit ist die Entwicklung analytischer Methoden für Bodenuntersuchungen sehr dynamisch und es benötigt einige Zeit, um neue Messverfahren in Normungsgremien bis zu einer validierten und verabschiedeten Norm zu entwickeln. Die Prüflaboratorien könnten anhand dieser statistischen Methode durch eigene Messungen vorzugsweise mit Hilfe von zertifizierten Referenzmaterialien oder anderen geeigneten Bodenproben nach einem vorgegebenen Schema selbst Untersuchungen durchführen und den Nachweis der Äquivalenz führen.<sup>3</sup>

Es ist daher geboten, sobald wie möglich sowohl Ringversuchsveranstaltern als auch Untersuchungslaboratorien eine geeignete Methode / Vorgehensweise sowie geeignete Software dafür zur Verfügung zu stellen.

Die Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH (quo-data GmbH), Dresden-Langebrück hat im Unterauftrag der Sakosta Euro Consult GmbH, München und mit fachlicher Begleitung durch Herrn Dr. D. Lück, BAM, die statistischen Grundlagen zum Nachweis der Gleichwertigkeit chemischer Untersuchungsverfahren durch Ringversuche oder durch in-house - Analysen unter Verwendung von Äquivalenzttests erarbeitet (Anhang).

Als Weiterführung der genannten Problematik wurden von der Firma quo-data GmbH, Dresden-Langebrück mathematische Algorithmen erarbeitet, die einerseits für die Auswertung von Daten in Ringversuchen, beim Einsatz von in-house Untersuchungen und andererseits bei der Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien eingesetzt werden können. Entsprechende Beispiele dazu sind bereits durchgerechnet und in einem zusammenfassenden Bericht dargestellt, der gegenwärtig den Mitgliedern des FBU zur Bewertung und Stellungnahme vorliegt.

Eine entsprechende Software befindet sich in Erarbeitung und ist sowohl als singuläres Programm, als auch für die Implementierung in Prolab (Ringversuchsauswertung) vorgesehen.<sup>30</sup>

## 2.2.2 Vergleichbarkeit

BAM-Ringversuche dienen neben dem eigentlichen Ziel der Kompetenzbewertung der teilnehmenden Laboratorien auch der Überprüfung / Bestandsaufnahme des gegenwärtig erreichten Qualitätsniveaus auf dem Gebiet der Altlastenanalytik. Sie liefern aber beispielsweise auch ein recht repräsentatives Abbild der unter Vergleichsbedingungen (also bei der Untersuchung gleicher Proben in verschiedenen Laboratorien) zu erwartenden Streuungen der Analysenverfahren.

In Auswertung der Ringversuche 1 – 6 der BAM gibt die Tabelle 1 einen Überblick über typische Vergleichsvariationskoeffizienten, wie sie für einzelne Parameter in den jeweils angegebenen Gehaltsbereichen beobachtet wurden.

**Tabelle 1: Typische Vergleichsvariationskoeffizienten VR für ausgewählte Parameter<sup>5</sup>**

<b>Parameter</b>	<b>VR [%]</b>	<b>Gehaltsbereich [mg/kg]</b>
Schwermetalle (nach Extraktion mit Königswasser)		
As	10 - 20	30 – 60
Hg	10 - 20	0,8 – 50
Cu, Ni, Pb	5 - 10	50 – 1.000
Zn	5 - 7	300 – 2.000
Cyanid (gesamt)	25 - 30	50 – 110
MKW (IR)	12 - 20	500 – 2.000
MKW (GC-FID)	25 - 40	500 – 2.000
AOX	12 - 20	10 – 40
PAK	30 - 40	2 – 15
PAK	40 - 60	bis 2
16 EPA-PAK (Summe)	15 - 20	40 – 100

In Auswertung der Tabelle 1 ist festzustellen, dass ohne Betrachtung der Einzelparameter der Vergleichsvariationskoeffizient VR mit abnehmenden Analytgehalten zunimmt. Die Größenordnung der Vergleichsvariationskoeffizienten ist dabei offensichtlich parameterabhängig. Zusätzlich ist (wie z.B. bei MKW eine Abhängigkeit des VR-Wertes von der verwendeten Analysenmethode zu beobachten.

Als Fazit der Auswertung der bisherigen Ringversuche wird es allerdings als problematisch angesehen, wenn aus Ringversuchsergebnissen Rückschlüsse auf die Eignung bzw. Leistungsfähigkeit einzelner analytischer Methoden gezogen werden, nicht zuletzt deshalb, da durch Ringversuche die Leistungsfähigkeit des Labors und nicht des Verfahrens beurteilt werden soll. In der Regel ist dies auf Grund der vielfältigen Möglichkeiten der Kombination von Probenvorbereitungs- und Bestimmungsmethoden im Rahmen eines komplexen Analysenverfahrens unzulässig. Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit von Analysenergebnissen ist deshalb die strikte Einhaltung existierender Normvorschriften von entscheidender Bedeutung. Handelt es sich wie zum Beispiel bei den Organochlorpestiziden oder den PAK um definierte chemische Substanzen, ist prinzipiell die Ermittlung eines „wahren“ Gehaltes möglich. In diesen Fällen können anderweitig beschriebene Verfahren und „Hausverfahren“ den Normvorschriften gleichwertig sein.<sup>5</sup>

Das von der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA) durchgeführte FuE-Projekt „Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach § 8 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG)“<sup>3</sup> hatte das Ziel, ausgewählte Verfahren durch Vergleichsuntersuchungen und Ringversuche zu evaluieren, neue Verfahren zu entwickeln und mit den bestehenden Standardverfahren zu vergleichen.

#### Bestimmung von anorganischen Spurenelementen mit ICP-OES:

Als erstes wurden in diesem Projekt Störungen untersucht, die bei der Bestimmung anorganischer Schadstoffe mittels ICP-OES auftreten (können).

Für die Bestimmung von anorganischen Spurenelementen in Bodenextrakten mittels ICP-OES gibt es bis heute keine nationale bzw. internationale Norm.

Nach der Extraktion der Bodenproben mit Königswasser nach DIN ISO 11466<sup>6</sup> wird das aus der Wasseranalytik bekannte Verfahren nach DIN EN ISO 11885<sup>7</sup> auch für Bodenproben angewendet. Dabei werden aber nicht die durch das viel komplexere Material Boden bedingten Probleme berücksichtigt.

Deshalb wurden im Projekt<sup>3</sup> die die Bestimmung von anorganischen Spurenelementen beeinflussenden Faktoren untersucht, um Fakten zu liefern, die die Normarbeit auf diesem Gebiet unterstützen. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass Unterschiede hinsichtlich des Spektrometertyps, der spektralen Auflösung, des Probenzuführungssystems und der Arbeitsbedingungen bestehen.

Unter besonderer Berücksichtigung der o.g. Königswasserextrakte von Bodenproben wurde der Einfluss spektraler und nichtspektraler Störungen auf die Richtigkeit der Ergebnisse systematisch untersucht. Ziel war es, für die Anwender in den Laboratorien mögliche Fehlerquellen aufzuzeigen und praktikable Hinweise zur Entwicklung einer Messstrategie zu geben.

Die im Rahmen der Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse zu möglichen Störungen stellen zusammen mit praktischen Erfahrungen bei der Analyse von Bodenextrakten mittels ICP-OES die Basis für einen ersten Norm-Entwurf dar, der im November 2000 der entsprechenden ISO TC 190 – Arbeitsgruppe zugeleitet wurde.

#### Chrom(VI):

Ein weiteres Ziel des Projektes<sup>3</sup> war es, für die Bestimmung von Cr(VI) ein praxisnahes und zuverlässiges Analysenverfahren festzulegen. Cr(VI) wurde im Rahmen einer Vergleichsuntersuchung nach vier unterschiedlichen Verfahren extrahiert und analysiert. In der BBodSchV sind zur Bestimmung von Cr(VI) in Böden zwei Verfahren zitiert: Extraktion mit phosphatgepufferter Ammoniumsulfatlösung nach DIN 19734<sup>8</sup> oder Elution mit Wasser und Abtrennung von Cr(III) in Anlehnung an die Norm DIN 38405-24<sup>11</sup>. Zum Vergleich wurde Cr(VI) nach der EPA-Methode 3060 A<sup>10</sup> (Heisseextraktion mit NaOH / Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei pH 13,5 und nach einer vom DHI Water & Environment,

Dänemark erarbeiteten Vorschrift <sup>29</sup> (Extraktion mit 0,1 mol/l  $K_2HPO_4$  bei einem pH-Wert von 11,4) untersucht.

Die vergleichenden Untersuchungen ergaben, dass nach der Heissextraktion nach EPA die höchsten Cr(VI) Gehalte ermittelt wurden, während nach DIN 19734 die schwerlöslichen Chromate nicht mit erfasst werden.

Vergleichbare Ergebnisse mit der EPA-Vorschrift erhält man, wenn man die Extraktion mit  $K_2HPO_4$  bei 90-95° C durchführt, wobei die Extrakte bei der anschließenden photometrischen Bestimmung einfacher zu handhaben sind als bei der EPA-Vorschrift. Das bedeutet, dass die Durchführung eines Heissextraktionsverfahrens unbedingt erforderlich ist, um den gesamten Gehalt an Cr(VI) im Boden zu ermitteln.

Die Extraktion bei 90-95° C nach der o. g. DHI-Methode könnte zukünftig als Normvorschlag in die ISO-Normung eingebracht werden.

Mit Problemen der Bestimmung von Cr(VI) mit der Methode nach DIN 19734 und den Möglichkeiten zur Verbesserung dieser Methode befassten sich auch

R.-Y. Kim et. al. <sup>28</sup>. Bei der Extraktion und Bestimmung mobiler Cr(VI)-Anteile werden die Bodenproben mit  $K_2HPO_4$ -Lösung (pH 8) extrahiert. Um eine bessere Fällung von gelöstem Cr(III) zu erreichen wird vorgeschlagen, anstelle von  $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung  $FeCl_3$ -Lösung (1ml; 0,37 M) in Kombination mit  $MgCl_2$  (0,8 g) als Redoxstabilisator zuzugeben. Mit dieser Methode ist vor allem bei extrem sauren, humusreichen Bodenproben die Cr(III)-Fällung vollständiger und die anschließende Filtration wird in der Regel auf wenige Minuten verkürzt. Allerdings sind bei diesen Böden bei der kolorimetrischen Bestimmung (nach Reaktion mit Diphenylcarbazid) aufgrund der Huminstofffärbung die Werte mit einem größeren Fehler behaftet. Wesentlich genauere Werte erreicht man mit der Graphitrohr-AAS, die außerdem die zeit- und arbeitsintensive Behandlung mit  $NaOCl$  (s. DIN 19734) erübrigt. Um die o. g. starke Eigenfärbung der Extrakte zu verhindern, wurde versucht, durch Zusätze von flockenden Elektrolyten (z. B.  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  u. a.) oder Aktivkohle die färbenden Huminstoffe zu fällen. Die verbleibende Hintergrundfärbung wirkte sich dennoch störend bei der kolorimetrischen Messung aus, so dass bei humusreichen Bodenproben von dieser Bestimmungsmethode abzuraten ist.

Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass die Cr(VI)-Analytik in Böden nach DIN 19734 in mehreren Verfahrensschritten problembehaftet und insbesondere matrixabhängig (Humusgehalt, pH-Wert) ist. Die vorgestellten Modifikationen der Analysenvorschrift helfen, messtechnische Probleme zu mindern und die Bestimmungsgrenze zu senken.<sup>28</sup>

Ein Vergleich mit der für die Cr(VI)-Bestimmung empfohlenen „Heissextraktions-Methode“ im o.g. BAM-Projekt<sup>3</sup> wäre vor allem für die zitierten sauren und humusreichen Bodenproben sinnvoll, um die entsprechenden o.g. Empfehlungen bei der notwendigen Überarbeitung der DIN 19734 berücksichtigen zu können.

#### Cyanid, gesamt:

Da die Ergebnisse des 1999 durchgeführten BAM-Ringversuches für den Parameter Gesamtcyanid eine relativ große Streuung der Labormittelwerte (VR etwa 30%, s. a. Tab. 1) aufwiesen, wurden im Projekt<sup>3</sup> dazu Versuche durchgeführt, um mögliche Ursachen für die Fehlbestimmungen zu ermitteln.

In Auswertung der Versuche wurde festgestellt, dass die überarbeitete Vorschrift E DIN ISO 11262 (6/1994) zur ISO DIS 11262 (12/1998)<sup>12</sup> im Hinblick auf eine bessere Routinetauglichkeit erneut überarbeitet werden muss. Bei den durchgeführten Versuchen zeigte es sich, dass eine Erhöhung sowohl der Pufferkonzentration als auch des Puffervolumens notwendig ist. Die Kommentierungen zur ISO DIS 11262 (1998) wurden der entsprechenden Arbeitsgruppe des ISO TC 190 zugeleitet und sind inzwischen in die Norm eingearbeitet worden.

Weiterhin sollte bei der Bestimmung des Parameters Gesamtcyanid der zunehmende Trend zur Automatisierung berücksichtigt werden, indem sich die zukünftige Normungsarbeit auch auf die Erarbeitung einer Norm zur Bestimmung von Cyanid mit einem Fließinjektionsanalysen(FIA)-System konzentrieren wird, da dadurch Zeit und Kosten eingespart werden können. Dazu liegt bereits ein entsprechender niederländischer Norm-Entwurf vor, der demnächst bearbeitet werden kann.

### Bodensättigungsextrakt:

Die Gewinnung eines Bodensättigungsextraktes ist eine Methode, um die Mobilität von anorganischen Schadstoffen im Hinblick auf eine mögliche Kontamination des Grundwassers zu ermitteln. Die BBodSchV schreibt den Bodensättigungsextrakt als Bezugspunkt fest.

Im Rahmen des BAM-Projektes <sup>3</sup> wurde ein Säulenelutionsverfahren unter Kreislaufbedingungen (Flussrate 6 ml/min, Elutionsdauer 24 h) zur Bestimmung von Spurenelementen entwickelt und die Ergebnisse mit den Resultaten der Normverfahren DIN 19730 <sup>13</sup> (Extraktion mit Ammoniumnitratlösung) und DIN 38414-S4 <sup>9</sup> (Eluierbarkeit mit Wasser) verglichen.

Im Ergebnis dieser Vergleichsuntersuchungen wurde festgestellt, dass bei dem für die Untersuchung verwendeten Rieselfeldboden die beim Säulenelutionsverfahren im Eluat ermittelten Elementkonzentrationen mit denen im Bodensättigungsextrakt vergleichbar sind, während die Analyse der Extrakte nach den beiden o.g. DIN-Normen zu anderen Ergebnissen führte. Inwieweit dies auch für andere Böden gilt, muss durch weitere vergleichende Untersuchungen mit möglichst unterschiedlichen Bodenmaterialien belegt werden.

### Organische Schadstoffe:

Das BAM-Projekt <sup>3</sup> zur Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach §8 BBodSchG umfasste neben den o.g. Verfahren zur Bestimmung anorganischer Schadstoffe in Böden auch vier Schadstoffgruppen aus dem Bereich organischer Umweltkontaminanten. Dazu gehörten die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die polychlorierten Biphenyle (PCB), die Organochlorpestizide (OCP), sowie Pentachlorphenol (PCP).

Die existierenden Analysenverfahren wurden für jeden dieser Parameter anhand von drei trockenen Böden miteinander verglichen. Zusätzlich wurden noch Versuche mit feuchtem Bodenmaterial durchgeführt. Ausserdem wurden die Teilschritte der Verfahren (Extraktion, clean up, analytische Bestimmung) eingehend untersucht und auch die Handhabbarkeit der Verfahren in Betracht gezogen.

Für die Bestimmung der PAK in Böden wurden die vier Verfahren lt. BBodSchV (Merkblatt Nr. 1 – LUA (NRW)<sup>14</sup>, DIN ISO 13877<sup>15</sup>, VDLUFA<sup>16</sup>, Handbuch Altlasten, Bd. 7, Teil 1<sup>17</sup>) miteinander verglichen.

Dieser Vergleich zeigte, dass die Wiederholstandardabweichungen der einzelnen Verfahren einander sehr ähnlich sind (2-6 %). Die Wahl des Referenzverfahrens beeinflusst aber wesentlich die Auswertung. Zusätzlich wird die Aussage über signifikante Verfahrensunterschiede dadurch erschwert, dass innerhalb der einzelnen Verfahren Alternativmöglichkeiten zulässig sind. Es zeigte sich jedoch die Tendenz, dass Heißeextraktionen (besonders die beschleunigte Lösemittel Extraktion – „Accelerated Solvent Extraktion – ASE<sup>TM</sup>“) zu geringfügig höheren PAK – Wiederfindungen führen als Kaltextraktionen (z. B. Schütteln).

Gegenüber den ersten beiden o.g. Verfahren sind die Verfahren lt. VDLUFA und Handbuch Altlasten sehr zeitintensiv. Ausserdem sind bei diesen beiden Verfahren interne Standards dringend erforderlich, da ansonsten die systematischen Fehler bei ca. 10% liegen können.

Die Messmethoden GC-MS und HPLC-F/DAD sind für die PAK-Bestimmung in Böden geeignet, wobei sich der Mehraufwand bei der GC-MS-Methode durch die empfohlene Verwendung interner Standards durch eine höhere Trennleistung bezahlt macht. Ähnliche Aussagen über die Leistungsfähigkeit und Vergleichbarkeit der verschiedenen PAK-Verfahren lt. BBodSchV wurden nach der Auswertung des 2. und 5. BAM-Ringversuches „Altlasten“ aus den Jahren 1997 und 1999 „PAK in Böden“ erhalten<sup>18, 19</sup>.

Im Rahmen der Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB) wurden die drei Verfahren lt. BBodSchV E DIN ISO 10382<sup>20</sup>, DIN 3814-20<sup>21</sup> und VDLUFA-Methodenbuch, Bd. VII<sup>22</sup> mit dem „Hausverfahren“ der BAM, welches auf der ASE - Extraktion mit einem Gemisch aus polarem und unpolarem Lösungsmittel beruht, verglichen.

Dabei zeigte es sich, dass die Extraktionsausbeute der ASE - Extraktion für alle vier untersuchten Böden am größten ist. Bis auf die Ergebnisse aus einer Versuchsreihe (mit dotiertem trockenen sandigen Boden) zeigten die drei o.g. Verfahren lt. BBodSchV vergleichbare Ergebnisse.

Sowohl GC-ECD als auch GC-MS sind zum Analysieren PCB-haltiger Böden geeignet. Vor Beginn der Extraktion ist es zwingend erforderlich, der Bodenprobe einen internen Standard zuzusetzen.

Das Verfahren DIN 38414-20 (Soxhletextraktion mit Hexan) ist unkompliziert. Feuchter Boden muss aber vorher mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verrieben werden.

Bezüglich des Zeit- und Arbeitsbedarfs der verglichenen Extraktionsverfahren ist die Schüttelmethode gemäß VDLUFA-Methodenhandbuch die aufwendigste.

Für die Bestimmung von Organochlorpestiziden (OCP) in Böden wurden zwei Methoden lt. BBodSchV miteinander verglichen; die E DIN ISO 10382<sup>20</sup> und VDLUFA-Methodenbuch, Bd. VII<sup>22</sup>. Aus den Ergebnissen der beiden genannten Verfahren kann geschlussfolgert werden, dass beide Verfahren Unzulänglichkeiten aufweisen und einer Überarbeitung bedürfen. Das VDLUFA-Verfahren ist hinsichtlich der Probenextraktion (16 Stunden) zeitaufwendiger. Jedoch aber gerade deshalb liefert es bei natürlich belasteten Böden vergleichbare Werte mit dem ASE - „Hausverfahren“ der BAM, im Gegensatz zum E DIN ISO – Verfahren mit Extraktionszeiten von nur 45 Minuten je Probe.

Beim VDLUFA-Verfahren treten Probleme bei der Probenaufbereitung durch restliches Aceton auf. Die Zugabe interner Standards bei diesem Verfahren vor Beginn der Extraktion ist vorteilhafter als bei der E DIN ISO 10382 nach der Extraktion.

Für die analytische Bestimmung von OCP zeigen die angewendeten GC-MS – und GC-ECD – Methoden vergleichbare Ergebnisse.

Bei der Bestimmung von Pentachlorphenol (PCP) in Böden zeigten sowohl die Methodenvergleichsuntersuchungen verschiedener BAM-Laboratorien als auch die Ergebnisse des 5. BAM-Ringversuches „Altlasten“<sup>19</sup>, dass die Anwendung des Normentwurfes E DIN ISO 14154<sup>23</sup> zu systematischen Minderbefunden führt. Für eine hohe Extraktionsausbeute scheint ein alkalisch/wässriges System besser geeignet zu sein als das in der E DIN ISO 14154 genannte Hexan/Aceton Gemisch. Auch unpolare organische Lösungsmittel führen nicht zu einer vollständigen PCP-Extraktion aus Böden. Ausserdem ist die in der DIN empfohlene Extraktions- und Aufarbeitungsprozedur sehr aufwendig. Bei wortgetreuer Durchführung des Normentwurfes dürfte der empfohlene

Analysengang zu großen Vergleichsstreuungen und insgesamt zu Minderbefunden durch Analytverluste führen.

Die oben zitierten Ergebnisse des Vorhabens: Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach §8 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) <sup>3</sup> unterstützen die Weiterentwicklung internationaler und nationaler Normen und stellen einen Beitrag zu einer zukünftigen Novellierung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) dar.

Seit Inkrafttreten der BBodSchV im Juli 1999 wurden einige der dort zitierten Verfahren teilweise aktualisiert oder aber es kam ein alternatives Verfahren neu hinzu.

Einen Überblick und entsprechende Empfehlungen für die Novellierung der BBodSchV gibt die nachfolgende Tabelle 2:

**Tabelle 2: Verfahrensliste mit entsprechenden Empfehlungen für die Novellierung der BBodSchV (Erläuterungen zur Tabelle siehe S. 93)**

Zitiertes Verfahren / Alternatives Verfahren	Bemerkungen / Empfehlungen	Aktueller Bearbeitungsstand (27.11.01) <sup>27</sup>
DIN 1319-4: 12.85 Grundbegriffe der Messtechnik Behandlungen von Unsicherheiten bei der Auswertung von Messungen	DIN 1319-4: 02.99 (= aktuelle Fassung) Unterschiede nur redaktionell <sup>(1)</sup>	
E DIN ISO 10381-3: 02.96 Bodenbeschaffenheit - Probenahme-Teil 3: Anleitung zur Sicherheit	ISO/FDIS 10381-3: 03.01 (= neue Fassung) Unterschiede nur redaktionell <sup>(1)</sup>	
E DIN ISO 10382: 02.98* Bodenbeschaffenheit - Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen(PCB) und Organochlorpestiziden (OCP)	ISO/FDIS 10382: 2001 (= neue Fassung) Unterschiede nur redaktionell <sup>(1)</sup>  *zu geringe Extraktionszeit, deshalb Überarbeitung notwendig, besser: VDLUFA-Verfahren (interner Standard vor Extraktion) bzw. Heiss-extraktion (ASE- „Hausverfahren“ der BAM) <sup>(2)</sup>	F
DIN ISO 10390: 05.97 Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Wertes	Neue Fassung in Vorbereitung <sup>24</sup>	

**Fortsetzung Tabelle 2: Verfahrensliste mit entsprechenden Empfehlungen für die  
Novellierung der BBodSchV (Erläuterungen zur Tabelle siehe S. 93)**

<b>Zitiertes Verfahren / Alternatives Verfahren</b>	<b>Bemerkungen / Empfehlungen</b>	<b>Aktueller Bearbeitungsstand (27.11.01)<sup>27</sup></b>
E DIN ISO 11047: 06.95 Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink im Königswasserextrakt - Flammen- und elektrothermisches atomabsorptionsspektro-metrisches Verfahren	DIN ISO 11047 (im Druck) <sup>24</sup>	H
E DIN ISO 11262: 06.94 Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Cyaniden  ISO/DIS 17380: 2001 (alternat. Verfahren) Bodenbeschaffenheit – Photometrische Bestimmung des Gehaltes an Gesamt-Cyaniden und freien Cyaniden durch kontinuierliche Fließanalyse*	ISO/DIS 11262: 2001 (=neue Fassung); Erhöhung der Pufferkonzentration und des Pufferolumens eingearbeitet <sup>(2)</sup>  * Trend zur Automatisierung wird damit berücksichtigt; es liegt dazu bereits ein niederländischer Norm – Entwurf vor, der demnächst bearbeitet werden kann. <sup>(2)</sup>	F  C
DIN EN ISO 11885: 04.98 Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma – Atom – Emissionsspektrometrie (ICP-AES)*	*Ergebnisse und praktische Erfahrungen nach Untersuchung des Einflusses spektraler und nichtspektraler Störungen unter besonderer Berücksichtigung des Königswasserextraktes sind Basis für einen ersten Normentwurf, der entsprechend im November 2000 der ISO TC 190–AG zugeleitet wurde <sup>(2)</sup>	
DIN ISO 13877: 01.00 (=aktuelle Fassung) Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von polycyclischen aromat. Kohlenwasserstoffen (PAK)–Hochleistungs-Flüssigchromatographie -(HPLC) Verfahren ISO/CD 18287: 2001 (altern. Verfahren) <sup>24</sup> Soil quality-Determination of PAH by GC-MS method *	Unterschiede nur redaktionell <sup>(1)</sup> *Mehraufwand durch Verwendung interner Standards, aber höhere Trennleistung, als bei HPLC. Empfohlen: Heissextraktion (ASE) und Messung mit GC-MS <sup>(2)</sup>	C

**Fortsetzung Tabelle 2: Verfahrensliste mit entsprechenden Empfehlungen für die  
Novellierung der BBodSchV (Erläuterungen zur Tabelle siehe S. 93)**

<b>Zitiertes Verfahren / Alternatives Verfahren</b>	<b>Bemerkungen / Empfehlungen</b>	<b>Aktueller Bearbeitungsstand (27.11.01)<sup>27</sup></b>
E DIN ISO 14154: 06.98* Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Chlorphenolen in Böden – Gaschromatographisches Verfahren	ISO/DIS 14154: 2001 (= neue Fassung) Determination of selected phenols – Gaschromatographic method. Unterschiede nur redaktionell <sup>(1)</sup>  * neigt zu Unterbefunden, alkalisch-wässriges Extraktions-System scheint besser geeignet zu sein; Aufarbeitung und Extraktion sehr aufwendig; Norm sollte überarbeitet werden <sup>(2)</sup>	F
E DIN ISO 14507: 02.96 Bodenbeschaffenheit – Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden	ISO/FDIS 14507: 2001 (= neue Fassung) Unterschiede nur redaktionell <sup>(1)</sup>	H
DIN 19730: 06.97 Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung *	* Vergleich mit Säulenelutionsverfahren der BAM: keine Übereinstimmung der ermittelten Elementkonzentrationen, vergleichende Untersuchungen mit möglichst unterschiedlichen Bodenmaterialien notwendig <sup>(2)</sup>	
DIN 19734: 01.99 Bodenbeschaffenheit– Bestimmung von Cr(VI) in phosphatgepufferten Lösungen *	*schwerlösliche Chromate werden nicht mit erfasst. Neuer Normvorschlag für ISO-Normung: Heißextraktion bei 90-95 <sup>0</sup> C mit 0,1 mol/l K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> bei pH 11,4 (nach DHI Water & Environment, Dänemark) <sup>(2)</sup>	
ISO/FDIS 16722:2002 (altern. Verfahren) Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber im Königswasserextrakt	Neu <sup>(1)</sup>	
ISO/DIS 20279: 2001 (alternat. Verfahren) Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Thallium in Böden	Neu <sup>(1)</sup>	
ISO/CD 20280: 2001 (alternat. Verfahren) Bodenbeschaffenheit– Bestimmung von Arsen, Selen, Antimon	Neu <sup>(1)</sup>	

**Fortsetzung Tabelle 2: Verfahrensliste mit entsprechenden Empfehlungen für die  
Novellierung der BBodSchV (Erläuterungen zur Tabelle siehe S. 93)**

<b>Zitiertes Verfahren / Alternatives Verfahren</b>	<b>Bemerkungen / Empfehlungen</b>	<b>Aktueller Bearbeitungsstand (27.11.01)<sup>27</sup></b>
<b>(Parameter, die noch nicht in der BBodSchV verankert sind)</b>		
DIN 38414-20: 01.96* Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung-Schlamm und Sedimente (Gruppe S)- Teil 20: Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) (S20)	*Soxhletextraktion mit Hexan ist unkompliziert; größte Extraktionsausbeute: Heißextraktion (ASE) mit einem Gemisch aus polarem und unpolarem Lösungsmittel; GC-MS und GC-ECD geeignet, aber säulenabhängig; (vor Beginn der Extraktion internen Standard zusetzen) <sup>(2)</sup>	
DIN ISO 11264 Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Herbiziden mittels Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie mit UV-Detektion	ISO/DIS 11264: 2001 (in Endfassung) <sup>26</sup> Determination of herbicides-Method using HPLC with UV-Detection	B
E DIN ISO 16703: 2002 Determination of mineral oil content by gas-chromatography	Überführung in FDIS für 1 Jahr für eingehende Untersuchungen verschoben; <sup>26</sup> u. a. Mengenverhältnis Feststoff / Extraktionsmittel; vollständige Entfernung des Acetons; Zentrifugennutzung; clean-up Kapazität des eingesetzten Florisils	
DIN V 19736 Bodenbeschaffenheit – Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser	Beschluss der AK 19736: starke Überarbeitung und Teilung der Vornorm in Durchführung der Säulerversuche und Ableitung 1.Stadium: Detaillierte Beschreibung der Durchführung der Säuleneleutionsversuche und der Randbedingungen <sup>26</sup>	
DIN V 19742* Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Phthalaten in Feststoffen DIN V 19743* Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Nonylphenol in Feststoffen DIN V 19744* Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organozinnverbindungen in Feststoffen	*sind nationale Normungsvorhaben in der Entwicklungsphase, die für die organische Analytik von Boden relevant sind. <sup>26</sup>	A  A  A

**Erläuterungen zu Tabelle 2:**Beurteilungsgrundlagen:<sup>(1)</sup>Bewertung/Empfehlung durch FBU <sup>24</sup><sup>(2)</sup>Bewertung/Empfehlung entsprechend der Ergebnisse aus dem BAM-Bericht <sup>3</sup>Spalte 3: Aktueller Bearbeitungsstand (Kennbuchstaben) <sup>27</sup>:

Kennbuchstabe	Arbeitsschritt
A	Behandeln eines Normantrages
B	Aufstellen einer Normvorlage
C	Beraten bis zur Verabschiedung der Normvorlage
D	Manuskript für den Normentwurf
E	Norm – Entwurf
F	Stellungnahme zum Norm – Entwurf
G	Behandeln der Stellungnahme zum Norm-Entwurf
H	Manuskript für Norm
J	Kontrollabzug
K	Veröffentlichung der Norm

### **2.3 Zusammenfassung und Ausblick**

Da bisher kein geeignetes Werkzeug zur Prüfung der Gleichwertigkeit von Analyseverfahren im Sinne der BBodSchV zur Verfügung stand, wurden im Rahmen der Bearbeitung des FuE-Themas „Überprüfung von Methoden des Anhanges 1 der BBodSchV zur Beurteilung der Bodenqualität“ in Zusammenarbeit zwischen Sakosta Euro Consult GmbH, der Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH (quo-data GmbH) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) die statistischen Grundlagen zum Nachweis der Gleichwertigkeit chemischer Untersuchungsverfahren durch Ringversuche oder durch in-house-Analysen unter Verwendung von Äquivalenzttests erarbeitet.

Die entsprechenden Ergebnisse sind im Anhang dargestellt und können als Grundlage dazu dienen, die Analyseverfahren mit neuen Varianten der Messergebnisermittlung bezüglich der Gleichwertigkeit einzuschätzen. Die Erarbeitung von Zusatzmodulen zum bekannten Ringversuchsauswertungsprogramm ProLab sollte baldigst begonnen werden, um zum einen Ringversuchsveranstalter in die Lage zu versetzen, die Gleichwertigkeit von Alternativverfahren zur BBodSchV auswerten und publizieren zu können und zum anderen Laboratorien selbst in die Lage zu versetzen, Vergleichsuntersuchungen an geeigneten Materialien statistisch zu prüfen und Aussagen zu ihrer Eignung treffen zu können.

Die Untersuchungen zur Vergleichbarkeit von bereits in der BBodSchV aufgeführten sowie weiteren geeigneten Analyseverfahren (z. B. „Hausverfahren“) untereinander erbrachte unterschiedliche Ergebnisse.

Die Ergebnisse für die einzelnen Schadstoffparameter sind in Punkt 2.2.2 des Berichtes ausführlich diskutiert.

Einerseits bilden die Ergebnisse die Basis zur Erarbeitung eines ersten Normentwurfes oder zu einer Einarbeitung der Ergebnisse in die ISO-Normen, andererseits besteht die Notwendigkeit, bestehende Normen zu überarbeiten oder internationale Normen für die nationale Verwendung zu bearbeiten.

Für eine sinnvolle und praxisorientierte Normung ist die vertrauensvolle Zusammenarbeit und Kommunikation zwischen Vertretern der Normungsgremien, Begutachtern und Laboratorien von großer Wichtigkeit.

Es wird eine Angleichung der Normen (mit modularem Aufbau) für unterschiedliche Matrices geben. Das bedeutet gleiche Messverfahren, aber unterschiedliche Probenvorbereitungs-, Probenvorbehandlungs- und Extraktionsschritte für die unterschiedlichen Matrices.<sup>26</sup>

Die im Rahmen des FuE-Themas durchgeführten Arbeiten unterstützen die Weiterentwicklung internationaler und nationaler Normen und sollten als Basis für die zukünftige Novellierung der BBodSchV verwendet werden.

Es ist notwendig, diese Vorgehensweise auf weitere Parameter und Verfahren im Sinne des vorsorgenden Bodenschutzes auszuweiten.

## 2.4 Literatur (Teil 2)

1. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999  
Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 36, S. 1554-1582,  
ausgegeben: Bonn, am 16. Juli 1999; in Kraft seit 17. Juli 1999
2. Gesetz zum Schutz des Bodens (BBodSchG) vom 17. März 1998, Bundesgesetz-  
blatt, Teil I, Nr. 16, S. 502-510, ausgeben: Bonn, am 24. März 1998; in Kraft seit  
1. März 1999
3. Lück, D., Win, T., et. al.: Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von  
Böden nach § 8 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG), Bericht der BAM im  
Auftrag des Umweltbundesamtes, FKZ (UFOPLAN) 299 71 224, August 2001
4. Handbuch der Bodenuntersuchung, Beuth-Verlag Berlin, August 2001
5. Becker, R., Scharf, H., Reich, P.: BAM-Ringversuche „Altlasten“ – eine Bilanz,  
altlasten spektrum 4/2001, S. 191 – 197
6. DIN ISO 11466, Juni 1997, Bodenbeschaffenheit – Extraktion in Königswasser  
löslicher Spurenelemente
7. DIS EN ISO 11885, Stand: April 1998, Bestimmung von 33 Elementen durch  
induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie
8. DIN 19734, Januar 1999, Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Cr(VI) in phos-  
phatgepufferter Lösung
9. DIN 38414-4, Oktober 1984, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-  
und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der  
Eluierbarkeit mit Wasser (S4)
10. EPA-Methode 3060 A, Revision 1, Dezember 1996, Alkaline digestion for hexava-  
lent chromium
11. DIN 38405-24, Mai 1987, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und  
Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D), Teil 24, Photometrische Bestim-  
mung von Cr(VI) mittels 1,5 Diphenylcarbazid, (D24)
12. E DIN ISO 11262, Juni 1994, Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Cyaniden

13. DIN 19730, Juni 1997, Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung
14. Merkblätter des Landesumweltamtes (LUA) NRW, Nr. 1, 1994, Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Bodenproben
15. DIN ISO 13877, Januar 2001, Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) – Hochleistungs – Flüssigkeitschromatographie (HPLC)-Verfahren (ISO 13877,1998)
16. VDLUFA-Methodenbuch VII, Teillieferung 1996, Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Böden, Klärschlamm und Komposten
17. Handbuch Altlasten, Band 7, Teil 1, Hessische Landesanstalt für Umwelt, 1998, Arbeitsblatt für das Vorgehen bei der Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich
18. Becker, R.: Bericht zum 2. BAM-Ringversuch „Altlasten“. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im Boden; Sediment / Elementverunreinigungen. Dezember 1997
19. Becker, R.: Bericht zum 5. BAM-Ringversuch „Altlasten“. Pentachlorphenol, AOX, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Cyanide im Boden; Mineralölkohlenwasserstoffe im Baustoff. Januar 2000
20. E DIN ISO 10382, Februar 1998, Bodenbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB) und Organochlorpestiziden (OCP)
21. DIN 38414-20, Januar 1996, Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Teil 20, Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB), (S20)
22. VDLUFA-Methodenhandbuch VII, 1996, Bestimmung ausgewählter PCB-Einzelkomponenten und chlorierter Kohlenwasserstoffe in Böden, Klärschlamm und Komposten,
23. E DIN ISO 14154, Juni 1998, Bestimmung von ausgewählten Chlorphenolen in Böden – Gaschromatographisches Verfahren
24. Paetz, H.: Gegenüberstellung zitierter Verfahren nach BBodSchV und aktueller Fassungen bzw. Alternativverfahren. Vortrag auf der Sitzung des FBU, 17.10.2001

25. Uhlig, St.: Erarbeitung der statistischen Grundlagen zum Nachweis der Gleichwertigkeit chemischer Untersuchungsverfahren durch Ringversuche oder durch In-house-Analysen unter Verwendung von Äquivalenztests. Bericht im UA der Sakosta Euro Consult GmbH für das Forschungsthema des UBA, UFOPLAN 2001 FKZ 20174240
26. Win, T.: Organische Analytik von Böden – Stand der Normung. Vortrag auf der Weiterbildungsveranstaltung der Begutachter des gemeinsamen Pools DACH/DAP/DASMIN; 12./13.06.02, DAP Berlin
27. Paetz, H.: Übersicht der Normen und Projekte im Normenausschuss Wasserwesen, I 2/UA2 vom 27.11.01, veröffentlicht auf der Weiterbildungsveranstaltung der Begutachter des gemeinsamen Pools DACH/DAP/DASMIN; 12./13.06.02, DAP Berlin
28. Kim, R.-Y., et. al.: Cr(VI) in Böden: Probleme mit der DIN 19734 sowie Cr(VI)-Gehalte und –Stabilität in belasteten und unbelasteten Böden Nordrhein-Westfalens
29. Vorschrift des DHI Water & Environment, Dänemark: „Udvaskeligt chrom i jord. Bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold“, Mai 2000
30. Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. D. Lück (BAM), November 2002

### **Teil 3 Zusammenstellung und Bewertung von Verfahren zur Probennahme von Böden und Bodenluft und Vorschläge für Qualitätssicherungsmaßnahmen und fachliche Ausführung unbestimmter Begriffe**

#### **3.1 Einleitung**

In der BBodSchV<sup>1</sup> werden im Anhang 1 Kapitel 2 Anforderungen an eine fachgerechte Probennahme von Boden und Bodenluft bei der Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorten vorgegeben. Für die Durchführung der Boden- und Bodenluftprobennahme und für die Auswahl der zu verwendeten Probennahmeverfahren sind laut BBodSchV folgende Normen maßgebend:

- DIN 4021:10.90 „Baugrund – Aufschluss durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben“<sup>2</sup>
- DIN ISO 10381-2:02.96 (Entwurf) „Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 2: Anleitung für Probennahmeverfahren“ (ISO/DIS 10381-2: 1995)<sup>3</sup>
- VDI-Richtlinie 3865, Blatt 2: „Messen organischer Bodenverunreinigungen – Techniken für die aktive Entnahme von Bodenluftproben (Januar 1998)<sup>4</sup>

Die DIN 4021 gibt Vorgaben für die Bodenprobennahme für die Ermittlung bodenmechanischer Kenndaten zur Bewertung der Eignung des Bodens als Baugrund. Die Zielvorgabe dieser Norm beschäftigt sich nicht mit Anforderungen an eine Probenahme hinsichtlich der Bewertung einer möglichen Verunreinigung des Bodens mit Schadstoffen und ist somit nur begrenzt auf den Altlastenbereich anzuwenden.

Die noch im Entwurf vorliegende DIN ISO 10381-2:02:96 enthält dagegen eine allgemeine Anleitung zur Entnahme und Aufbewahrung von Bodenproben, die anschließend zur Gewinnung von Angaben über die Bodenbeschaffenheit einschließlich des Nährstoffgehaltes und des Vorhandenseins von Kontaminationen untersucht werden können. Somit ist der Anwendungsbereich dieses Normentwurfes im Gegensatz zur DIN 4021

auf die Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorten bzw. zur Entnahme von Bodenproben zur Durchführung chemischer Analysen ausgelegt.

Darüber hinaus existieren weiter länderübergreifende und länderspezifische Vorgaben, Richtlinien und Empfehlungen für die Entnahme von Boden- und Bodenluftproben, die sich im wesentlichen auf die DIN 4021 und auf den Normentwurf DIN ISO 10381-2 beziehen und diese teilweise modifizieren bzw. ergänzen. Die wichtigsten länderübergreifenden Schriften sind:

- Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) – Altlastenausschuss (ALA): Arbeitshilfe für Qualitätsfragen, Mai 2002.<sup>5</sup> (nachfolgend „LABO-Arbeitshilfe“ genannt)
- „Anforderungen an Probenahme, Probenvorbehandlung und chemische Untersuchungsmethoden auf Bundesliegenschaften“ (aktualisierte Fassung: Februar 2001) auf Grundlage der Verwaltungsvereinbarung zwischen der Oberfinanzdirektion (OFD) Hannover und der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) vom 05.09.1995<sup>6</sup> (nachfolgend „BAM-OFD-Anforderung“ genannt)
- ITVA-Arbeitshilfe „Aufschlussverfahren zur Feststoffprobengewinnung für die Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlasten“<sup>7</sup> (nachfolgend „ITVA-Arbeitshilfe“ genannt)

Für die darüber hinaus existierenden länderspezifischen Schriften, die in der Regel von den jeweiligen Umweltämtern veröffentlicht werden, werden beispielhaft genannt:

- Bericht des LfU Baden-Württemberg „Probennahme von Boden und Abfall im Rahmen der Altlastenbearbeitung“<sup>8</sup> (nachfolgend „LfU-Bericht Boden“ genannt)
- Bericht der Arbeitsgruppe „Grundlagen der Probennahme im Rahmen des Bodenschutzes“, des Bayerischen StMLU „Probennahme von Böden und Substraten zur Erfassung des Bodenzustandes und Untersuchung kontaminierter Standorte“<sup>9</sup> (nachfolgend „StMLU-Bericht“ genannt)

- Merkblatt Nr. 6 der Freien und Hansestadt Hamburg – Amt für Umweltschutz „Entnahme von Bodenproben bei Bohr- und Sondierarbeiten für die chemische Analytik“<sup>10</sup> (nachfolgend „HH-Merkblatt Nr. 6“ genannt)
- Handlungsempfehlung des LfU Baden-Württemberg „Entnahme von Bodenluftproben“ (2000)<sup>11</sup> (nachfolgend „LfU-Bericht Bodenluft“ genannt)
- Merkblatt Nr. 9 der Freien und Hansestadt Hamburg – Amt für Umweltschutz „Entnahme von Bodenluftproben“<sup>12</sup> (nachfolgend „HH-Merkblatt Nr. 9“ genannt)

Die genannten länderspezifischen sowie länderübergreifenden Richtlinien und Empfehlungen weisen in großen Teilen Gemeinsamkeiten und Überschneidungen auf. Manche Aspekte werden jedoch nicht von allen Werken in gleichem Maße angesprochen. So lehnen sich die „LABO-Arbeitshilfe“, die „ITVA-Arbeitshilfe“ und der „LfU-Bericht Boden“ sehr eng an die DIN 4021 und erwähnen den Normenentwurf DIN ISO 10381-2 nur untergeordnet. In der „BAM-OFD-Anforderung“ wird dagegen z.B. bei der Wahl der Aufschlussverfahren auf DIN 4021 und DIN ISO 10381-2 gleichermaßen Bezug genommen. Teilweise bestehen auch Widersprüche hinsichtlich der fachgerechten Probennahme zur Durchführung chemischer Analysen.

Nachfolgend werden sowohl die Gemeinsamkeiten, als auch fehlende Aspekte und die Widersprüche dieser Werke diskutiert und bewertet. Darauf aufbauend werden Empfehlungen für eine fachgerechte Probennahme hinsichtlich der chemischen Analyse von Bodenproben abgeleitet. Der Begriff „Probennahme“ wie er in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, beinhaltet die Bohr- bzw. Aufschlussverfahren, die Probengewinnung (Boden und Bodenluft), den Probentransport und die Probenlagerung sowie die erforderlichen Qualitätssicherungsmaßnahmen. Die Ausarbeitung der Beprobungsstrategie bzw. die Planung der Bodenprobennahme, die der eigentlichen Probennahme vorausgehen, sind nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## **3.2 Bohr-/Aufschlussverfahren**

Folgende Bohr-/Aufschlussverfahren stehen zur Auswahl (in Anlehnung an DIN 4021):

- Handbohrungen
- Kleinrammbohrungen
- Rammkernbohrungen
- Spülbohrungen
- Rotationsbohrungen
- Schlauchkernbohrungen
- Greiferbohrungen
- Schürfe

### **3.2.1 Bohrdurchmesser und Probenentnahme**

In der DIN 4021 beträgt der kleinste genannte Bohrdurchmesser 30 mm. Im Entwurf der DIN 10381-2, in der „BAM-OFD-Anforderung“, in der „LABO-Arbeitshilfe“ und im „LfU-Bericht Boden“ werden nur solche Bohrverfahren als geeignet angesehen, die einen Innendurchmesser von mindestens 50 mm aufweisen. In der „ITVA-Arbeitshilfe“ wird ein Bohrdurchmesser von 35 mm noch als akzeptabel zur Entnahme einer repräsentativen Bodenprobe auf Verdachtsflächen und Altlasten bewertet.

Je kleiner der Bohrdurchmesser ist, um so größer sind die Störeinflüsse an den Bohrkernrändern sowie die Stauchungen des Bohrkerns. Des Weiteren treten zunehmend Probleme auf, eine ausreichende Probenmenge zu gewinnen.

Um diese Faktoren in einem akzeptablen Rahmen zu halten, sollte unserer Auffassung nach der Bohrdurchmesser mindestens 50 mm betragen. Aufgrund des eingeschränkten Einsatzes von Handbohrgeräten, können diese von der 50 mm-Regel ausgenommen werden (siehe hierzu Kapitel 3.2.4).

### 3.2.2 Bohrdurchmesser und Größtkorn

Gemäß DIN 4021 richtet sich der erforderliche Durchmesser der Bohrsonde nach dem zu erwartenden Größtkorn des Bodens. Die in der DIN 4021 angegebenen Bohrdurchmesser sind als Richtwerte deklariert, ohne dass ihre Festlegung näher erläutert wird. Die „LABO- und die ITVA-Arbeitshilfe“ sowie der „LfU-Bericht Boden“ und der „StMLU-Bericht“ haben diese Richtwerte übernommen und leiten hieraus ergänzend Mindestprobenlängen ab, die in Abhängigkeit des Bohrdurchmessers erforderlich sind, um ein Kilogramm Bodenprobe zu gewinnen. Hierbei werden teilweise unterschiedliche Probenlängen erhalten, da mit unterschiedlichen Dichten der Böden gerechnet wird (ITVA, LfU und StMLU rechnen mit ca. 2 kg/l, LABO rechnet mit ca. 1,6 kg/l). Da in der Regel beim Abteufen von Rammkernbohrungen gewisse Stauchungen des Bohrkerns auftreten, ist der Ansatz mit einer Dichte von ca. 2 kg/l realistischer.

Bei den Ermittlungen der Probenlängen wurde mit dem vollen Innendurchmesser gerechnet. Da der unmittelbare Wandungsbereich in der Bohrschappe nicht beprobt werden sollte, liegen die tatsächlich erforderlichen Probenlängen zur Gewinnung einer Probenmenge von einem Kilogramm etwa 20 – 25 % über den Angaben in der „ITVA-Arbeitshilfe“ bzw. im „LfU-Bericht“ und im „StMLU-Bericht“.

In Anlehnung an die DIN 4021 gibt die „BAM-OFD-Anforderung“ vor, dass der Innendurchmesser der Sonde mindestens das Fünffache des Größtkorns betragen muss.

Der Entwurf der DIN ISO 10381-2 enthält keine Angaben bezüglich des Zusammenhanges des zulässigen Bohrdurchmessers in Abhängigkeit des zu erwartenden Größtkorns im Untergrund.

Bei der Ableitung des erforderlichen Bohrdurchmessers für eine repräsentative Bodenprobennahme aus dem zu erwartenden Größtkorn gemäß DIN 4021 ist zu hinterfragen, ob diese Annahmen auch auf eine Probennahme zur Durchführung chemisch-analytischer Untersuchungen gelten.

Bei der Festlegung des Mindestbohrdurchmessers zur Durchführung von Baugrunduntersuchungen ist es erforderlich, dass durch das Eintreiben der Schappe in den Untergrund soviel Boden erfasst wird, dass das Größtkorn möglichst nicht zerstört wird. An-

sonsten führen zerstörte bzw. zerbrochene Bodenbestandteile bei der Durchführung bodenmechanischer Untersuchungen zu verfälschten Ergebnissen. Für die Durchführung von chemischen Analysen ist es relativ unerheblich, ob der Schadstoffgehalt am ganzen Korn oder am zerbrochenen Korn bestimmt wird.

Wie im vorangegangenen Kapitel 3.2.1 erläutert sollte zur Entnahme einer repräsentativen Bodenprobe der Durchmesser der Bohrung, mit Ausnahme einer Handbohrung, nicht kleiner als 50 mm sein. Darüber hinaus ergibt sich auf Grundlage der oben erläuterten Überlegung für die Festlegung des Bohrdurchmessers in Abhängigkeit des Größtkorns, dass für die Durchführung von chemischen Analysen gegenüber den Vorgaben der DIN 4021 ein kleinerer Bohrdurchmesser ausreichend ist. So könnte es durchaus ausreichend sein, wenn der Bohrdurchmesser generell mindestens das Zweifache des zu erwartenden Größtkorns beträgt. Um eine gesicherte Aussage zum Zusammenhang zwischen dem Mindestbohrdurchmesser und dem Größtkorn hinsichtlich der Entnahme von Bodenproben für chemische Analysen zu treffen, empfehlen wir eine Verifizierung durch ein entsprechendes Forschungs- und Entwicklungsvorhaben.

### **3.2.3 Güteklassen für Bodenproben**

In der DIN 4021 werden zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit der Bohrverfahren Güteklassen für Bodenproben aufgeführt, in Abhängigkeit davon, wie stark der Boden und somit auch die zu entnehmende Bodenprobe durch das Bohrverfahren gestört wird. Die Güteklasse 1 kennzeichnet die weitestgehend ungestörte Bodenprobe, die Güteklasse 5 kennzeichnet die nahezu völlig gestörte Bodenprobe, bei der im wesentlichen nur noch die Schichtenfolge erkennbar ist.

Sowohl die „LABO-Arbeitshilfe“ und die „ITVA-Arbeitshilfe“ als auch der „LfU-Bericht Boden“ sowie der „StMLU-Bericht“ nehmen Bezug auf diese Güteklassen bei der Bodenprobennahme zur Untersuchung von Verdachtsflächen und Altstandorten. Entscheidend für die Einstufung einer Bodenprobe in eine der Güteklassen 1 bis 5 sind Kriterien, die eine Veränderung der Bodenmatrix hinsichtlich der Durchführung bo-

denmechanischer Untersuchungen bewerten (u.a. Scherfestigkeit, Konsistenzgrenzen Lagerungsdichte).

In der Regel treten in Anlehnung an den Entwurf der DIN ISO 10381-2 und der „BAM-OFD-Anforderung“ bei der Altlastenbearbeitung hinsichtlich der Probengüte zwei Extreme auf:

1. gestörte Bodenproben zur Durchführung chemisch-analytischer Untersuchungen
2. ungestörte Bodenproben zur Ermittlung bodenphysikalischer Parameter zur Bearbeitung von Fragen zur Schadstoffverlagerung, insbesondere zur Durchführung von Säulenversuchen

Darüber hinaus muss das Bohr- bzw. Aufschlussverfahren die Schichtenfolge unverfälscht zur geologischen Ansprache und Bewertung des Untergrundes wiedergeben.

Für eine Beurteilung der Eignung eines Bohr- bzw. Aufschlussverfahrens bei der Untersuchung von Bodenkontaminationen, kann somit ein einfaches Bewertungssystem dargestellt werden, das nicht fünf Güteklassen wie die DIN 4021, sondern lediglich zwei Qualitätsstufen berücksichtigt:

**Tabelle 1: Qualitätsstufen von Bodenproben zur Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorten**

<b>Qualitätsstufe</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Anwendung</b>	<b>Entsprechende Güteklasse nach DIN 4021</b>
1	Ungestörte Bodenprobe	Bodenphysikal. Parameter, Säulenversuche	1
2	Gestörte Bodenprobe Schichtenfolge unverändert	Durchführung chemischer Analysen	4

Auf Grundlage dieses Systems ist die Berücksichtigung der Güteklassen für Bodenproben strikt nach DIN 4021 zur Bewertung der Bohr- und Aufschlussverfahren wie sie in der „LABO-Arbeitshilfe“, in der „ITVA-Arbeitshilfe“ und im „LfU-Bericht Boden“ erfolgt, bei der Altlastenbearbeitung nicht mehr erforderlich.

### 3.2.4 Handbohrungen

In der „LABO-Arbeitshilfe“ wird den Handbohrverfahren aufgrund einer eingeschränkten Aussagekraft in Hinblick auf die Schichtenfolge nur begrenzte Anwendungsmöglichkeiten bei der Untersuchung von Böden attestiert. Hierbei muss jedoch wie in <sup>8</sup> und <sup>9</sup> ausgeführt, unterschieden werden in Drehbohrungen (z.B. mittels Spiral- oder Flügelbohrer) und in Bohrstöcke, die mit dem Hammer eingeschlagen werden (z.B. Bohrstock nach Pürckhauer).

Letztere sind schnelle und kostengünstige Verfahren, mit denen nicht verdichtete, bindige und sandige Böden bis zu einer Tiefe von etwa 1 m relativ einfach und schnell aufgeschlossen werden können. Darüber hinaus liefern sie ein relativ ungestörtes Bodenprofil, das eine Bodenansprache gut ermöglicht. Daher werden Bohrstöcke routinemäßig bei boden- bzw. standortkundlichen Kartierungen eingesetzt, die ebenfalls ein ausreichend ungestörtes Bodenprofil für eine sichere Profilansprache verlangen.

Da die Bohrdurchmesser in der Regel kleiner als 50 mm sind können jedoch nur geringe Probenmengen entnommen werden. Aufgrund der relativ schnell durchzuführenden Bohrungen besteht jedoch die Möglichkeit, durch Setzen von mehreren benachbarten Sondierungen eine ausreichende Probenmenge zu erhalten.

Bei der Voruntersuchung von oberflächennahen Bodenschichten, wie es die BBodSchV für die Wirkungspfade Boden-Mensch und Boden-Nutzpflanze vorgibt, ist der Bohrstock bei entsprechend geeignetem Untergrund durchaus zu empfehlen.

### 3.2.5 Kleinrammbohrungen

In nahezu allen Normen, Richtlinien und Empfehlungen werden Kleinrammbohrungen mit einem Durchmesser von 50 mm bis 80 mm als Standardverfahren bei der Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorten beschrieben. Das Kernrohr sollte jedoch wegen der auftretenden Stauchungen des Bohrkerns nicht länger als 1 m sein <sup>5, 6, 7, 9</sup>. Das Verfahren weist folgende Merkmale auf:

**Einsatzbereich:**

- Bindige und rollige Böden mit Größtkorn von maximal 16 mm
- Gestörte Probennahme
- Erreichbare Bohrtiefen bis maximal 10 m bei günstigen Untergrundverhältnissen

**Vorteile:**

- Verfahren liefert im Lockergestein durchgehende Bohrkerne guter Qualität
- Auch dünne Schichten sind ansprechbar
- Abgrenzung und Tiefenlage der Schichten relativ genau ermittelbar
- In bindigen und feinkörnigen Böden treten in der gesättigten Bodenzone kaum Kernverluste auf
- Relativ schnell und kostengünstig
- In der Regel ist eine ausreichende Probenmenge gewinnbar

**Nachteile:**

- In rolligen Böden treten Kernverluste in der gesättigten Zone auf
- Maximal bis zu Mittelkies einsetzbar

Zum Einrammen kann prinzipiell ein Elektrohammer, ein Presslufthammer oder ein mittels Kraftstoff angetriebener Bohrhammer verwendet werden. Beim Einsatz von kraftstoffbetriebenen Hämmern, kann durch die austretenden Abgase und durch Ölverluste eine Querkontamination des Bohrgutes erfolgen. Während die „LABO-Arbeitshilfe“ keine Einschränkung hinsichtlich der Nutzung der benzingetriebenen Bohrhämmer macht, empfiehlt der „LfU-Bericht zur Boden“ die Verwendung eines Elektro- oder Presslufthammers. Einen Schritt weiter geht die „BAM-OFD-Anforderung“, die den Einsatz von kraftstoffbetriebenen Bohrhämmern grundsätzlich nicht zulässt.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit wurde die Gefahr einer Querkontamination durch den Einsatz von kraftstoffbetriebenen Bohrhämmern untersucht<sup>13</sup>. Die Ergebnisse ergaben keine auffälligen Konzentrationserhöhungen an MKW und an BTEX in

den entnommenen Bodenproben durch den Einsatz eines kraftstoffbetriebenen Bohrhammers. In der unmittelbaren Umgebung des Bohrpunktes wurden oberflächennah gering erhöhte MKW- und BTEX-Konzentrationen nachgewiesen. Somit ist diese Gefahr bisher wohl eher überschätzt worden.

Da diese Ergebnisse jedoch nicht genügend statistisch abgesichert sind und Elektrohämmer gegenüber kraftstoffbetriebenen Hämmern keinen Mehraufwand benötigen sowie vergleichbare Bohrleistungen erreichen, sollte auf einen Einsatz von kraftstoffbetriebenen Bohrhämmern verzichtet werden. Insbesondere da nicht ausgeschlossen werden kann, dass unvorhergesehen ein Defekt auftreten kann, der das Auslaufen größerer Kraftstoffmengen zur Folge hat und nicht nur zu einer Querkontamination des Bohrgrundes führt, sondern auch den Boden lokal verunreinigen kann.

### **3.2.6 Rammkernbohrungen**

Rammkernbohrungen decken in der Regel einen Bohrdurchmesser von 80 mm bis 300 mm ab. Hierbei wird ein entsprechendes Kernrohr von ca. 1 bis 2 m Länge mittels einer Schlagvorrichtung in den Boden eingerammt<sup>5,8</sup>. Das Eintreiben erfolgt in der Regel entweder über Schlagen auf ein Gestänge, das direkt an der Bohrschappe befestigt wird oder indem mittels Pressluft eine Schlagwirkung auf die Bohrschappe erzeugt wird. Bei den Anwendungsmöglichkeiten der Rammkernbohrungen muss eine stärkere Differenzierung mit höherem Detaillierungsgrad erfolgen, wie dies in der „LABO-Arbeitshilfe“<sup>5</sup>, im „LfU-Bericht Boden“<sup>8</sup> und im „StMLU-Bericht“<sup>9</sup> sowie im Normenentwurf DIN ISO 10381-2<sup>3</sup> erfolgt.

Wird ein Gestänge zur Kraftübertragung auf die Bohrschappe verwendet, können in sehr dicht gelagerten Böden maximal Bohrdurchmesser von ca. 100 mm bei äußersten Endteufen in der Größenordnung von etwa 8 m realisiert werden. In locker gelagerten sowie in bindigen Böden mit eher weicher bis halbsteifer Konsistenz, sind Bohrdurchmesser bis zu 120 mm bei deutlich größeren Endteufen bis hin zu 15 m möglich. Größere Bohrdurchmesser und größere Endteufen erfordern wesentlich größere Schlagkräfte, die in der Regel zu einer Beschädigung des Gestänges führen.

Müssen größere Bohrungen abgeteuft werden, empfiehlt sich ein Bohrgerät zu verwenden, dass die Bohrschappe mittels Pressluft in den Untergrund rammt. Da hierbei die Bohrschappe beweglich an einem Seil befestigt ist, kann je nach Untergrundbeschaffenheit ab Bohrtiefen von etwa 6 bis 8 m die Bohrschappe seitlich wegdriften

Darüber hinaus kann bei kiesigen Böden bereits ab relativ geringen Bohrtiefen das Bohrloch nicht ausreichend standfest sein und deutlicher Nachfall anfallen, der die Bohrprofilaufnahme und die Entnahme einer repräsentativen Bodenprobe erschwert. Je bindiger der Boden ist, umso größere Bohrtiefen können realisiert werden. Sind die beschriebenen Probleme zu befürchten, muss das Bohrloch mit einer Verrohrung gesichert werden, die gleichzeitig als Führung für die Bohrschappe fungiert.

Wird der Einsatz von unverrohrten Rammkernbohrungen durch die beschriebenen Sachverhalte limitiert, ist die verrohrte Rammkernbohrung ein sehr gutes Verfahren zur Entnahme von Bodenproben in nahezu allen Bodenarten, dass sich auszeichnet durch:

- Durchgehende Bohrkerne hoher Qualität (dünne Schichten gut enthalten, relativ exakte Bestimmung der Schichtgrenzen)
- Gute Qualität des Bohrguts auch im gesättigten Bereich
- Ab ca. 150 mm Bohrdurchmesser kann die Bohrung zu einer Grundwassermessstelle ausgebaut werden
- Bei Verwendung einer Verrohrung sind bei günstigen geologischen Bedingungen Tiefen bis zu 50 m möglich

Nachteilig gegenüber einer Kleinrammbohrung und einer unverrohrten Rammkernbohrung ist der höhere Preis des Bohrverfahrens mit Verrohrung.

Rammkernbohrungen werden in <sup>5</sup> und <sup>8</sup> als nicht gut geeignet für grobkörnige rollige Böden bewertet. Dies trifft nur für die Rammkernbohrungen geringeren Durchmessers zu. Ab einem Bohrdurchmesser von ca. 200 mm können auch bei grobkörnigen rolligen Böden relativ zufriedenstellende Aufschlussresultate erzielt werden, wenn spezielle „Kiesschappen“ verwendet werden. Diese Bohrschappen verfügen über eine Klappe, die verhindert, dass Bodenmaterial aus der Bohrschappe herausfällt. Mit zunehmender

Schlagdauer können allerdings Entmischungseffekte und damit eine Störung der Schichtenfolge auftreten.

Die im Normenentwurf 10381-2<sup>3</sup> enthaltenen Aussagen über die Zugabe von Wasser in das Bohrloch muss kritisch bewertet werden, da hierdurch die Probenqualität deutlich sinkt, da vergleichbare Einflüsse zu befürchten sind wie bei Spülbohrungen.

Ebenso ist die Entnahme von Wasserproben aus dem Bohrloch wie in<sup>3</sup> beschrieben nicht sinnvoll. Sind Verunreinigungen im ungesättigten Bereich vorhanden, kann während des Bohrvorganges verunreinigte Bodensubstanz in das Grundwasser eingetragen werden und eine nicht vorhandene Grundwasserverunreinigung vortäuschen. Grundwasserproben sind ausschließlich aus ordnungsgemäß ausgebauten und klargespülten Grundwassermessstellen zu entnehmen.

### **3.2.7 Spülbohrungen**

Spülbohrungen sind aufgrund der starken Beeinflussung des Bohrgutes durch das Spülmittel (Auswaschung von Schadstoffen, Beeinflussung der Bodenzusammensetzung durch Auswaschen von Bodenbestandteilen, Veränderung des Wassergehaltes) für die Untersuchung von Böden hinsichtlich Bodenverunreinigungen ungeeignet. Diese in<sup>3,5,6,78</sup> und<sup>9</sup> erfolgte Bewertung bedarf keiner weiteren Erläuterung.

### **3.2.8 Rotationskernbohrungen**

In der „BAM-OFD-Anforderung“ werden Rotationskernbohrungen nicht erwähnt. Der Normentwurf DIN ISO 10381-2 beschreibt die Anwendung von Rotationskernbohrungen nur mit Spülhilfe. Dies steht im Widerspruch zur Bewertung der Spülbohrungen im Normentwurf DIN ISO 10381-2.

Gemäß der „LABO-Arbeitshilfe“, dem „LfU-Bericht Boden“ und dem „StMLU-Bericht“ ist das Rotationskernverfahren geeignet für tiefe Bohrungen bis zu 50 m in

bindigen bis sandigen Böden und ermöglicht die Probennahme im ungesättigten Bereich mit ausreichender Qualität.

Die „LABO-Arbeitshilfe“ und der „StMLU-Bericht“ weisen darauf hin, dass die Bodenprobennahme im unbeeinflussten Kernzentrum erfolgen muss, berücksichtigen jedoch nicht die Entwicklung von Reibungswärme, wodurch das Verfahren nicht für flüchtige Stoffe geeignet ist und sich der Wassergehalt ändert.

Demgegenüber werden im „LfU-Bericht Boden“ zwar die Einschränkungen durch die Wärmeentwicklung erwähnt, ohne jedoch auf die erforderliche Probennahme aus dem Kernzentrum einzugehen.

Der Anwendungsbereich der Rotationskernbohrung ergibt sich aus der Vereinigungsmenge der Aussagen der „LABO-Arbeitshilfe“, dem „LfU-Bericht Boden“ und dem „StMLU-Bericht“.

Da im Bereich der Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorten die Rotationskernbohrung gegenüber der Rammkernbohrung keine nennenswerten Vorteile hat, jedoch etwa 30 % teurer ist, wird sie nur in Ausnahmefällen angewendet.

### **3.2.9 Schlauchkernbohrung**

Die Schlauchkernbohrung wird in der „BAM-OFD-Anforderung“ nur kurz mit dem Hinweis erwähnt, dass Schlauchkerne bei der Entnahme von ungestörten Proben nicht die gleiche Qualität erreichen wie Stechzylinder. Im Normentwurf DIN ISO 10381-2 wird die Schlauchkernbohrung nicht genannt.

Eine ausführliche Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten der Schlauchkernbohrung mit Bewertung für den Einsatz bei der Altlastenbearbeitung erfolgt in der „ITVA-Arbeitshilfe“, die weit über die Ausführungen der „LABO-Arbeitshilfe“, des „LfU-Berichtes Boden“ und des „StMLU-Berichtes“ hinausgeht:

**Einsatzbereich:**

- Für bindige und rollige Böden mit einem Mindestbohrdurchmesser, der gleich dem Dreifachen des Größtkorns ist
- Unter der Grundwasseroberfläche einsetzbar
- Bohrtiefen bis zu bis 60 m realisierbar

**Vorteile:**

- Liefert die am wenigsten gestörten Proben aller Bohrverfahren
- Bohrkern ist gewisse Zeit ohne physikalische Veränderung des Bohrguts (Ausgasungen, Austrocknung) lagerbar
- Kein Sauerstoffzutritt an Probenmaterial --> oxidierende Prozesse werden unterbunden
- Verluste an flüchtigen Stoffen bei Verwendung eines „Liners“ sind minimal (Folienstoffe sind hierfür nicht ausreichend)

**Nachteile:**

- Teuer
- Handhabung des Bohrkerns umständlich
- Bereits kleinere Störkörper können den "Liner" beschädigen
- Linermaterial muss an Schadstoffspektrum angepasst werden (Sorptionsseffekte)

Aufgrund des hohen Preises kommen Schlauchkernbohrungen nur für gezielte Fragestellungen in Betracht und werden weiterhin keine bedeutende Rolle als Bohrverfahren spielen.

**3.2.10 Greiferbohrungen**

Gemäß<sup>5, 7, 8</sup> und<sup>9</sup> sind Greiferbohrungen vorwiegend für den Einsatz in lockeren, rolligen Böden geeignet. Das Probengut wird stark durchmischt, so dass keine Schichtenzu-

ordnung mehr möglich ist. Entsprechend sind Bohrprofile kaum produzierbar. Aufgrund des großen Bohrdurchmessers (400 – 2.500 mm), der mittels Greiferbohrungen realisierbar ist, ist ein Einsatz nur zu empfehlen, wenn sehr große Probenmengen gewonnen werden müssen.

### 3.2.11 Schürfe

Die „ITVA-Arbeitshilfe“ bietet eine umfassende Beschreibung und Bewertung der Einsatzmöglichkeiten von Schürfen zur Gewinnung von Bodenproben für die Durchführung chemischer Analysen. Hierin sind im wesentlichen alle relevanten Aspekte berücksichtigt, die auch in<sup>3, 5, 6, 8</sup> und<sup>9</sup> genannt werden.

Die Formulierungen in<sup>3</sup> bezüglich der Bodenprobenahme aus der Baggerschaufel: „Eine einwandfreie Probe in gestörter Lagerung lässt sich aus dem Baggerlöffel gewinnen“ sowie „Dieses Verfahren erlaubt eine relativ einfache Entnahme der Proben, vermeidet die Notwendigkeit zum Begehen des Schurfes ...“ ist etwas unglücklich gewählt, da hierdurch suggeriert wird, dass eine Bodenprobennahme aus der Baggerschaufel ein geeignetes Verfahren ist. Die Einschränkungen in der Probenqualität wie sie in<sup>6, 7</sup> und<sup>8</sup> bei dieser Vorgehensweise deutlich angesprochen werden, werden nicht berücksichtigt.

Nachfolgend sind die wichtigsten Vor- und Nachteile aufgelistet:

#### **Vorteile:**

- Kostengünstig und schnell bei geringer Tiefe
- Beliebige Probenmengen entnehmbar
- Ungestörte Probennahme möglich
- Untergrundaufbau sehr gut erschlossen  
(Schichtenfolge und Lagerung erkennbar)
- Unempfindlich gegen Störkörper

**Nachteile:**

- Bei nicht begehbaren Schürfen (z.B. aus Gründen der Arbeitssicherheit) ist nur die Entnahme einer ungenau horizontalen Probe mittels der Baggerschaufel möglich
- Begehbare Schurf muss standsicher sein (Verbau oder Böschung mit entsprechender Aushubmehring)
- Arbeitsschutz durch Bodenverunreinigungen notwendig
- Entsorgungskosten für Aushub
- Tiefe technisch begrenzt
- Nur im ungesättigten Bereich sinnvoll
- Gegenüber Bohrverfahren ausgeprägtere Oxidations- und Ausgasungseffekte

In der „ITVA-Arbeitshilfe“ und im „LfU-Bericht Boden“ wird der Mehraufwand für einen begehbaren und standsicheren Schurf, der eine qualitativ hochwertige Probenahme ermöglicht, etwas überbewertet. Gleiches gilt für die erforderlichen Arbeitsschutz- und Entsorgungsmaßnahmen.

Wird ein Schurf angelegt, der tiefer als 1,25 m ist, müssen aus Gründen der Standsicherheit, die Schurfwände bis zur Grubensohle in einem Winkel von 45 °abgeböschet werden<sup>13</sup>. Dies erhöht die Aushubkubatur und somit den Baggeraufwand und die gegebenenfalls zu entsorgende Aushubmasse.

In der Regel werden bei einer Probenahme mittels Schürfe mehrere Schürfe angelegt. Bei der Verwendung von einem großdimensionierten Bagger mit entsprechend großer Schaufel, werden auch große Schürfe mit Tiefen in der Größenordnung von 5 bis 6 m relativ schnell angelegt. Wird parallel zur Bodenansprache und zur Bodenprobenahme bereits der nächste Schurf angelegt, so ist der hierfür erforderliche Zeitaufwand nicht höher einzuschätzen, als der Zeitaufwand, der erforderlich ist, um die gleiche Anzahl an Rammkernbohrungen bis zu einer Tiefe von 5 bis 6 m abzuteufen.

Die erforderlichen Maßnahmen begrenzen sich häufig auf:

- Absperren und Kennzeichnung der Schürfe mittels Trassierband
- Verwendung von Einwegschutzanzug, Einwegüberschuhen und Einwegschutzhandschuhen mit Sammelbehälter für eine ordnungsgemäße Entsorgung der gebrauchten Schutzkleidung. Hierdurch ist kein zusätzlicher Aufwand für Kleider- und Schuhreinigung erforderlich und die anfallenden Kosten für die Einwegschutzkleidung und deren Entsorgung sind relativ moderat.
- Der Schurfbeprobung folgt in der Regel in absehbarer Zeit eine entsprechende Sanierungsmaßnahme. Hierdurch kann häufig mit den zuständigen Behörden eine sofortige Wiederverfüllung der Schürfe abgestimmt werden, so dass keine zusätzlichen Entsorgungskosten anfallen und keine zu sichernden offenen Schürfe zurückbleiben.

### **3.2.12 Empfehlungen für die Bewertung und Auswahl von Bohr- und Aufschlussverfahren zur Bodenprobennahme für die Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlasten**

Bis heute existiert keine eigenständige Norm, die Aufschluss- bzw. Bohrverfahren für die Entnahme von Bodenproben zur Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorten bzw. für die Durchführung chemischer Analysen beschreibt. Folglich wurde bisher auf die bestehende DIN 4021 zurückgegriffen, die Aufschlussverfahren zur Entnahme von Bodenproben für die Durchführung von bodenmechanischen Versuchen und Messungen an Böden nennt. Darüber hinaus definiert die DIN 4021 fünf Gütegrade für Bodenproben in Abhängigkeit der durchzuführenden bodenmechanischen Untersuchungen und gibt an, welche Güte der Probennahme mit den jeweiligen Bohrverfahren erzielt werden kann.

Da chemische Analysen und Baugrunduntersuchung unterschiedliche Anforderungen an die Qualität bzw. an die Güte der Bodenprobe stellen, ist die DIN 4021 nur beschränkt

für die Auswahl von Bohr- und Aufschlussverfahren geeignet, wenn es darum geht Bodenproben zur Durchführung chemischer Analysen zu entnehmen.

Mit der DIN ISO 10381-2 liegt ein Normenentwurf vor, der Anforderungen an die Probenahme von Böden hinsichtlich des Nährstoffgehaltes des Bodens und hinsichtlich einer möglichen Verunreinigung des Bodens mit Schadstoffen festlegt. Dieser Normenentwurf nimmt bezüglich der Probenqualität keinen Bezug auf die DIN 4021, sondern unterscheidet lediglich in ungestörte und gestörte Bodenproben ohne näher zu erläutern, welchen Anforderungen eine gestörte Bodenprobe zur Durchführung chemischer Analysen genügen muss.

Im Normenentwurf ist auch der Zusammenhang zwischen Aufschlussverfahren und möglicher Probenqualität nicht ausreichend ausgearbeitet. Des Weiteren sind, wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert, im Entwurf der DIN ISO 10381-2 einige Sachverhalte bei der Auswahl der Bohr- und Aufschlussverfahren nicht berücksichtigt bzw. nicht ganz richtig bewertet.

Das Bohr- bzw. Aufschlussverfahren bestimmt die mögliche Probenqualität. Daher ist es erforderlich, zunächst den zulässigen Störungsgrad bzw. die Qualität einer Bodenprobe zur Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorten zu definieren und anschließend in Bezug mit der Eignung der Bohr- und Aufschlussverfahren zu setzen, Bodenproben der definierten Qualität zu gewinnen.

Hierzu wurde ein neuer einfacher Ansatz gewählt, der nicht auf den fünf Güteklassen für Bodenproben der DIN 4021 basiert, sondern unter Berücksichtigung der altlastenspezifischen Anforderungen an eine Bodenprobe lediglich zwei Qualitätsstufen berücksichtigt:

**Qualitätsstufe 1:** ungestörte Bodenprobe zur Bestimmung bodenphysikalischer Parameter insbesondere zur Durchführung von Säulenversuchen

**Qualitätsstufe 2:** gestörte Bodenprobe mit unveränderter Schichtenfolge zur Durchführung chemischer Analysen

Anschließend wurden die betrachteten Bohr- und Aufschlussverfahren hinsichtlich ihrer Eignung zur Gewinnung von Bodenproben der zwei genannten Qualitätsstufen bewertet.

In der Praxis werden nicht alle Bohrverfahren gleichermaßen eingesetzt. Um eine bessere Übersichtlichkeit für den Anwender zu erzielen, wurden die Bohr- und Aufschlussverfahren ergänzend in zwei Kategorien unterteilt:

1. Standard- bzw. Routineverfahren
2. Spezialverfahren

Entsprechend dieser Systematik sind in den nachfolgenden Tabellen 2 und 3 die für die Entnahme von Bodenproben zur Bearbeitung von altlastenbezogenen Fragestellungen anzuwendenden Aufschluss- und Bohrverfahren erfasst. Die Tabellen sollen als Anleitung dienen und dem Anwender die Auswahl des geeigneten Aufschlussverfahrens unter Berücksichtigung der zu bearbeitenden Fragestellung erleichtern. Die in den Tabellen genannten Vor- und Nachteile sind auf den beschriebenen Einsatz bezogen.

**Tabelle 2: Übersicht über Standard-Aufschlussverfahren bei der Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorte (hierin bedeuten: D = Bohrdurchmesser, OU = orientierende Untersuchung, DU = Detailuntersuchung)**

Verfahren	Bohrdurchmesser [mm]	zulässiges Größtkorn	Qualitätsstufe	Einsatz	Vorteile	Nachteile
Handbohrung mit Bohrstock	30	D/5 fG	2	Voruntersuchung im oberflächennahen Bereich (Wirkungspfade Boden-Mensch, Bodennutzpflanze), bindige und lockere Böden	Schnell und kostengünstig	geringe Probenmenge, Größtkorn: fG
Kleinrammbohrung	50 – 80	D/5 mGr, mG	2	OU, Abgrenzung Bindige Böden, Lockergestein bis ca. 5-10 m Tiefe	rel. schnell u. kostengünstig, i.d.R. ausreichende Probenmenge rel. genaue Schichtabgrenzung möglich	Kernverlust in rolligen Böden Größtkorn: mGr, mG

**Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht über Standard-Aufschlussverfahren bei der Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorte (hierin bedeuten: D = Bohrdurchmesser, OU = orientierende Untersuchung, DU = Detailuntersuchung)**

Verfahren	Bohrdurchmesser [mm]	zulässiges Größtkorn	Qualitätsstufe	Einsatz	Vorteile	Nachteile
Rammkernbohrung mit Gestänge	80 - 120	D/5 MGr, mG, (gGr, gG)	2	OU, Abgrenzung, DU, Sanierung (2“-BL-Pegel) Bindige, lockere Böden bis ca. 15 m Tiefe, dicht gelagerte Böden bis ca. 8 m Tiefe	rel. schnell, kleineres mobiles Bohrgerät ausreichende Probenmenge	begrenzte Endteufe
Rammkernbohrung mit Pressluft, verrohrt	120 – 300	D/3 fX	2	OU, Abgrenzung, DU, Sanierung (5“-GWM), bis 50 m Tiefe	in nahezu allen Böden einsetzbar, Bohrkerne hoher Qualität, Einsatz auch im gesättigten Bereich	z.T. Erwärmung, Verluste flüchtiger Stoffe
begehbarer Schurf	beliebig	beliebig	1	Abgrenzung, DU, Sanierung im ungesättigten Bereich	ungestörte Probenahme, exakte Profilsprache, beliebige Probenmenge	nur im ungesättigten Bereich, Ausgasung leichtflüchtiger Stoffe

**Tabelle 3: Übersicht über Aufschlussverfahren für Spezialfragestellungen bei der Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlastenstandorte (hierin bedeuten: D = Bohrdurchmesser, OU = orientierende Untersuchung, DU = Detailuntersuchung)**

Verfahren	Bohrdurchmesser [mm]	zulässiges Größtkorn	Qualitätsstufe	Einsatz	Vorteile	Nachteile
Schlauchkernbohrung	80 - 200	D/3 GGr, gG - fX	2 (1)	DU, Abgrenzung, Sanierung, bindige und rollige Böden bis 60 m Tiefe, nahezu ungestörte Bodenprobe	exakte Profilaufnahme, im GW-Bereich einsetzbar keine Ausgasung, „Isolierung“ des Probenmaterials	Teuer, aufwendig, Sorption am Liner möglich
Greiferbohrung	400 – 2.500	D/2	2	DU, Sonderfragestellungen in lockeren, rolligen Böden	große Probenmenge	gestörte Bohrprofile, Vermischung von Probengut

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei der Einstufung der Probenqualität (Probengüte) die in der Regel zitierte Baugrundnorm DIN 4021 eine nur bedingt geeignete Grundlage darstellt. Hier ist eine neues Auswahlssystem auszuarbeiten, das auf die Untersuchung kontaminierter bzw. kontaminationsverdächtiger Standorte ausgerichtet ist. Ein relativ einfacher Ansatz, der die Grundlage für eine zuverlässige Auswahl des richtigen Bohr- bzw. Aufschlussverfahrens zur Gewährleistung einer qualitativ hochwertigen Probennahme schafft, wurde in der vorliegenden Arbeit vorgestellt.

Auch werden in den vorhandenen Regelwerken die Bohr- und Aufschlussverfahren sowie deren Einsatzmöglichkeiten unterschiedlich bewertet.

Es ist anzustreben, dass einheitliche Anforderungen formuliert werden, die alle relevanten Aspekte berücksichtigt. Die „LABO-Arbeitshilfe“ erfüllt diese Anforderungen hinsichtlich der Bohr- und Aufschlussverfahren bereits weitgehend, sollte jedoch in den erwähnten Punkten (u.a. Güte bzw. Qualität von Bodenproben, Rammkernsondierung) überarbeitet und ergänzt werden.

### **3.3 Entnahme von Bodenproben**

Durch eine nicht fachgerechte Probennahme kann der Aussagewert der Untersuchungsergebnisse erheblich eingeschränkt werden. Im Extremfall kann es zu unrichtigen Ergebnissen und somit zu einer falschen Bewertung von Untergrundverunreinigungen kommen. Nachfolgend werden drei bei der Entnahme von Bodenproben wichtige Punkte näher beleuchtet:

1. Die Mindestprobenmenge, die erforderlich ist, um eine repräsentative Bodenprobe zu entnehmen
2. Die Entnahme des Probenmaterials aus der Bohrung bzw. dem Bodenaufschluss
3. Lagerung und Transport bis zur Analyse der Bodenprobe

### 3.3.1 Probenmenge

Die erforderliche Mindestprobenmenge ergibt sich im wesentlichen aus den folgenden zwei Anforderungen:

1. Entnahme einer für die Fragestellung bzw. dem Untersuchungsbereich repräsentativen Bodenprobe
2. Erforderliche Probenmenge für die geplanten Analysen

Bei der Festlegung der Mindestprobenmenge wird auf die Vorgaben der DIN 18123<sup>15</sup> (in der BBodSchV, in<sup>6</sup> und in<sup>8</sup>), der LAGA-Richtlinie PN 2/78<sup>16</sup> (in<sup>8</sup>) oder dem Entwurf der LAGA-Richtlinie PN 98<sup>17</sup> (in<sup>5</sup>) zurückgegriffen. Die zitierten Werke geben die erforderliche Mindestprobenmenge in Abhängigkeit vom Größtkorndurchmesser bzw. von der Korngröße an. Während in der DIN 18123 und im Entwurf der LAGA-Richtlinie PN 98 eine entsprechende tabellarische Aufstellung enthalten ist, gibt die LAGA-Richtlinie PN 2/78 die erforderliche Mindestprobenmenge als lineare Funktion des Größtkorndurchmessers wie folgt an:

$$G = 0,06 \times d_{\max}$$

G: Mindestprobenmenge in kg

$d_{\max}$ : Durchmesser des Größtkorns in mm

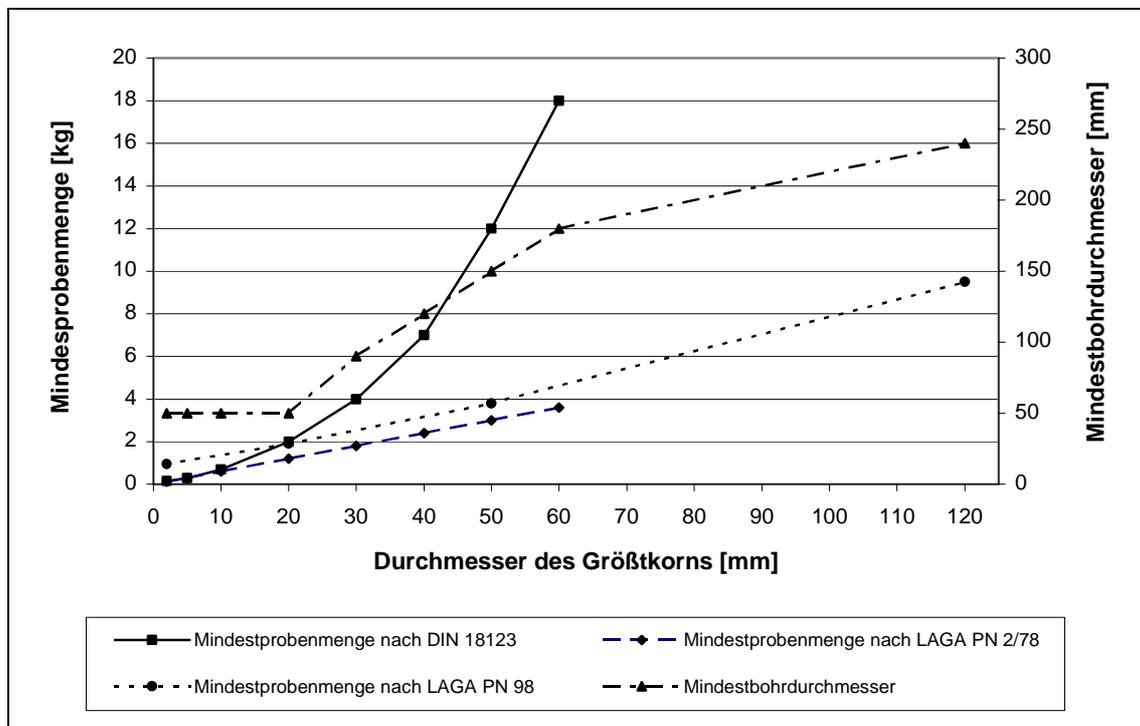
Der Durchmesser des Größtkorns bestimmt auch den zulässigen Mindestbohrdurchmesser und somit das anzuwendende Bohr- bzw. Aufschlussverfahren (siehe Kapitel 3.2.1). Somit besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Mindestprobenmenge, um eine repräsentative Bodenprobe zu entnehmen und dem Bohrverfahren, das hierfür erforderlich ist. In der Tabelle 4 und in der Abbildung 1 sind diese Zusammenhänge dargestellt.

**Tabelle 4: Erforderliche Mindestprobenmenge in Abhängigkeit von der Korngröße gemäß LAGA PN 98**

Korngröße [mm]	Mindestprobenvolumen nach LAGA PN 98 [Liter]	Mindestprobenmenge nach LAGA PN 98 <sup>(1)</sup> [g]	Mindestbohr- durchmesser [mm]
< 2	0,5	950	50 <sup>(2)</sup>
2 bis 20	1	1.900	50 <sup>(2)</sup>
20 bis 50	2	3.800	150
50 bis 120	5	9.500	240
> 120	Stück = Einzelprobe		> 240

- <sup>(1)</sup> Die LAGA-Richtlinie PN 98 gibt Mindestvolumina an. Um diese Werte mit den Angaben der DIN 18123 und der LAGA PN 2/78 besser vergleichen zu können, wurden die Volumina in Massen unter Verwendung einer mittleren Bodendichte von 1,9 kg/l umgerechnet.
- <sup>(2)</sup> Ein Bohrdurchmesser kleiner als 50 mm führt in der Regel zu Qualitätseinbußen bei der Probennahme und sollte daher nicht gewählt werden (siehe hierzu Kap. 3.2.1)

**Abbildung 1: Erforderliche Mindestprobenmenge in Abhängigkeit vom Größtkorn-  
durchmesser gemäß DIN 1812, LAGA PN 2/78 und LAGA PN 98**



Während bei der DIN 18123 die Abhängigkeit der Mindestprobenmenge vom Bohrdurchmesser augenscheinlich einer Exponentialfunktion folgt, besteht bei den LAGA-Richtlinien PN 2/78 und P 98 ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Bohrdurchmesser und der Mindestprobenmenge. Allerdings verlangt die LAGA PN 98 im Vergleich zur LAGA PN 2/78 unabhängig vom Bohrdurchmesser stets ca. 700 bis 800 g mehr Probenmenge als die LAGA PN 2/78.

Durch die unterschiedlichen Funktionalitäten fordert die LAGA-Richtlinie PN 98 für Durchmesser < 10 mm eine deutlich größere Probenmenge als die DIN 18123 und die LAGA-Richtlinie PN 2/78. Ab Größtkorndurchmesser von ca. 10 mm bzw. von ca. 20 mm gibt die DIN 18123 gegenüber der LAGA-Richtlinie PN 2/78 bzw. der LAGA-Richtlinie PN 98 zunehmend größere Mindestprobenmengen an.

Tatsächlich ist der in Abbildung 1 dargestellte Zusammenhang der DIN 18123 zielgerichtet auf die Ermittlung der Korngrößenverteilung durch Siebung anzuwenden und hat keinen Bezug auf die Entnahme einer repräsentativen Bodenprobe zur Durchführung chemischer Analysen. Es wird daher empfohlen, bei der Festlegung der Mindestprobenmenge in Abhängigkeit vom Größtkorn nicht mehr auf die DIN 18123 zurückzugreifen.

Die LAGA-Richtlinien nehmen konkret Bezug auf eine Probennahme zur Überprüfung des Kontaminationszustandes, berücksichtigen allerdings nicht, dass Schadstoffe in Böden unterschiedlichen Verteilungsmustern unterliegen, die eine differenziertere Auseinandersetzung mit der Frage nach der erforderlichen Mindestprobenmenge zum Erhalt einer repräsentativen Bodenprobe erforderlichen machen. Grundsätzlich können Schadstoffe in Böden zwei Verteilungsmuster aufweisen <sup>18</sup>:

1. Eine oberflächenproportionale Schadstoffbindung, bei der die Schadstoffe als Film auf der Oberfläche der Bodenpartikel haften (z.B. Mineralölverunreinigungen)
2. Eine volumenproportionale Schadstoffbindung, bei der die Schadstoffe in den Bodenpartikeln bzw. in den im Boden vorhandenen Materialpartikeln enthalten sind (z.B. PAK-haltige Schlacken bzw. Aschen, LHKW-belasteter Beton)

Im Fall einer oberflächenproportionalen Schadstoffbindung hängt die erforderliche Mindestprobenmenge von der Korngrößenverteilung ab. Daher liefern die LAGA-Richtlinien ausreichend zuverlässige Angaben hinsichtlich der erforderlichen Mindestprobenmengen für eine repräsentative Probennahme.

Für eine volumenproportionale Schadstoffbindung wurden idealisierte stochastische Modelle entwickelt, die darauf hinweisen, dass in diesem Fall die erforderliche Mindestprobenmenge von der Korngröße der schadstoffbeinhaltenden Partikel abhängt. Hieraus läßt sich ableiten, dass für eine repräsentative Probennahme eine bis um den Faktor 10 größere Probenmenge notwendig sein könnte<sup>18</sup>. Dieser Sachverhalt bedarf dringend der Klärung, da ansonsten bei der Anwendung der LAGA-Vorgaben eine repräsentative Bodenprobennahme nicht gewährleistet ist. Sollten die Modellbetrachtungen bestätigt werden, bestünde aufgrund der großen Probenmenge ein ernstes Optimierungsproblem zwischen der Repräsentativität einer Bodenprobe und der praktischen Durchführbarkeit der Bodenprobennahme.

Die Probenmenge, die zur Durchführung der chemischen Analysen benötigt wird, hängt stark vom geforderten Analysenumfang ab. In der Regel ist eine Probenmenge von 0,5 bis 1 kg ausreichend, um die wichtigsten schwerflüchtigen Schadstoffparameter (PAK, MKW, Schwermetalle, Kampf- und Sprengstoffe, PCP, PCB) sowohl im Feststoff als auch im Eluat zu analysieren. Für die Bodenuntersuchung auf leichtflüchtige Schadstoffe (BTEX, LHKW) werden in der Regel gesondert Proben in geringen Mengen (maximal ca. 20 mg) entnommen (siehe hierzu Kapitel 3.3.2).

### **3.3.2 Durchführung der Probennahme (Probengewinnung)**

In der nachfolgende Tabelle 6 sind die zu beachtenden Aspekte bei der Durchführung der Probennahme dargestellt, und die von den relevanten Normen hierzu aufgeführten Angaben und Aussagen:

**Tabelle 5: Zusammenstellung der Angaben zur Durchführung der Probennahme in ausgewählten Normen und Richtlinien**

	DIN 10381 <sup>3</sup>	LABO-Arbeitshilfe <sup>5</sup>	BAM-OFD <sup>6</sup>	LfU <sup>8</sup>	HH <sup>10</sup>
<b>Durchführung der Probennahme allgemein</b>	Probe darf nicht durch verwendetes Probennahmesystem und Werkstoffe kontaminiert werden, hierzu darf Probe die Probennahmegerätschaften nicht berühren Probengefäße so voll wie möglich machen	verschleppungsfreies vorgehen: Nachfall u. Material an Schuppenwandung werfen Kontaminationsquellen aus Umgebung sind fernzuhalten (z.B. Aggregatstandort)	Erwähnung, dass während Probenahme keine Veränderung der Schadstoffkonzentration erfolgen darf, jedoch keine konkreten Maßnahmen genannt	Kontaminationsquellen aus Umgebung sind fernzuhalten (z.B. Aggregatstandort)	Äußere Bodenschicht senkrecht zur Schappe abkratzen, Material an Schuppenwandung werfen, Glas zu 4/5 füllen
<b>Beprobungsabschnitt</b>	k.A.	k.A.	Gesamte pedologische und lithologische Einheit bis max. 1 m Tiefe	Schichtenspezifisch alle 0,5 bis 1 m	Schicht mit optisch erkennbaren einheitlichen Eigenschaften, bis max. 0,5 m Tiefe zu beproben
<b>Material der Gerätschaften</b>	Nichtrostender Stahl	keine Schadstoffabgabe, sonst k.A.	Edelstahl, nicht lackiert	Je nach Untersuchungsziel Stahl oder Kunststoff	Unlackiert, jedoch keine Materialangabe
<b>Reinigungsschritte</b>	Zwischen jeder Probennahme sollten alle Geräte gründlich gereinigt werden, keine Angabe über Durchführung und zu verwendenden von Reinigungsmittel	Nach jeder Probennahme, bei Anorganika: Wasser, bei Organika: org. Lösungsmittel, z.B. Alkohol	Wie LABO	Wie LABO, Organika: zusätzlich Bohrgestänge abflämmen	Nach jeder Probennahme, leichte Verunreinigungen mit Zellstoff abwischen, hartnäckige Verunreinigungen mit Aceton, mit Wasser nachspülen
<b>Abtrennung Fein-/Grobkorn (BBodSchV-Vorgabe)</b>	k.A.	k.A.	ausführlich beschrieben, sowohl die Trennung im Gelände als auch die Trennung im Labor sind dargestellt	k.A.	k.A.
<b>Probenverjüngung</b>	k.A.	„fraktioniertes Schaufeln, Vierteln und Teilen	Riffelteiler, Mischkreuz oder Vierteln	Mischkreuz, Vierteln	k.A.

**Fortsetzung Tabelle 5: Zusammenstellung der Angaben zur Durchführung der Probenahme in ausgewählten Normen und Richtlinien**

	<b>DIN 10381</b> <sup>3</sup>	<b>LABO-Arbeitshilfe</b> <sup>5</sup>	<b>BAM-OFD</b> <sup>6</sup>	<b>LfU</b> <sup>8</sup>	<b>HH</b> <sup>10</sup>
<b>Probengefäße, Probentransport, Probenlagerung</b>	An Gefäßwänden dürfen keine Schadstoffe adsorbieren	Eigenes, sehr ausführliches vollständiges Kapitel mit konkreter Nennung von Gefäßmaterialien, die für verschiedene Schadstoffe geeignet sind	Eigenes, ausführliches Kapitel	Eigenes, sehr ausführliches vollständiges Kapitel mit konkreter Nennung von Gefäßmaterialien, die für verschiedene Schadstoffe geeignet sind	Nur für leichtflüchtige Verbindungen abgehandelt
<b>Dokumentation der Probennahme</b>	k.A.	vollständige Liste der zu dokumentierenden Punkte enthalten, ausführlich beschrieben	k.A.	vollständige Liste der zu dokumentierenden Punkte enthalten, ausführlich beschrieben	k.A.
<b>Leichtflüchtige Schadstoffe</b>	Headspace-Verfahren mit Überschichtung kurz in Kapitel Probenbehälter angesprochen	Eigener Unterpunkt, nicht sehr detailliert, aber alle wesentlichen Punkte knapp angesprochen	Eigenes Kapitel, sehr ausführlich	Eigenes Kapitel, sehr ausführlich	Eigenes Kapitel, sehr ausführlich
<b>Schurfbeprobung</b>	Probennahme aus Baggerschaufel wird empfohlen	Nur unzureichend beschrieben: Säuberung der Schürfwände und Beprobung von unten nach oben nicht erwähnt	Wichtigste Punkte enthalten, v.a. Säuberung der Schürfwände und Beprobung von unten nach oben	Wichtigste Punkte enthalten, v.a. Säuberung der Schürfwände und Beprobung von unten nach oben	k.A.

Aus Tabelle 6 wird deutlich, dass die verschiedenen Werke teilweise unterschiedliche Angaben zur Vorgehensweise bei der Durchführung der Probennahme beinhalten und sich zum Teil in Ihrem Detaillierungsgrad voneinander unterscheiden. Hier sollte eine Vereinheitlichung und ein Abgleich erfolgen, da die LABO-Arbeitshilfe nicht alle relevanten Punkte berücksichtigt und einige wichtige Dinge nicht ausführlich genug behandelt. Im nachfolgenden werden die wichtigsten Aspekte näher beleuchtet. Die Probenahme zur Untersuchung auf leichtflüchtige Substanzen und die Schurfbeprobung werden in den folgenden Kapiteln 3.3.3 und 3.3.4 gesondert diskutiert.

### **Durchführung der Probennahme allgemein**

Grundsätzlich wird in allen Werken die Kontaminationsfreiheit und die Vermeidung von Verschleppungen angesprochen. Folgende Aspekte werden gar nicht oder nur untergeordnet erwähnt und sollten mit aufgenommen werden:

- Ist der Untergrund kontaminationsverdächtig, so ist ein direkter Kontakt der Gerätschaften mit dem Untergrund zu vermeiden (z.B. Unterlegen einer Plane).
- Nach dem Ziehen der Schappe ist mit einem geeigneten Werkzeug (z.B. Stahlspachtel) eine dünne (etwa 0,5 cm) Schicht des Bohrgutes in der Schappe **quer** zum Schappenschlitz abzutragen und zu verwerfen. Dieser Arbeitsschritt wird nur im „HH-Merkblatt“ aufgeführt.
- In allen Werken fehlt ein Hinweis auf die Probenhomogenisierung bevor das Probenglas gefüllt wird.

### **Beprobungsabschnitt**

Bezüglich der Benennung und Festlegung des zu beprobenden Tiefenabschnittes werden teilweise unterschiedliche Aussagen gemacht und keine einheitlichen Begriffe verwendet. Hierzu werden folgende Vorschläge zur Vereinheitlichung vorgebracht:

*Horizont: Durch bodenbildende Prozesse (v.a. Verwitterung, und Mineralbildung, Zersetzung und Humifizierung sowie Gefügebildung) entstandener Tiefenabschnitt, der sich aufgrund seiner pedogenetischen Merkmale von anderen Tiefenabschnitten unterscheidet<sup>19</sup>.*

*Bodenschicht: Ein für die Zielsetzung der Probennahme einheitlicher Tiefenabschnitt. Dieser kann auch aus mehreren Horizonten bestehen.*

*Einzelprobe: Bodenmaterial aus einer Bohrung bzw. einem Bodenaufschluss, welches eine einzelne Bodenschicht oder einen Teil davon repräsentiert.*

Horizontale Mischprobe: Bodenmaterial einer Bodenschicht, das aus mehreren Bohrungen bzw. Bodenaufschlüssen entnommen wurde.

Vertikale Mischprobe: Bodenmaterial unterschiedlicher Bodenschichten, das aus mehreren Bohrungen bzw. Bodenaufschlüssen entnommen wurde.

### **Abtrennung Fein-/Grobkorn**

In der BBodSchV ist festgelegt, dass Grobmaterialien und Fremdmaterialien, die möglicherweise Schadstoffe enthalten oder denen Schadstoffe anhaften können, aus der gesamten Probenmenge zu entnehmen sind und gesondert zu erfassen sind. Hierbei besteht die Möglichkeit, die Trennung von Fein- und Grobkorn im Gelände oder im Labor durchzuführen. Lediglich in der „BAM-OFD-Anforderung“ wird die mögliche Trennung sowohl im Gelände als auch im Labor genannt. Es ist davon auszugehen, dass die anderen Normen die Trennung des Fein- vom Grobkorn im Labor vorsehen. Diese Vorgehensweise ist aus Sicht der Autoren zu befürworten, da der Separationsschritt im Labor praktikabler ist.

### **Probengefäße, Probenlagerung, -transport und Dokumentation der Probennahme**

Bezüglich der Auswahl des Materials der Probengefäße und hinsichtlich der Anforderungen an die Probenlagerung und den Probentransport, ist in der „LABO-Arbeitshilfe“ und im „LfU-Bericht Boden“ ein eigenständiges, sehr ausführliches Kapitel enthalten, dem nichts hinzuzufügen ist.

Gleiches gilt für die Ausführungen bezüglich der Dokumentation der Probennahme.

### **3.3.3 Probengewinnung bei leichtflüchtigen Schadstoffen**

Die Entnahme von repräsentativen Bodenproben zur Untersuchung auf leichtflüchtige Substanzen (v.a. BTEX und LHKW) stellt erhöhte Anforderungen an die Probennahme. Zwischen Bodenaufschluss und Probennahme können die leichtflüchtigen Substanzen ausgasen, wodurch es zu Minderbefunden kommen kann. In den betrachteten Regel-

werken wird vorwiegend der Boden ohne Homogenisierung unmittelbar nach dem Ziehen der Bohrschuppe in ein Headspace-Glas überführt, mit einem definierten Volumen einer Flüssigkeit überschichtet und sofort mit einem PTFE-beschichteten Septum gasdicht verschlossen. Alternativ kann die Flüssigkeit vorgelegt werden, bevor der Boden in das Headspac-Glas gefüllt wird. Wird der Boden mit Wasser überschichtet, wird im Labor das Headspace-Glas im Autosampler temperiert (80 °C) und die leichtflüchtigen Schadstoffe letztendlich mittels GC aus der Gasphase des Headspace-Glases bestimmt. Wird der Boden mit einem organischen Lösungsmittel (z.B. Methanol) überschichtet, wird von der Lösungsmittelphase ein Aliquot in ein mit Wasser gefülltes Headspace-Glas überführt und die Analyse wie vorangegangen beschrieben nach einer Temperierungsphase mittels GC analysiert.

Nur der „LfU-Bericht Boden“ weicht von dieser Methode ab. In diesem wird die Probenstabilisierung im Gelände durch Überführung der Bodenprobe in einen Weithals-Erlenmeyer-Kolben mit Glasschliff beschrieben, in welchen bereits im Labor eine definierte Menge Ethylenglykolmonomethyläther vorgelegt wurde. Im Labor werden die Schadstoffe durch Schütteln quantitativ in die Lösungsmittelphase überführt. Von der Lösungsmittelphase wird ein Aliquot in ein mit Wasser gefülltes Headspace-Glas überführt, und wie bei der „reinen“ Headspace-Methode beschrieben analysiert. Da das letztgenannte Verfahren im Vergleich mit der „reinen“ Headspace-Methode wesentlich unpraktikabler ist, wird diese Methode nicht empfohlen

Bei der Headspace-Methode werden unterschiedliche Auflagen und Empfehlungen bezüglich der geeigneten Flüssigkeit gemacht, mit der die Probe im Gelände überschichtet werden muss. Die „BAM-OFD-Anforderung“ und die DIN 10381 empfehlen Methanol. Im „HH-Merkblatt Nr. 6“ wird hingegen Fachinger Wasser oder eine spezielle Standardlösung H3 vorgeschrieben. Die „LABO-Richtlinie“ verweist lediglich auf ein geeignetes Lösungsmittel.

Methanol ist ein geeignetes Lösungsmittel, aber aufgrund seiner giftigen Eigenschaften aus Sicht des Arbeitsschutzes eher bedenklich.

Fachinger Wasser ist gesundheitlich unbedenklich. Im Gegensatz zu einem organischen Lösungsmittel wie z.B. Methanol besteht keine Gefahr, dass es im Gelände zu einer

Verunreinigung mit organischen gasförmigen Schadstoffen und somit zu erhöhten Blindwerten kommt. Zwar treibt Fachinger Wasser im Vergleich zu destilliertem Wasser aufgrund seines Salzgehaltes die Schadstoffe besser aus der Bodenmatrix, erreicht vermutlich jedoch nicht das Extraktionsvermögen eines organischen Lösungsmittels, was zu Unterbefunden führen kann.

Um die erforderliche Ergebnisqualität sicherzustellen und um die Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten, ist es erforderlich, einheitliche Standards bei der Durchführung der Headspace-Methode festzulegen. Es wird angeraten, über vergleichende Untersuchungen das Lösungsmittel der Wahl zu ermitteln und festzuschreiben.

### **3.3.4 Probengewinnung aus Schürfen**

Die ordnungsgemäße Durchführung einer Probennahme in einem Schurf wird nur zufriedenstellend in der „BAM-OFD-Anforderung“ und im „LfU-Bericht Boden“ beschrieben. Während die „LABO-Arbeitshilfe“ die Schurfbeprobung nur oberflächlich abhandelt wird diese im „HH-Merkblatt Nr. 6“ nicht erwähnt. Im Entwurf der DIN 10381 wird fachlich nicht ganz korrekt, die Probengewinnung aus der Baggerschaufel als „einwandfrei“ bewertet, ohne z.B. die mangelnde Horizontierung dieses Verfahrens zu berücksichtigen. In Anbetracht der Leistungsfähigkeit einer ordnungsgemäßen und sorgfältigen Schurfbeprobung, ist es etwas unbefriedigend, dass die Schurfbeprobung teilweise ungewissenhaft behandelt oder gar übergangen wird.

### **3.3.5 Zusammenfassung und Empfehlungen**

Derzeit greift die BBodSchV zur Festlegung der Vorgehensweise bei der Entnahme von Bodenproben zur Untersuchung von Verdachtsflächen und von Altstandorten auf den Entwurf der DIN ISO 10381 sowie auf die DIN 4021 und die DIN 18123 zurück. Die beiden letztgenannten Normen beziehen sich eindeutig auf die Bodenprobennahme zur Durchführung von Baugrunduntersuchungen. Im wesentlichen trifft dies auch für die

betrachteten länderübergreifenden und länderspezifischen Regelwerke, die Anforderungen an die Bodenprobennahme im Altlastenbereich formulieren zu.

Die vorliegende vergleichende Betrachtung aktueller Regelwerke zur Entnahme von Bodenproben hat deutlich aufgezeigt, dass die aktuelle Praxis der Anwendung von Baugrundnormen auf Bodenuntersuchungen hinsichtlich möglicher Kontaminationen nur mit Einschränkungen den formulierten Qualitätsansprüchen gerecht wird.

Es sind Regelwerke erforderlich, die sich an den spezifischen Erfordernissen der Entnahme von Bodenproben zur Untersuchung von Verdachtsflächen und Altstandorten orientieren. Diesen Ansatz verfolgt die Normenreihe DIN ISO 10381, deren Teile 1, 2 und 4 sich noch im Entwurfsstadium befinden.

Die Betrachtung des Entwurfes der DIN 10381-2 ergab einige Mängel dieser Norm. Es fehlt eine klare Gliederung in die einzelnen Kernelemente (u.a. Bohrverfahren, Probenentnahme), wie dies in den anderen der hier diskutierten Empfehlungen (z.B. „LABO-Arbeitshilfe, „LfU-Bericht Boden) der Fall ist. So finden sich grundlegende Angaben zur Durchführung der Probennahme auf leichtflüchtige Schadstoffe mittels der Headspace-Technik im Kapitel „Probenbehälter“. Teilweise werden essentielle Angaben zur Bodenprobennahme bei der Beschreibung der Bohrverfahren und nicht im entsprechenden Kapitel über die Probengewinnung gemacht.

Auch sind einige fachliche Ausführungen nicht ganz korrekt. Beispielhaft seien an dieser Stelle die Darstellung der Wasserprobennahme aus einem Schurf und die Ausführung, dass eine repräsentative Entnahme von Grundwasser der Installation eines „Rohres“ bedarf, genannt.

Ein Vorgabedokument sollte folgende Gesichtspunkte bezogen auf die Vorgehensweise zur Entnahme von Bodenproben zur Untersuchung von Verdachtsflächen und Altstandorten beinhalten:

1. Festlegungen der erforderlichen Probenqualitäten und der Mindestprobenmengen
2. Nennung der geeigneten Aufschluss- und Bohrverfahren zur Gewinnung von Bodenproben, welche die unter 1. genannten Forderungen erfüllen
3. Vollständige Beschreibung der Gewinnung von Bodenproben für Bohraufschlüsse
4. Vollständige Beschreibung der Gewinnung von Bodenproben für Schürfe
5. Anforderungen an den Probentransport und die Probenlagerung

Zu den ersten beiden Punkten wurden in der vorliegenden Arbeit einfache und praxisorientierte Empfehlungen ausgearbeitet. Zu den Punkten drei und vier existieren verschiedene Werke, welche den eigentlichen Entnahmeprozess in unterschiedlicher Ausführlichkeit und Vollständigkeit abhandeln. Es wird empfohlen die „LABO-Arbeitshilfe“ als Grundlage auszuwählen und in den unvollständigen Punkten zu ergänzen. Dies ist im wesentlichen die Beschreibung der Bodenprobennahme aus Schürfen und zur Untersuchung auf leichtflüchtige Schadstoffe.

Bezüglich der Bodenprobennahme bei leichtflüchtigen Schadstoffen muss jedoch vorher wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, die Vorgehensweise hinsichtlich der Wahl des Lösungsmittels überprüft und vereinheitlicht werden.

Betreffend den Anforderungen an den Probentransport und die Probenlagerung sollte die „LABO-Arbeitshilfe“ Anwendung finden.

Abschließend ist festzustellen, dass die Bedeutung des Begriffes „Probennahmeverfahren“ nicht immer einheitlich verwendet wird und teilweise Unklarheiten bestehen, ob hierunter nur das Aufschlussverfahren, nur die eigentliche Entnahme des Bodens oder gar alle Tätigkeiten von der Erarbeitung der Untersuchungsstrategie bis hin zur Probeneinlagerung verstanden wird.

Aufgrund der Abhängigkeit zwischen der Probenqualität und dem Bohrverfahren, wird vorgeschlagen, unter dem Begriff Probennahmeverfahren,

- das Bohr- bzw. Aufschlussverfahren und
- die Gewinnung der Bodenprobe inkl. Probentransport

zusammenzufassen.

### **3.4 Entnahme von Bodenluftproben**

#### **3.4.1 Einleitung**

Die Entnahme von Bodenluftproben gliedert sich im wesentlichen in zwei Tätigkeitsabschnitte:

1. Einrichtung des Bodenluftentnahmesystems
2. Entnahme der Bodenluftprobe

Die Bodenluftentnahmesysteme werden unterteilt in instationäre und stationäre Messstellen. Anwendung finden vor allem folgende drei Bodenluftentnahmesysteme:

- Verdrängersonde (instationäre Messstelle)
- Bohrlochsonde (instationäre Messstelle)
- Gasmesspegel (stationäre Messstelle)

Da stationäre Messstellen bei der Untersuchung von Altlastenstandorten bzw. Verdachtsflächen in der Regel nicht zur Anwendung kommen, sondern vorwiegend bei Sanierungs- und Überwachungsmaßnahmen eingesetzt werden, werden diese nicht weiter betrachtet.

Bei der Verdrängersonde wird eine Rammsonde in den Boden eingeschlagen. Hierbei wird der Boden durch das Einschlagen der Sonde verdrängt. Da der umgebende Boden

direkt an der Rammsonde anliegt, ist eine Abdichtung gegenüber dem umgebenden Boden zur Vermeidung des Eintrags von Atmosphärenluft hinfällig. In die Rammsonde wird eine Entnahmesonde eingeführt, über welche die Bodenluft angesaugt wird.

Bei der Bohrlochsonde wird die Entnahmesonde in ein vorher abgeteufes Bohrloch eingeführt. Der Durchmesser der Entnahmesonde kann sowohl gleichgroß bzw. größer als auch kleiner als der Bohrlochdurchmesser sein. Im letzteren Fall wird die Entnahmesonde gegen die Bohrlochwand abgedichtet, um zu verhindern, dass Atmosphärenluft in das Bohrloch nachströmt.

Zur Entnahme von Bodenluftproben existieren zwei Verfahren:

1. Probennahme **mit** Anreicherung
2. Probennahme **ohne** Anreicherung (Direktmessung)

Bei der Probennahme mit Anreicherung wird die Bodenluft über Adsorberröhrchen gesaugt, die Bodenluftkomponenten anreichern. Die Schadstoffe werden gaschromatographisch nach Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel oder nach Thermodesorption vom Adsorbens bestimmt. In Abhängigkeit von den zu bestimmenden Schadstoffen und/oder den Anforderungen an das Messergebnis werden als Adsorbens vorwiegend Aktivkohle und XAD-Harz eingesetzt.

Bei der Probennahme ohne Anreicherung wird in der Regel die Bodenluft in einem Gassammelgefäß aufgefangen, aus dem die gaschromatographische Bestimmung erfolgt. Als Gassammelgefäße werden vorwiegend verwendet:

- Headspace-Gläschen
- Abschmelzbare Glasröhrchen (Pasteurpipetten)
- Gasbeutel
- Gasmäuse

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit die angesaugte Bodenluft direkt einem Gaschromatographen vor Ort zuzuführen.

Die Durchführung, der Einsatzbereich und die einzuhaltenden Qualitätsanforderungen werden beschrieben in:

- VDI-Richtlinie 3865, Blatt 2, Januar 1998, Messen organischer Bodenverunreinigungen – Techniken für die aktive Entnahme von Bodenluftproben <sup>4</sup> (nachfolgend „VDI-Richtlinie“ genannt)
- „Anforderungen an Probenahme, Probenvorbehandlung und chemische Untersuchungsmethoden auf Bundesliegenschaften“ (aktualisierte Fassung: Februar 2001) auf Grundlage der Verwaltungsvereinbarung zwischen der Oberfinanzdirektion (OFD) Hannover und der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) vom 05.09.1995 <sup>6</sup> (nachfolgend „BAM-OFD-Anforderung“ genannt)

Zusätzlich werden in verschiedenen länderübergreifenden und länderspezifischen Veröffentlichungen Handlungsanweisungen zur Durchführung von Bodenluftprobennahmen gegeben <sup>5, 11, 12</sup>, die alle Bezug auf die „VDI-Richtlinie“ nehmen.

In allen genannten Vorgabedokumenten werden Bodenluftuntersuchungen nur orientierenden Charakter zugesprochen, da die absoluten, wahren Konzentrationen der Schadstoffe im Boden nicht quantitativ bestimmt werden können und somit für eine Beurteilung eines Altlastenstandortes bzw. einer Verdachtsfläche allein nicht ausreichen.

Im Anhang 1 der BBodSchV ist festgelegt, dass für die Entnahme von Bodenluftproben die „VDI-Richtlinie“ maßgebend ist.

### 3.4.2 Probennahme von Bodenluft mit Anreicherung

In der „VDI-Richtlinie“ werden drei Varianten der Bodenluftprobennahme mit Anreicherung sehr ausführlich beschrieben:

1. Adsorption auf Aktivkohle punktuell/horizontiert, wobei der Durchmesser der Entnahmesonde gleich oder größer dem Bohrl Lochdurchmesser ist. Die Bodenluftentnahme erfolgt am Bohrl ochtiefsten. Das Sorptionsröhrchen kann sowohl am Kopf (Variante 1a) als auch an der Spitze (Variante 1b) der Messsonde eingesetzt werden
2. Adsorption auf Aktivkohle integrierend über die Bohrl ochlänge, wobei der Durchmesser der Entnahmesonde kleiner als der Bohrl ochdurchmesser ist. Die Bodenluftentnahme erfolgt am Bohrl ochtiefsten.
3. Adsorption auf XAD-4-Harz diffus über die Bohrl ochlänge, wobei der Durchmesser der Entnahmesonde gleich oder größer dem Bohrl ochdurchmesser ist. Die Bodenluftansaugung erfolgt in einer Tiefe von mindestens einem Meter bei einem Mindestabstand zur Bohrl ochsohle von 0,5 m.

Die anderen genannte Regelwerke bzw. Handlungsempfehlungen nehmen Bezug auf die „VDI-Richtlinie“ und beschreiben selbst nur übergeordnet die Durchführung der Bodenluftprobennahme.

Eine Sonderrolle nimmt die Handlungsempfehlung der LfU Baden Württemberg ein <sup>11</sup> (nachfolgend „Handlungsempfehlung LfU“ genannt). Hierin wird lediglich die Entnahme der Bodenluftprobe am Bohrl ochtiefsten mittels Aktivkohle-Sorptionsröhrchen beschrieben, wobei das Sorptionsröhrchen in der Spitze der Entnahmesonde eingesetzt wird. Diese Vorgehensweise entspricht der Variante 1b der „VDI-Richtlinie“.

Hinsichtlich der Bestimmungsgrenzen werden in <sup>4,5,12</sup> keine konkreten Angaben gemacht. In der „BAM-OFD-Anforderung“ wird angegeben, dass mittels der Anreicherungsmethode Bestimmungsgrenzen  $< 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  möglich sind. Die „Handlungsempfehlung LfU“ gibt Bestimmungsgrenzen von 3 bis  $1.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  an, ohne dass die Werte der

Entnahme mit bzw. ohne Anreicherung zugeordnet werden. Es kann angenommen werden, dass der kleinere Wert für die Anreicherungsverfahren und der höhere Wertebereich für die Entnahme ohne Anreicherung angesetzt wurde.

Auffällig ist, dass alle zitierten Regelwerke keine Angaben machen, welches Adsorbentmaterial (Aktivkohle, XAD-Harz, Tenax) für welche Schadstoffkomponenten (z.B. BTEX, LHKW) geeignet ist. Hier wird lediglich auf die Herstellerangaben verwiesen.

### **3.4.3 Probennahme von Bodenluft ohne Anreicherung**

In der „VDI-Richtlinie“ werden zwei Varianten für die Entnahme von Bodenluftproben ohne Anreicherung sehr detailliert beschrieben:

1. Kleinmengenentnahme durch eine Glasspritze, die sich in der Spitze der Messsonde befindet. Die Entnahme erfolgt am Bohrlochtieftsten. Die angesaugte Bodenluft wird in Gassammelgefäße überführt, aus denen die Bodenluft gaschromatographisch analysiert wird (Variante 4 der „VDI-Richtlinie“).
2. Die Bodenluft wird über eine Messsonde, die in einem Bohrloch eingeführt wurde angesaugt, mittels einer Glasspritze entnommen und in ein Gassammelgefäß überführt. Aus dem Gassammelgefäß erfolgt die gaschromatographische Bestimmung der Bodenluftschadstoffe. Die Probennahme kann sowohl teufenorientiert, als auch integrierend über die Bohrlochlänge erfolgen (Variante 5 der „VDI-Richtlinie“).

Sowohl <sup>6</sup> als auch <sup>12</sup> verweisen auf die „VDI-Richtlinie“ und beschreiben nur kurz die Durchführung der Probennahme. Gleiches gilt für die „LABO-Arbeitshilfe“ <sup>5</sup>. In dieser wird jedoch auch die Verwendung von Einwegspritzen in Betracht gezogen.

Die „Handlungsempfehlung LfU“ beschränkt sich auf die Überführung der Bodenluft in Glasampullen. Dies entspricht einer der möglichen Durchführungsarten der Variante 4 der „VDI-Richtlinie“.

Die „BAM-OFD-Anforderung“ lässt nur die Variante 5 der „VDI-Richtlinie“ in der teufenorientierten Form zu. Eine integrierende Entnahme von Bodenluftproben über die Bohrlochlänge wird abgelehnt unter dem Hinweis, dass deren Ergebnisse nicht interpretierbar sind. Außerdem werden gegenüber der VDI-Richtlinie 3865, Blatt 2 und den anderen Vorgabedokumenten zusätzliche Anforderungen an die Bodenluftprobennahme mittels Headspace-Gläschen formuliert:

- Es dürfen nur evakuierte Headspace-Gläschen verwendet werden
- Zum Befüllen der evakuierten Headspace-Gläschen muss die Bodenluft aus der Spritze durch den Unterdruck selbsttätig angesaugt werden
- Es darf kein Überdruck im Headspace-Gläschen eingestellt werden

#### **3.4.4 Diskussion und Empfehlungen**

Der Einsatzbereich, die Vor- und Nachteile der verschiedenen Verfahren zur Entnahme von Bodenluftproben sowie die durchzuführenden Qualitätssicherungsmaßnahmen werden in den einzelnen Regelwerken und Empfehlungen ausführlich formuliert. Daher werden nachfolgend nur die gemäß Meinung der Autoren widersprüchlichen und aus Gründen der Qualitätssicherung und der Praktikabilität verbesserungswürdigen Aspekte erörtert.

Der Boden als Drei-Phasen-Kompartiment (Boden-Bodenwasser-Bodenluft) befindet sich in einem empfindlichen, zeitlich und räumlich variablen Gleichgewichtszustand, der durch jede Art der Bodenluftprobennahme mehr oder weniger gestört wird. Eine fehlerfreie und reproduzierbare Bodenluftprobennahme ist somit grundsätzlich in Frage gestellt. Daher handelt es sich bei den angewendeten Verfahren zur Entnahme von Bodenluftproben um Konventionsverfahren, die nur orientierenden Charakter haben und alleine zur Bewertung von Altlaststandorten bzw. Verdachtsflächen nicht herangezogen werden können. Dieser Sachverhalt ist bei der Festlegung der Durchführung der Verfahren zur Gewinnung von Bodenluftproben und deren Bewertung grundsätzlich zu berücksichtigen.

### Material der Spritzen zur Überführung der Bodenluft in Gassammelgefäße

Zur Überführung der Bodenluft in Gassammelgefäße wird überwiegend die Verwendung von Glasspritzen vorgegeben. Diese haben gegenüber gängigen Einwegspritzen aus Kunststoff (in der Regel Polypropylen) folgende Nachteile:

- Höhere Anschaffungskosten
- Bruchgefährdet
- Reinigung bzw. Dekontamination zwischen jeder Probennahme erforderlich

Bei Einweg-Kunststoffspritzen bestehen Bedenken, dass sie nicht ausreichend dicht sind und dass Schadstoffe am Kunststoff adsorbieren können, was zu Falschbefunden führt. Im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg wurden verschiedene Methoden zur Entnahme von Bodenluftproben an einer Gasmischapparatur im Labor verglichen. Sowohl bei der Pasteurpipetten- als auch bei der Glasampullenmethode wurden zur Überführung des LHKW-Gasgemisches aus der Gasmischapparatur in die Sammelgefäße Polypropylenspritzen verwendet. Falschbefunde wurden hierbei nicht beobachtet<sup>20</sup>.

Dieser Methodenvergleich zeigt, dass bei einer sachgemäßen Handhabung (langsames Aufziehen und Entleeren der Spritze, ausreichendes Spülen des Sammelgefäßes), der Einsatz von Polypropylenspritzen nicht zu Falschbefunden führt. Eine Beschränkung auf Glasspritzen, die für den Geländeeinsatz aus Praktikabilitätsgründen weniger geeignet sind als Kunststoffspritzen ist auf Grundlage dieser Untersuchungsergebnisse nicht gerechtfertigt.

### Abdichtung der Messsonde gegenüber Atmosphärenluft bei Bohrlochmessungen

In der Regel wird die Messsonde gegenüber der Bohrlochwandung mit einem Kegel an der Oberfläche abgedichtet, um zu verhindern, dass Atmosphärenluft in das Bohrloch eindringt und mit erfaßt wird. Da mit dem Einführen des Gestänges Atmosphärenluft, zumindest im oberen Bereich, in das Bohrloch eingetragen wird, empfiehlt sich in Anlehnung an<sup>12</sup>, das Bohrloch mittels eines tiefenvariablen Packers mindestens ca. 0,5 m unterhalb der Geländeoberkante gegenüber der Atmosphärenluft abzudichten.

### Integrierende Bodenluftprobennahme

Gemäß der „BAM-OFD-Anforderung“ sind die Ergebnisse einer integrierenden Bodenluftprobennahme nicht interpretierbar. Die integrierende Bodenluftprobennahme wird daher nicht zugelassen. Unter Berücksichtigung der generell eingeschränkten Aussagefähigkeit von Bodenluftprobenahmen und der Tatsache, dass der Aufbau des Untergrundes in der Regel vor der Bodenluftprobennahme aufgeschlossen wird und somit bekannt ist, sind die Ergebnisse integrierender Probennahmen durchaus interpretierbar und nützlich. Voraussetzung hierfür ist, dass nicht über einen zu großen Tiefenbereich integriert wird. Es wird vorgeschlagen, maximale Integrierungsintervalle von eins bis zwei Meter vorzugeben. Ergänzend ist anzumerken, dass eine Einengung des Probenahmebereiches (z.B. mittels Packer) aus strömungsdynamischen Gründen nicht gewährleistet, dass Bodenluft ausschließlich aus dem isolierten Tiefenbereich mengenproportional angesaugt wird und somit richtige Ergebnisse liefert. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass bei der Entnahme von Bodenluftproben gerade ausgenutzt wird, dass ein größerer Bereich des Untergrundes erfasst wird, auch wenn hierdurch Abstriche bei der Richtigkeit des Analyseergebnisses gemacht werden müssen. Eine Eingrenzung des Entnahmebereiches steht somit im Widerspruch zu einem der Aspekte, die für eine Entnahme von Bodenluftproben angeführt werden. Eine generelle Ablehnung der Entnahme integrierender Bodenluftproben ist aus Sicht der Autoren nicht gerechtfertigt.

### Verwendung von Headspace-Gläschen

Die „BAM-OFD-Anforderung“ gibt vor, dass bei der Bodenluftprobennahme mittels Headspace die Headspace-Gläschen vorher evakuiert werden. Hierbei werden zwei Varianten für die Durchführung der Evakuierung vorgegeben:

- Relativ vollständiges Evakuieren mittels einer Pumpe
- Unvollständiges Evakuieren mittels einer 50 ml-Spritze.

Zum Befüllen der evakuierten Headspace-Gläschen muss durch den Unterdruck im Headspace-Glas die Bodenluft selbsttätig angesaugt werden. Das angesaugte Volumen

muss hierbei dokumentiert werden, da es zur rechnerischen Ermittlung richtiger Werte benötigt wird.

Ein Hauptnachteil der Headspace-Methode ist die Gefahr, dass die entnommene Bodenluft aus dem Headspace-Gläschen entweicht, wenn dieses nicht ordnungsgemäß dicht verschlossen wird. Undichte Headspace-Gläschen führen in der Regel auch bei kurzer Lagerung bis zur Analyse zu Minderbefunden. Ansonsten treten bei der Überführung der Bodenluft in ein Headspace-Gläschen mittels Spritze nur geringe Fehler auf, wenn die in der „VDI-Richtlinie“ genannten Qualitätssicherungsmaßnahmen eingehalten werden.

Die Evakuierung der Headspace-Gläschen löst das eigentliche Problem der Undichtigkeit nicht, sondern schafft durch zusätzliche Arbeits-, Dokumentations- und Berechnungsschritte weitere Fehlerquellen und wird nicht empfohlen.

Aus Sicht der Autoren stellt die Headspace-Methode grundsätzlich ein schnelles und kostengünstiges Verfahren dar. Dies gilt sowohl für die Probennahme im Gelände als auch für die Analyse im Labor, wo sie die Möglichkeit der automatisierten Analyse bietet. Probleme bereiten jedoch wie bereits erläutert nicht ordnungsgemäße verschlossene und somit undichte Headspace-Gläschen.

Um dieses Problem besser zu kontrollieren, bietet es sich an, bei der Bodenluftprobennahme mittels Headspace gemäß der Variante 5 der „VDI-Richtlinie“ vorzugehen und als zusätzliche Qualitätssicherungsmaßnahme den im Headspace-Gläschen eingestellten Überdruck mit einem Einstichmanometer zu bestimmen und zu dokumentieren. Hierbei sollte ein Mindestdruck festgelegt werden und die Überdruckmessung sowohl im Gelände nach der Probennahme als auch im Labor vor der Analyse durchgeführt werden. Über einen Druckabfall kann beurteilt werden, ob das Headspace-Gläschen ausreichend dicht verschlossen war und eine entsprechende Bewertung des Analysenergebnis erfolgen. Beispielfhaft kann bei einem 20 ml-Headspace-Gläschen ein Überdruck von ca. 250 mbar durch Befüllung mit insgesamt 25 ml Bodenluft erzielt werden.

### Anreicherungsverfahren versus Direktmessung

Für die Auswahl des Anreicherungsverfahrens bzw. der Direktmessung werden die erzielbaren Bestimmungsgrenzen als ein Kriterium genannt. Hierbei sind Bestimmungsgrenzen mittels Anreicherungsverfahren von bis zu etwa  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und mittels Direktmessung bis zu ca.  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe und leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffen erzielbar. Berücksichtigt man die Einsatzmöglichkeiten der Bodenluftprobennahme und die Richtigkeit der ermittelten Ergebnisse, so ist die mittels Direktmessung erzielbare Bestimmungsgrenze als ausreichend zu bewerten. Die um einen Faktor von ca. 10 geringere Bestimmungsgrenze der Anreicherungsart stellt somit kein wirkliches Entscheidungskriterium für die Anreicherungsart dar.

Hinsichtlich der Richtigkeit der Analysenergebnisse von Bodenluftproben, die mit dem Anreicherungsverfahren oder über Direktmessung gewonnen wurden, liegen unterschiedliche Untersuchungsergebnisse vor.

In einem Vergleich verschiedener Methoden zur Entnahme von Bodenluftproben, der unter idealisierten Bedingungen an einer Gasmischapparatur im Labor durchgeführt wurde, konnten mit den Anreicherungsverfahren und den Direktverfahren vergleichbare Ergebnisse erzielt werden<sup>20</sup>. Die betrachteten Konzentrationen an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen lagen hierbei im Bereich von  $0,1$  bis  $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ .

Dagegen wurden in einer anderen Untersuchung mittels Anreicherungsverfahren deutlich höhere Gehalte an leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX) als mittels Direktmessung nachgewiesen<sup>21</sup>. Die untersuchten BTEX-Konzentrationen betragen bis zu  $140 \text{ mg}/\text{m}^3$ .

Aufgrund der unterschiedlichen Schadstoffgruppen und Konzentrationsniveaus sowie der nicht übereinstimmenden Versuchsdurchführungen, sind die Untersuchungsergebnisse aus<sup>20</sup> und<sup>21</sup> nicht direkt miteinander vergleichbar. Insgesamt ist die vorhandene Datengrundlage an vergleichenden Untersuchungen nicht ausreichend, um eine abschließende Bewertung der beiden Verfahren vornehmen zu können.

Ein entscheidender Unterschied zwischen dem Anreicherungsverfahren und der Direktmessung ist die zeitliche Auflösung. Aufgrund der längeren Ansaugzeiten beim Anreicherungsverfahren werden kurzzeitige Schwankungen bzw. Fehler etwas geglättet. Der kürzere Zeitbedarf bei der Direktmessung wird mit einer höheren Anfälligkeit gegenüber kurzzeitigen Schwankungen und Fehlern „erkauft“.

### 3.5 Literatur (Teil 3)

1. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999 Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 36, S. 1554-1582, ausgegeben: Bonn, am 16. Juli 1999; in Kraft seit 17. Juli 1999
2. DIN 4021, Oktober 1990, Baugrund – Aufschluss durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben
3. DIN ISO 10381-Teil 2, Februar 1996 (Entwurf), Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 2: Anleitung für Probennahmeverfahren
4. VDI-Richtlinie 3865, Blatt 2, Januar 1998, Messen organischer Bodenverunreinigungen – Techniken für die aktive Entnahme von Bodenluftproben
5. Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) – Altlastenausschuss (ALA): Arbeitshilfe für Qualitätsfragen, Mai 2002.
6. Oberfinanzdirektion (OFD) Hannover und Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM): Anforderungen an Probenahme, Probenvorbehandlung und chemische Untersuchungsmethoden auf Bundesliegenschaften auf Grundlage der Verwaltungsvereinbarung zwischen der Oberfinanzdirektion (OFD) Hannover und der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) vom 05.09.1995 , Februar 2001.
7. Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e. V. (ITVA): ITVA-Arbeitshilfe Aufschlussverfahren zur Feststoffprobengewinnung für die Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlasten, September 1995.
8. Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg: Probennahme von Boden und Abfall im Rahmen der Altlastenbearbeitung, Juni 1997.
9. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU), Arbeitsgruppe „Grundlagen der Probennahme im Rahmen des Bodenschutzes,,: Probennahme von Böden und Substraten zur Erfassung des Bodenzustandes und Untersuchung kontaminierter Standorte, Mai 1997.

10. Freie und Hansestadt Hamburg – Amt für Umweltschutz: Merkblatt Nr. 6: Entnahme von Bodenproben bei Bohr- und Sondierarbeiten für die chemische Analytik, Oktober 1999.
11. Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg: Handlungsempfehlung Entnahme von Bodenluftproben, 2000.
12. Freie und Hansestadt Hamburg – Amt für Umweltschutz: Merkblatt Nr. 9: Entnahme von Bodenluftproben, Juli 2001.
13. DIN 4124, 1981; Baugruben und Gräben; Böschungen, Arbeitsraumbreiten, Verbau.
14. Rosenthal J., Rosenthal N.: Mit Hilfe von Brennstoffhammern und Rammkernsonde Bodenproben nehmen, kein Problem?! altlasten spektrum 3 (2002), S. 147-148.
15. DIN 18123, November 1996, Baugrund, Untersuchung von Bodenproben, Bestimmung der Korngrößenverteilung.
16. Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): Richtlinie PN 2/78 Entnahme und Vorbereitung von Proben aus festen, schlammigen und flüssigen Abfällen, Dezember 1983.
17. Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): PN 98, Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen, Entwurf Dezember 2001.
18. Bunge R., Bunge K.; Probenahme auf Altlasten: Minimal notwendige Probemasse. Altlasten spektrum 3 (1999), S. 174-179.
19. Schachschabel P., Blume H.-P., Brümmer G., Hartge K.-H. und Schwertmann U.: Lehrbuch der Bodenkunde, Enke Verlag Stuttgart 1989.
20. Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg: Validierung der Analysenergebnisse von Bodenluftproben – bei Anwendung unterschiedlicher Probennahme- und Analysentechniken, August 1993.
21. Wulf S.: Vergleich von Verfahren der Bodenluftprobennahme, Diplomarbeit an der Fachhochschule Hamburg, März 1996.

## **Teil 4: Entwicklung von Kriterien zur Beurteilung der analytischen Ergebnisunsicherheit von Verfahren der BBodSchV unter Berücksichtigung ähnlicher Vorgehensweisen in anderen Bereichen und Fallsammlung von Praxiserfahrungen im Vollzug der BBodSchV**

### **4.1 Einleitung und Aufgabenstellung**

In der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) <sup>1</sup> wird im Anhang 1 unter Abschnitt 4 „Qualitätssicherung“ gefordert, geeignete interne und externe Qualitätssicherungsmaßnahmen, insbesondere hinsichtlich der Reproduzierbarkeit (Präzision) und Richtigkeit der Untersuchungsergebnisse, durchzuführen, zu überwachen und zu dokumentieren.

Für das Analysenergebnis ist eine Messunsicherheit gemäß DIN 1319-3: 05.96 <sup>2</sup> und / oder DIN 1319-4: 12.85 <sup>3</sup> anzugeben. Das bedeutet, dass die Messunsicherheit mit Hilfe geeigneter Methoden von jedem Labor ermittelt und zusammen mit dem Messergebnis angegeben werden muss.

Eine wesentliche messtechnische Erfahrung ist, dass beim Vergleich von Messwerten neben dem eigentlichen Wert auch eine Angabe über seine Verlässlichkeit bzw. seine Qualität benötigt wird. Eine solche Angabe wird sich in jedem Falle auf technisch-wissenschaftliches Wissen stützen, d. h. auf objektive Fakten. Da es sich um ein „Urteil“ handelt, bleibt eine solche Angabe trotzdem subjektiv. Man kann erreichen, dass ein Qualitätsurteil allgemein akzeptiert wird, wenn die Art und Weise offengelegt wird, wie das Urteil zustande gekommen ist <sup>4</sup>.

Es ist eine Grunderfahrung der Messtechnik, dass eine Messung kein exaktes Ergebnis liefert. Das Ergebnis ist vielmehr mit einer Unsicherheit behaftet. Zur Angabe dieser Unsicherheit dient die **Messunsicherheit**. Sie ist nach dem „International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology“ (VIM) (3.9) <sup>5</sup>, dem „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM) (2.2.3) <sup>6</sup>, und nach DIN 1319-1 (3.6) <sup>23</sup>, definiert:

„Messunsicherheit ist ein aus Messungen gewonnener Kennwert, der zusammen mit dem Messergebnis zur Kennzeichnung des Bereiches der Werte dient, die als mit den Messbedingungen verträgliche Werte betrachtet werden können.“

Die **Ergebnisunsicherheit** (Unsicherheit von Prüfergebnissen) wird nach DIN 55350 Teil 13: 07.87<sup>7</sup> wie folgt definiert:

„Die Ergebnisunsicherheit ist der geschätzte Betrag zur Kennzeichnung eines Wertebereiches, innerhalb dessen der Bezugswert liegt, wobei dieser je nach Festlegung oder Vereinbarung der wahre Wert oder der Erwartungswert sein kann.“

**Die Ergebnisunsicherheit eines Messverfahrens heißt Messunsicherheit.**

Die Angabe der Unsicherheit von Prüfergebnissen in Prüfberichten wird gefordert, da eine derartige Angabe u. a. eine Qualitätsaussage über das Prüfergebnis liefert, einen Vergleich von Prüfergebnissen aus verschiedenen Laboratorien gestattet und Bedeutung haben kann bei der weiteren Verwendung des Prüfergebnisses durch den Kunden.

Art und Umfang der Ergebnisunsicherheitsangabe im Prüfbericht müssen unter Beachtung

- der Anforderungen der Norm oder des Kunden,
- der Angemessenheit zwischen Aufwand und Nutzen,
- der beabsichtigten weiteren Verwendung des Prüfergebnisses

erfolgen.

Während der Begriff „Unsicherheit einer Messung (Messunsicherheit)“ international eindeutig definiert<sup>5</sup> und benutzt wird, ist der Begriff „Unsicherheit eines Prüfergebnisses (Ergebnisunsicherheit)“ noch nicht international abgestimmt. Deshalb besteht sowohl national als auch international ein erheblicher Bedarf für gegenseitige Verständigung und Harmonisierung.

Aufgabenstellung im folgenden ist es, Kriterien und Vorgehensweisen für die Beurteilung der analytischen Ergebnisunsicherheit darzustellen und Empfehlungen auszusprechen, auf welcher Basis Meßunsicherheiten ermittelt und in Prüfberichten ausgewiesen werden sollten. Das Konfliktfeld Grenzwert – Meßunsicherheit in der BBodSchV nahestehenden Rechtsvorschriften soll beleuchtet, diesbezügliche Praxiserfahrungen im

Vollzug der BBodSchV sollen dargestellt werden. Schließlich wird eine Empfehlung ausgesprochen, wie zukünftig das Konfliktfeld Bodenwert-Meßunsicherheit in der BBodSchV rechtssicher gehandhabt werden kann.

## 4.2 Theoretische Abhandlungen

Die Genauigkeit ist eine allgemeine qualitative Bezeichnung für die Annäherung von Messergebnissen an den wahren Wert. Sie ist charakterisiert durch die Richtigkeit und Präzision.

Generell ist jeder Messwert mit einer Unsicherheit behaftet. Diese Messunsicherheit stellt sich grundsätzlich parameterspezifisch, konzentrations- und matrixbezogen dar und ist im unteren Anwendungsbereich eines Verfahrens, d.h. nahe der Bestimmungs- oder Nachweisgrenze relativ gesehen am größten. Messergebnisse an der Grenze des technisch Machbaren können mit gravierenden Fehlern behaftet sein.

Nicht nur aufgrund der in der BBodSchV <sup>1</sup> geforderten Angabe der Messunsicherheit nach DIN 1319-3: 05.96 <sup>2</sup> und/oder DIN 1319-4: 12.85 <sup>3</sup>, sondern auch aufgrund der zum Teil vorhandenen Diskrepanz zwischen der Leistungsfähigkeit analytischer Verfahren und der Größenordnung der festgelegten Prüfwerte ist es unabdingbar, die Messunsicherheit des jeweiligen Analysenverfahrens anzugeben.

Nach der seit April 2000 gültigen und als Nachfolgenorm der DIN EN 45001: 05.90 <sup>20</sup> erschienenen DIN EN ISO/IEC 17025: 04.00 „Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien“ <sup>10</sup> sind Prüflaboratorien angehalten, ein System zur Ermittlung der Messunsicherheit zu verwalten und dieses auch anzuwenden. Grundsätzlich muss ein kompetentes Prüflaboratorium in der Lage sein, eine Aussage zur Ergebnisunsicherheit der von ihm ermittelten Prüfergebnisse zu machen. Aussagen zur Ergebnisunsicherheit sollen auf der Basis dokumentarischer Verfahrensweisen und Daten in angemessener, zweckmäßiger und transparenter Weise ermittelt werden <sup>8</sup>. Bei der Ermittlung der Ergebnisunsicherheit ist das Prüfverfahren hinsichtlich möglicher

Einflussgrößen und deren Auswirkung auf die resultierende Unsicherheit des Prüfergebnisses zu analysieren.

Insbesondere sind Einflüsse,

- die mit der Probennahme/Probenaufbereitung zusammenhängen,
- die mit den Eigenschaften des zu prüfenden Objektes zusammenhängen,
- die dem angewandten Prüfverfahren anhaften,
- die mit den jeweiligen Prüfbedingungen zusammenhängen,
- die den zur Prüfung zugrundeliegenden Referenzwerten anhaften, zu

beachten.

Die Ermittlung von Ergebnisunsicherheiten kann basieren auf<sup>8</sup>

- systematischen Untersuchungen bei festgelegten Einflussgrößen
- der Kalibrierung mit Untersuchung der Einflussgrößen
- dem Vergleich mit anderen Prüfverfahren
- Vergleichsprüfungen zwischen Laboratorienmathematischen Modellen
- Literaturangaben
- Normenfestlegungen und
- regelbasierter Schätzung (Expertenwissen).

Die Messunsicherheit (im Sinne der Ergebnisunsicherheit des gesamten Messverfahrens) soll nicht nur Einflüsse der Messungen selbst, sondern möglichst alle Einflüsse des kompletten Analysenganges umfassen. Als Basis für die Ermittlung der Messunsicherheit kann der „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM)<sup>6</sup> angesehen werden. Grundsätzlich ist danach zwar die Ermittlung eines Unsicherheitsbudgets die ideale Vorgehensweise, dies ist aber nicht immer mit einem vertretbaren Aufwand möglich. Es scheint daher geboten, nach „pragmatischen“ Lösungen bzw. Vorgehensweisen zu suchen. Diese müssen jedoch das wichtigste Prinzip der Vorgehensweise „nach GUM“ beinhalten, nämlich die relevanten Einflussparameter bei der Ermittlung der Unsicherheit berücksichtigen.

Die Angabe der Unsicherheit eines Ergebnisses erlaubt den Vergleich von Ergebnissen verschiedener Laboratorien bzw. innerhalb eines Laboratoriums oder mit Referenzwerten, die in Vorschriften oder Normen aufgeführt sind. Diese Information kann oft unnötige Wiederholungen von Prüfungen vermeiden. Die Betrachtung einzelner Unsicherheitskomponenten liefert Hinweise über die Prüfung, die zur Verbesserung des Verfahrens herangezogen werden sollten <sup>9</sup>.

Bei der Bestimmung der Messunsicherheit kann ähnlich vorgegangen werden, wie bei der Validierung einer Methode. Diese Vorgehensweise besteht in der Ermittlung, Bestimmung und abschließender Rekombination aller möglichen Quellen von Messunsicherheit, die in allen Schritten des Analysenverfahrens auftreten können. Ziel ist die Ermittlung eines umfassenden Maßes für die Messunsicherheit. Sowohl bei der Validierung der Methode, als auch bei der Bestimmung der Messunsicherheit werden einfache statistische Größen, wie z.B. Durchschnitt, Standardabweichung, Varianz usw. verwendet. Den größten Einfluss auf die Messunsicherheit haben normalerweise die Probenahme und die Genauigkeit der Bestimmung der Wiederfindungsfaktoren. Beiträge zur Messunsicherheit aufgrund der Leistungsmerkmale der Messgeräte sind im allgemeinen weniger bedeutend <sup>11</sup>.

In den folgenden Ausführungen werden nur Kriterien zur Ermittlung der analytischen Messunsicherheit aufgezeigt. Der Haupteinflussfaktor „Probennahme“ zur Messunsicherheit findet hierbei prinzipiell keine Berücksichtigung, sondern ist anderen Projekten vorbehalten.

### 4.3 Kriterienentwicklung

#### 4.3.1 Angabe der Messunsicherheit nach Forderungen der DIN 1319-4:02.99<sup>3</sup> und der DIN EN ISO/IEC 17025<sup>10,12</sup>

In der BBodSchV (Anhang 1, Abschnitt 4.2) wird die Angabe der Messunsicherheit nach DIN 1319-3: 05.96 und/oder DIN 1319-4: 12.85 gefordert.

Im folgenden soll auf die DIN 1319-4: 02.99 näher eingegangen werden, die gegenüber der Ausgabe 12.85 redaktionell überarbeitet wurde, insbesondere hinsichtlich der Benennungen und Formelzeichen, und an die DIN 1319-3: 05.96 sowie an die internationalen Empfehlungen (hier vor allem den GUM) angepasst wurde.

Die DIN 1319-4 gilt für den Bereich der Messtechnik und dort für die gemeinsame Ermittlung und Angabe der Messergebnisse und Messunsicherheiten von Messgrößen bei der Auswertung von Messungen, worauf sich die Vielzahl der angegebenen Gleichungen und Rechenbeispiele bezieht.

Im Anhang F (Erläuterungen) der Norm wird auf die o.g. internationalen Empfehlungen (z.B. GUM) verwiesen. Dort wird unterschieden zwischen Messunsicherheiten, die mit „statistischen Verfahren“ (Typ A) errechnet werden und solchen, bei denen das mit „anderen Mitteln“ (Typ B) geschieht. Diese Verfahrensweise nach GUM findet auch in der DIN EN ISO/IEC 17025, die ebenfalls in diesem Kapitel näher erläutert wird, Berücksichtigung. Das Zusammenfassen der Unsicherheit, ungeachtet der beiden o. g. begrifflich verschiedenen Verfahren ihrer Ermittlung zu einer resultierenden Unsicherheit, hat in der Vergangenheit zu Kontroversen geführt und ist auch unbefriedigend. Ein allgemeines Verfahren zur Auswertung von Messungen und zur Behandlung von Unsicherheiten muss problemunabhängig formulierbar sein und sich auf die überwiegende Mehrzahl der vorkommenden Fälle (speziell für unsere Betrachtungsweise in der Laborpraxis) anwenden lassen. Eine größere Auswertungsaufgabe sollte in Teilaufgaben zerlegt werden können, ohne dass sich dadurch die Ergebnisse und Unsicherheiten ändern. Das sog. „Fehlerfortpflanzungsgesetz“ nach Gauß (heute „Unsicherheits- oder Kovarianz-Fortpflanzungsgesetz, kurz Gauß-Verfahren genannt) erfüllt die o. g. Bedin-

gungen und wurde der Norm 1319-4 zugrunde gelegt. Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten des Gauß-Verfahrens wird in der Norm darauf hingewiesen, dass vor konkreten Rechnungen die allgemeinen Gleichungen so weit wie möglich für die eigene, vorgegebene Problemstellung zu spezialisieren sind. Gerade dieser Fakt ist für die Laboratorien schwierig und zeitaufwendig, da man sich in annähernd 100 Gleichungen sowie angeführten Rechenbeispielen zurechtfinden muss und diese dann für die Bestimmung der Messunsicherheit auf ein spezielles analytisches Verfahren anwenden soll.

Auch die seit April gültige DIN EN ISO/IEC 17025: 04.00<sup>10</sup> „Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien“, die die DIN EN 45001: 05.90<sup>20</sup> ersetzt und für alle akkreditierten Laboratorien verbindlich ist, enthält u.a. einen Abschnitt mit Forderungen zur Angabe und Ermittlung der Messunsicherheit bei Analysergebnissen. Darauf soll im folgenden näher eingegangen werden.

Bei der Ermittlung der Messunsicherheit auf der Grundlage des „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM)<sup>6</sup> werden Unsicherheitsbeiträge als Typ A oder Typ B ermittelt. Bisher wurden nur Beiträge des Typs A, d. h. Unsicherheiten aufgrund wiederholter Messungen und statistischer Analysen berücksichtigt. Neu am Konzept des GUM ist, dass hierbei auch Beiträge des Typs B berücksichtigt werden müssen, d. h. es werden „andere als statistische Verfahren“ eingesetzt. Unsicherheiten des Typs B können z. B. aus Reinheitsangaben von Referenzmaterialien, Genauigkeitsangaben von Bezugslösungen, der Verwendung von Naturkonstanten, aber auch durch Schätzungen anderer Unsicherheitsbeiträge ermittelt werden, die für das Messergebnis relevant sind.

Nach GUM werden alle Unsicherheitsbeiträge in Form von Standardabweichungen ausgedrückt und in der Regel als Varianzen addiert. Die Wurzel aus der Summe der Gesamtvarianzen ergibt die kombinierte Unsicherheit „ $u_c$ “, die mit dem Erweiterungsfaktor  $k=2$  multipliziert die erweiterte Messunsicherheit „ $U$ “ ergibt. Dieser Erweiterungsfaktor ist stets anzugeben. Für  $k=2$  handelt es sich im Prinzip um eine Art Vertrauensbereich mit 95%iger Sicherheit.

Die Messunsicherheit eines Messverfahrens kann zahlreiche Komponenten enthalten. In erster Linie richtet sich der Aufwand zur Ermittlung der Messunsicherheit nach der erforderlichen Präzision der Analysenaufgabe („fit for purpose“), der bei einer Versuchsplanung zu berücksichtigen ist. Deshalb sollten zunächst keine zusätzlichen Untersuchungen ausgeführt werden, sondern die Messunsicherheit ist aus den vorhandenen Daten zu ermitteln.

Alle Unsicherheitsbeiträge, die aufgrund von Wägeunsicherheiten, Volumenunsicherheiten von Pipetten und Messkolben, Dichteschwankungen, Temperatureffekten usw. auftreten können, machen nur einen Prozentsatz um 0,1-0,5% aus und können vernachlässigt werden, da häufig die Gesamtunsicherheit (Homogenität des Probenmaterials, komplexe Probenvorbereitungsschritte, Kalibrierung usw.) prozentual wesentlich höher liegt. Die systematische Zusammenstellung aller möglichen Fehlerquellen (systematische, zufällige) eines Analysenverfahrens bildet die Grundlage für die Ermittlung relevanter Unsicherheitsbeiträge sowie für die Entscheidung über ihre Berücksichtigung.

Zufällige Unsicherheiten gehen direkt in die Präzision der Analysenfunktion ein und sind nicht korrigierbar.

Systematische Fehler sollten durch Optimierung des Analysenverfahrens soweit wie möglich korrigiert werden (z. B. durch Verwendung geeigneter definierter und zertifizierter Kalibriersubstanzen, Maskierung von störenden Matrixkomponenten, Verwendung interner Standards usw.). Im Idealfall ist ein gut entwickeltes Prüfverfahren, das hinreichend validiert ist, frei von systematischen Fehlern und die Genauigkeit des Verfahrens wird dann nur noch durch zufällige Unsicherheiten (wie z. B. die Anwendung chemischer Verfahrenstechnik, das Probenmaterial selbst, die Unsicherheit der Analysenfunktion) bestimmt.

Wesentliche Unsicherheitsbeiträge können aus folgenden Teilbereichen stammen:

- a) Probennahme aus der Gesamtheit des Prüfobjektes (z.B. Haufwerk, Verdachtsfläche) zur Herstellung einer Laborprobe
- b) Probenvorbehandlung zur Homogenisierung der Laborprobe
- c) Entnahme einer Analysenportion als repräsentative Teilprobe von b)

- d) alle Schritte des Bestimmungsverfahrens (einschließlich Kalibrierung und Berechnung der Probengehalte) unter Berücksichtigung von Qualitätssicherungsmaßnahmen.

Bei der Ermittlung der Messunsicherheit sind Beiträge zu a) sowie zu b) bis d) getrennt zu betrachten. Die Ermittlung der Messunsicherheiten im Labor reduziert sich auf die analytische Messunsicherheit, resultierend aus den Teilbereichen b) bis d) in Verbindung mit der Analytverteilung in der Laborprobe. Große Unsicherheitsbeiträge sind gerade bei Feststoffen in den Teilbereichen b) und c) zu ermitteln. So treten z. B. durch inhomogene Verteilung des Analyten in der Laborprobe Streuungen der Analytgehalte in den Analysenproben auf. Dieser Unsicherheitsbeitrag bezüglich der Inhomogenität wird nach allgemeiner Laborpraxis nicht getrennt ermittelt, sondern fließt in die Standardabweichung ein.

Vielfach wird der Teilbereich b) vernachlässigt, obwohl er für kleine Einwaagen besonders bei modernen empfindlichen instrumentellen Methoden bedeutend ist. Deshalb sind im Zusammenhang mit inhomogenen Probenmaterialien Mehrfachbestimmungen unerlässlich.

Nachfolgend werden nur die Teilschritte c) und d) betrachtet, d.h. Messunsicherheiten, die sich auf Messungen beziehen, die mit der Analysenprobe unter Anwendung eines konkreten Prüfverfahrens ermittelt werden. Dabei ist zwischen Beiträgen zu unterscheiden, die bei der Validierung des Prüfverfahrens bereits ermittelt wurden (Präzision, Richtigkeit, Rückführbarkeit) und denen, die bei einer konkreten Messung der Probe zusätzlich auftreten.

Bei der Validierung werden folgende Komponenten berücksichtigt:

1. ohne Beitrag zur Messunsicherheit:
  - Anwendungsbereich
  - Messbereich: obere und untere Anwendungsgrenze
  
2. mit Beiträgen zur Messunsicherheit Typ A <sup>13</sup>, z.B.:
  - Unsicherheiten der Wägung
  - Unsicherheiten der Volumenmessung
  - Verdünnungsschritte
  - Präzision des Messsignals der Probenlösung (in Abhängigkeit von der Analytkonzentration, der Verfahrensschritte, der Homogenität der Probe)
  
3. mit anderen Unsicherheiten Typ B <sup>14</sup>, z.B.:
  - Stöchiometrie der Kalibriersubstanzen
  - Feuchtegehalte
  - Unsicherheiten von Kalibrierlösungen
  - Nichtlinearität der Kalibrierfunktion
  - physikalische und chemische Interferenzen des Messsignals
  - Untergrundkorrekturen
  - Verluste der Analyten (Wiederfindungsraten)
  - Kontaminationen (Blindwerte)

Zufällige Unsicherheiten gehen in die Präzision der Analysenfunktion direkt ein und sind nicht korrigierbar.

Wie schon erwähnt, sollten systematische Abweichungen (Fehler) durch Optimierung des Analysenverfahrens soweit wie möglich korrigiert werden. Das kann z.B. durch Verwendung geeigneter, definierter und zertifizierter Kalibriersubstanzen, durch chemische Abtrennung des Analyten, durch Maskierung von störenden Matrixkomponenten, durch Verwendung interner Standards usw. geschehen. Sind Abweichungen hinreichend genau zu quantifizieren, werden sie rechnerisch korrigiert. Verbleibende systematische

Unsicherheiten werden als Typ B abgeschätzt. Im Idealfall ist ein gut entwickeltes, validiertes Prüfverfahren frei von systematischen Fehlern. Die Genauigkeit des Verfahrens wird dann nur noch durch zufällige Unsicherheiten, wie z. B. die Unsicherheit der Analysenfunktion, die Anwendung der chemischen Verfahrensschritte und das Probenmaterial selbst bestimmt.

Es ist hilfreich, eine Liste aller in Frage kommenden Unsicherheitsbeiträge aufzustellen, um einen Überblick über die möglichen Unsicherheitsquellen des Prüfverfahrens zu erhalten.

Welche Fehlerquellen dabei von Bedeutung sind, ist in einschlägigen Veröffentlichungen<sup>8,9,13,14</sup> ausführlich beschrieben.

Unsicherheitsbeiträge, die kleiner als 20% der höchsten Unsicherheitsbeiträge sind, können ggf. vernachlässigt werden<sup>12</sup>.

Die Unsicherheitsermittlung bei einer konkreten Messung der Analysenprobe erfolgt auf der Grundlage der im Labor ermittelten Messergebnisse. Das ist meist die einfache Standardabweichung der Wiederholungsmessungen der Analysenportionen aus der/den Laborprobe(n). Die Angabe erfolgt als „Standardunsicherheit u“ mit einfacher Standardabweichung 1s. Dies kann bei vielen Feststoffen der Hauptbeitrag der Gesamtunsicherheit sein.

Weitere Unsicherheiten können auf der Grundlage der Validierungsdaten und bereits durchgeführter Qualitätssicherungsmaßnahmen ermittelt werden.

Sind weitere Unsicherheitsquellen (systematische, nicht korrigierbare) bekannt, werden diese nach GUM als Standardabweichungen berechnet und wie folgt zusammengefasst<sup>14</sup>:

Kombinierte Messunsicherheit  $u_c$ :

$$u_c = \text{Wurzel}[(s_1^2/n_1 + s_2^2 + s_3^2 + \dots + s_n^2)]$$

und mit  $k=2$ :

Erweiterte Messunsicherheit  $U$  (mit Erweiterungsfaktor  $k=2$ ):

$$U = 2u_c$$

$s_1$ : Standardabweichung der Mittelwerte unabhängiger Messungen mit

$n_1$ : Anzahl der unabhängigen Messwerte

$s_2 - s_n$ : ermittelte oder geschätzte Standardabweichungen

Die Angabe der Messunsicherheit im Prüfbericht erfolgt in Übereinstimmung mit der DIN EN ISO/IEC 17025: 04.00<sup>10</sup> entsprechend dem angegebenen Beispiel:

Parameter	Messwert	Unsicherheit	Einheit	Erweiterungsfaktor
MKW	(3,52	± 0,14)	g/kg	k=2

Die Angabe des Erweiterungsfaktors  $k$  ist notwendig, da anderenfalls das (vollständige) Ergebnis nicht bewertet werden kann. Die Messunsicherheit sollte möglichst mit dem Erweiterungsfaktor  $k=2$  angegeben werden. Andere Vertrauensbereiche (z.B.  $k=3$ , entspricht  $VB=99\%$ ) oder die Angabe des  $t$ -Faktors anstelle von  $k$  sollte nur in Ausnahmefällen erfolgen, um eine einfache und übersichtliche Darstellung zu gewährleisten (siehe auch Kap. 4.3.2.1).

Bei der Unsicherheitsermittlung ist nachfolgendes Ablaufschema sinnvoll<sup>14</sup>:

- Abschätzung von Unsicherheitsbeiträgen (Aufstellen eines Unsicherheitsbudgets; siehe auch Kap. 4.3.2.1)
- Berücksichtigung von Validierungs-, Ringversuchs- und QS-Daten
- Bewertung von Beiträgen in Abhängigkeit von der größten Unsicherheit
- Experimentelle Ermittlung von Unsicherheitsbeiträgen
- Zusammenfassung nach GUM-Schema;  $k = 2$

Würde eine Gesamtunsicherheit einschließlich der Probennahme gefordert, so wäre der Teilbereich a) der Probennahmeunsicherheit nach obigem Schema zu berücksichtigen und getrennt anzugeben. Systematische Arbeiten hierzu für das Umweltkompartiment Boden sind bislang nicht bekannt bzw. als unzureichend zu bezeichnen. Sie beschränken sich in erster Linie auf theoretisch-statistische Ansätze ohne Verifizierung durch die Praxis<sup>24</sup>.

Aussagen über die Messunsicherheit können außerdem mit Hilfe von Messergebnissen eines Labors im Vergleich mit dem Referenzwert (oder Mittelwert) und den angegebenen Streuungen eines externen Ringversuches abgeleitet werden.

### **4.3.2 Unsicherheitsermittlungen für chemische Analysenverfahren**

#### **4.3.2.1 Lösungsvorschläge zur Unsicherheitsermittlung von S. Noack<sup>15</sup>**

Wie bereits im Kapitel 4.3.1 dargestellt, kann der „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM)<sup>6</sup> als Basis für die Ermittlung der Messunsicherheit angesehen werden. Grundsätzlich ist danach zwar die Ermittlung eines Unsicherheitsbudgets die ideale Vorgehensweise, jedoch ist dies nicht immer mit einem vertretbaren Aufwand möglich. Man sollte deshalb nach „praktikablen“ Lösungen und Vorgehensweisen suchen, die aber das wichtigste Prinzip der Vorgehensweise „nach GUM“, die relevanten Einflussparameter bei der Ermittlung der Unsicherheit beinhalten müssen.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Richtigkeit des Ergebnisses einer chemischen Analyse zu beurteilen.

Die erste Möglichkeit ist die Anwendung von zertifizierten Referenzmaterialien zur Kontrolle, d. h. das Vorhandensein einer Analysenkontrollprobe.

Das Problem bei dieser Vorgehensweise ist, dass nicht für alle Analysenprobleme „Kontrollproben“ verfügbar sind. Der Idealfall wäre eine vollständige Übereinstimmung bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Kontrollprobe und der Analysenprobe. In den meisten Fällen wird aber nur eine „annähernd gleiche Zusammensetzung“

erreicht werden können. Es ist daher in jedem Einzelfall zu prüfen, ob die Untersuchungsergebnisse an der Kontrollprobe auf die Ergebnisse an der Analysenprobe übertragen werden können.

Die zweite Möglichkeit der „Analysekontrolle“ besteht darin, die zu untersuchende Probe mit dem zu bestimmenden Analyt (z.B. Element) zu dotieren. Im Ergebnis des Vergleichs (mit und ohne Dotierung) müsste die Differenz (100% Richtigkeit angenommen) der zugesetzten Menge an Analyt entsprechen.

Für diese Vorgehensweise sind jedoch die folgenden Voraussetzungen notwendig:

- der Analyt muss in der gleichen chemischen Form vorliegen, wie die Analysenprobe
- die Dotierung muss technisch praktikabel sein: z.B. Lösung oder Pulver
- der dotierte Analyt muss in der Probe homogen vorliegen, das bedeutet z.B. bei Pulvern eine gründliche Homogenisierung der Probe

Eine dritte Möglichkeit der Kontrolle von Analysenverfahren ist der Vergleich mit Ringversuchsdaten (Vergleich des eigenen Ergebnisses mit denen des Ringversuchsmittelwertes). Diese Möglichkeit käme in Betracht, wenn keine geeignete Analysekontrollprobe (zertifizierte Referenzmaterialien) vorhanden ist und eine Dotierung mit dem zu bestimmenden Analyt (z.B. Element) nicht möglich oder sinnvoll ist (z.B. bei Kompaktproben).

Zu allen drei genannten Möglichkeiten der Kontrolle von Analysenverfahren werden beispielhafte Rechnungen in den Ausführungen von S. Noack<sup>15</sup> angeführt.

Kann auf keine der drei genannten Möglichkeiten zurückgegriffen werden, dann muss zur Beurteilung bzw. zur Ermittlung der Messunsicherheit auf Literaturdaten und Erfahrungswerte zurückgegriffen oder aber ein komplettes Unsicherheitsbudget aufgestellt werden.

Diese vierte Möglichkeit zur Beurteilung der Richtigkeit eines Analysenverfahrens, die Aufstellung eines kompletten Unsicherheitsbudgets sollte aber nur im Rahmen von Präzisionsanalysen (z.B. im Zusammenhang mit Zertifizierungen) zur Anwendung kommen. Dabei ist folgende Vorgehensweise sinnvoll:

a) Analysenverfahren genau beschreiben

Bei dem Analysenverfahren kann es sich um eine Normvorschrift für ein definiertes Analysenproblem oder auch um eine Standardarbeitsanweisung für ein „Hausverfahren“ handeln. Eine Unsicherheitsberechnung ist um so einfacher und um so effektiver möglich, je klarer, eindeutiger und ausführlicher das Verfahren beschrieben ist.

b) Einflussparameter auflisten

Dabei sind zunächst alle Parameter aufzulisten, von denen grundsätzlich ein Einfluss auf die Unsicherheit erwartet werden kann, wie z. B.:

- Angaben zu Arbeitsparametern und Arbeitsgeräten
- Angaben zur Kalibrierung
- Angaben zur Probenvorbereitung, u. a.

c) Nicht relevante Parameter aussondern

Nicht relevante Parameter sind solche, von denen kein wesentlicher Einfluss auf die Unsicherheit erwartet werden kann. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass sich die Beurteilung der Parameter immer auf deren Einfluss auf die Unsicherheit der Zielgröße beziehen muss.

d) Verteilungsmodelle der Parameter ermitteln

- Liegen experimentelle Werte vor, kann man im allgemeinen davon ausgehen, dass die Werte ungefähr systematisch um den Mittelwert verteilt sind. Als Verteilungsmodell kann dann meist in ausreichender Näherung eine Normalverteilung angenommen werden<sup>15</sup>. Im Entwurf „Unsicherheit von Messergebnissen“<sup>27</sup> werden dazu Beispielrechnungen angeführt, die wegen des geringeren Aufwandes mittels Computersimulation und nicht mit realen Messungen gerechnet wurden. Daraus

geht hervor, dass beim Vorliegen unendlich vieler Messergebnisse deren Häufigkeitsverteilung exakt durch die Gauß'sche Normalverteilung beschrieben wird.

- Es liegen für die die Unsicherheit beeinflussenden Parameter nur „Eckwerte“ vor, d. h. man kann nur einen Bereich abgrenzen, innerhalb dessen der „wahre“ Wert liegt, ohne Angaben über die Wahrscheinlichkeit machen zu können. Das entsprechende rechnerische Modell dazu nennt man „Rechteckverteilung“. Dieses Rechenmodell wird häufig dann benutzt, wenn keine experimentellen Daten zur Streuung vorliegen und man auf Schätzungen, Erfahrungen oder sonstige Angaben aus der Literatur oder von Herstellern angewiesen ist. Das heißt, wenn nur die obere und untere Grenze bekannt ist, zwischen denen der reale Wert liegen muss, dann kann die Rechteckverteilung als bester Schätzwert der Unsicherheit angenommen werden <sup>27</sup>.

e) Standardunsicherheiten für die einzelnen relevanten Einflussparameter ermitteln

Dazu sind in den Ausführungen von S. Noack <sup>15</sup> folgende Einflussparameter genannt: z. B. Reinheitsgrad einer Primärlösung, Volumen-Toleranz des Herstellers für einen unkalibrierten Messkolben, „Parallaxen-Fehler“ beim Auffüllen des Messkolbens, Temperatureinfluss und Unsicherheit der Kalibrierung. In den o. g. Ausführungen <sup>15</sup> sind dazu die entsprechenden Beispielrechnungen angeführt.

f) Kombinierte Messunsicherheit

In den meisten Fällen liegt eine multiplikative Abhängigkeit des Analytgehaltes von den Einflussparametern vor. Die Berechnung der kombinierten Messunsicherheit wurde bereits unter Punkt 4.3.1 erläutert und erfolgt aus den Standardunsicherheiten  $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$  der einzelnen Parameter.

g) Erweiterungsfaktor ermitteln und Berechnung der erweiterten Messunsicherheit

Nach GUM <sup>6</sup> ist die kombinierte Messunsicherheit mit einem sogenannten Erweiterungsfaktor zu multiplizieren, um dem Auftreten von nicht erkannten (speziell systematischen) Abweichungen und einer ungenügenden Unsicherheitsabschätzung der einzel-

nen Beiträge Rechnung zu tragen. Sind nur wenig Einzelmessungen vorhanden, stellt sich das Problem, dass der vorgeschlagene Erweiterungsfaktor von  $k=2$  (95%) bzw.  $k=3$  (99%) dann viel zu gering ausfällt. Diesen Umstand kann man beseitigen, wenn man sogenannte „effektive Freiheitsgrade“ ermittelt. Anhand einer Computersimulation werden im Entwurf „Unsicherheit von Messergebnissen“<sup>27</sup> die Auswirkungen einer kleinen Stichprobenanzahl  $N$ , wie sie im Labor typisch ist, aufgezeigt. Bei kleinen  $N$  nimmt die Abweichung von der theoretischen Gauß-Kurve stark zu.

Bei der Schätzung der Messunsicherheit „ $u$ “ wird das vorher Gesagte durch die t-Statistik in folgender Formel berücksichtigt:

$$u = t \cdot \sigma / \sqrt{N}$$

Der Faktor  $t$  ist abhängig von der vorgegebenen statistischen Wahrscheinlichkeit (Signifikanzniveau) und vom sogenannten effektiven Freiheitsgrad  $f$ . Die Anzahl der Freiheitsgrade  $f$  ist definiert als die Differenz aus dem Stichprobenumfang  $N$  und der Anzahl  $K$  der aus den  $N$  Stichprobenmesswerten berechneten Parameter ( $f=N-K$ ). Der  $t$ -Faktor nimmt mit größer werdenden  $f$  schnell ab. Bei  $f=\infty$  geht die  $t$ -Statistik in die Normalverteilung über. Für die Praxis bedeutet das, dass ab Freiheitsgraden  $>10$  mit dem Erweiterungsfaktor  $k=2$  (95%) gerechnet werden kann, da hierbei lt. Berechnung<sup>27</sup> eine ausreichende Genauigkeit gewährleistet ist.

#### **4.3.2.2 Lösungsvorschläge zur Unsicherheitsermittlung nach dem Entwurf „Unsicherheit von Messergebnissen“<sup>27</sup>**

Im Entwurf „Unsicherheit von Messergebnissen“<sup>27</sup> der Hessischen Landesanstalt für Umwelt und Geologie (HLUG) werden die unter Kapitel 5.3.2.1 genannten Vorschläge von S. Noack zur Ermittlung der Messunsicherheit für chemische Analysenverfahren weiter vereinfacht. Das soll im folgenden näher erläutert werden.

In einem Kapitel des Entwurfes werden z.B. die den Streuungen zugrunde liegenden Verteilungen behandelt und die entsprechenden Gleichungen für die dafür notwendigen

Berechnungen angegeben. Hierbei wird die Messunsicherheit anhand eines einzelnen Parameters bestimmt (z.B. Wägung).

Da aber in der Laborpraxis häufig Messunsicherheiten von mehreren Messwerten, die nach unterschiedlichen Formeln berechnet werden, kombiniert werden müssen (Fehlerfortpflanzung bei unterschiedlich zusammengesetzten Messergebnissen), wurden in einem weiteren Kapitel drei Beispiele ausgewählt, wie sie am häufigsten unter Laborbedingungen vorkommen:

1. Summenbildung (z.B. Summenparameter aus Einzelparametern berechnen, wie PAK, BTEX, LHKW)
2. Quotient (z.B. Titration:  $\text{Gehalt} = \text{Verbrauch} \cdot \text{Faktor} / \text{Einwaage}$ )
3. Differenzen (z.B. Trocknungsverlust: Tara, Gesamtgewicht, Rückwaage; die Berechnung erfolgt über Differenzen)

Die dafür zur Berechnung von Gesamtstreuungen aus einzelnen Komponenten angeführten Rechenmodelle sollten für die meisten Laboratorien ausreichen und einfach zu handhaben sein.

Da, wie bereits erwähnt, die Ermittlung der Messunsicherheit nach DIN 1319-3: 05.96<sup>2</sup> bzw. DIN 1319-4: 12.85<sup>3</sup> für die Anwender in den Laboratorien schwer verständlich ist, sind im zitierten Entwurf<sup>27</sup> praktische Vorschläge für die Laboratorien für den Einstieg in die Bestimmung der Messunsicherheit enthalten. Dabei werden die im Kapitel 4.3.2.1 genannten Möglichkeiten auf zwei Vorschläge vereinfacht. Diese Vorschläge beziehen sich auf Methoden der organischen Altlastenanalytik (Inhomogenität bei Feststoffen, komplexe Matrix, aufwendige Probenaufbereitung), da hierbei im Vergleich mit anderen Messmethoden relativ hohe Unsicherheiten zu erwarten sind.

In der Regel dürften in den meisten Laboratorien keine geeigneten Qualitätssicherungsdaten vorliegen, aus denen die Messunsicherheit bestimmt werden kann, da wesentliche Komponenten der Unsicherheit fehlen. Um der Forderung „ohne größeren experimen-

tellen bzw. mathematischen Aufwand“ nahe zu kommen, werden die folgenden zwei Vorschläge gemacht:

1. Bestimmung der Unsicherheit aus Doppelbestimmungen

Es werden Routineproben ausgewählt und an verschiedenen Tagen mit jeweils neuer Kalibrierung, am besten mit verschiedenen Geräten und unterschiedlichen Mitarbeitern, als unabhängige, vollständige Doppelbestimmung ausgeführt. Die Daten werden nach einem einfachen Verfahren ausgewertet und man erhält damit die relative Standardabweichung der verwendeten Methode, sowohl für verschiedene Matrices, als auch für verschiedene Konzentrationen. Das Verfahren hat den Vorteil, dass die Messunsicherheit über ein breites Proben-, Matrix- und Konzentrationsspektrum ermittelt wird.

2. Bestimmung der Unsicherheit aus Referenzmaterial

Referenzmaterial ist ein Boden, der homogen und stabil ist. Dieser kann kommerziell erworben oder selbst hergestellt werden. Ein zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM) ist für diesen Zweck nicht erforderlich.

Bei diesem Verfahren wird eine definierte Matrix und Konzentration vorgegeben. Hierbei können zumindest mittelfristig die erforderlichen Daten aus der Qualitätssicherung ohne zusätzlichen Aufwand genutzt werden, denn nach DIN EN ISO/IEC 17025<sup>10</sup> sind zur Qualitätssicherung regelmäßig Referenzmaterialien zu untersuchen.

Für beide o.g. Verfahren werden in den Anlagen zum Entwurf „Unsicherheit von Messergebnissen“<sup>27</sup> einfache Auswertungsbeispiele angegeben. Die dort angeführten Beispiele wurden mit dem Tabellenkalkulationsprogramm Excel berechnet und die Excel-Tabellenblätter sind mit den Berechnungsalgorithmen aus Excel dargestellt. Dem Anwender erlaubt diese Darstellungsweise die direkte Übernahme der Beispiele in sein Programm und die Übernahme der zugrundeliegenden Rechenregeln für seine eigenen Probleme. Mit den angegebenen Testdaten und den daraus berechneten Ergebnissen kann ein selbst erstelltes Programm geprüft werden.

### 4.3.3 Qualitätssicherung

Der Bedeutung des Anliegens zur Beurteilung der analytischen Ergebnisunsicherheit entsprechend wurden im Anhang 1 der BBodSchV <sup>1</sup> im Kapitel 4 Festlegungen für die Qualitätssicherung, unterteilt in die Punkte 4.1 „Probennahme und Probenlagerung“ und 4.2 „Probenvorbehandlung und Analytik“ getroffen. Zum letzteren Punkt sind geeignete interne und externe Qualitätssicherungsmaßnahmen, insbesondere hinsichtlich der Reproduzierbarkeit (Präzision) und Richtigkeit der Untersuchungsergebnisse durchzuführen, zu überwachen und zu dokumentieren.

Die interne Qualitätssicherung ist Bestandteil der gesamten Untersuchungsverfahren und sollte regelmäßig (z.B. arbeitstäglich) durchgeführt werden. Alle angewandten Maßnahmen dienen der Erkennung, Beseitigung und Vermeidung von Fehlern. Alle Qualitätssicherungsschritte sind in einem Qualitätssicherungsprogramm festzulegen, das die gesamte Untersuchung umfassen muss. Dabei müssen je nach Matrixzusammensetzung spezifische Qualitätssicherungsmaßnahmen entwickelt werden <sup>16</sup>.

Interne Qualitätssicherungsmaßnahmen sind insbesondere <sup>1,17</sup>

- die Durchführung von unabhängigen Mehrfachbestimmungen,
- die Kalibrierung von Mess- und Prüfmitteln,
- der Einsatz zertifizierter und/oder laborinterner Referenzmaterialien zur Qualitätskontrolle von Reproduzierbarkeit und Richtigkeit und
- die Plausibilitätskontrolle der Untersuchungsergebnisse

Für die externe Qualitätskontrolle ist die erfolgreiche Teilnahme an Vergleichsprüfungen, insbesondere an Ringversuchen und die Kompetenzbestätigung nach DIN EN 45001: 05.90 <sup>20</sup> nachzuweisen. Diese DIN ist durch die weltweit gültige Norm DIN EN ISO/IEC 17025: 04.00 <sup>10</sup> ersetzt worden. Außerdem sind für die angewendeten Untersuchungsverfahren die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645: 05.95 <sup>21</sup> anzugeben.

Mit den eingesetzten Prüfverfahren müssen die Prüf-, Maßnahme- und Vorsorgewerte (nach Anhang 2, BBodSchV) <sup>1</sup> zuverlässig ermittelt werden können. Die angewendeten Bestimmungsverfahren sind zu dokumentieren und für das Analysenergebnis ist eine Messunsicherheit gemäß DIN 1319-3: 05.96 <sup>2</sup> und /oder DIN 1319-4: 02.99 <sup>3</sup> anzugeben <sup>1</sup>.

Zur Analysenkontrolle kommen hauptsächlich zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM), auch Matrix-Referenzmaterialien genannt, zum Einsatz. Diese Materialien werden zur Validierung der Analysenverfahren, sowie zu deren Verifizierung im Labor eingesetzt. Die Anwendung validierter Analysenverfahren ist eine Voraussetzung für die Ermittlung zuverlässiger Analysenwerte. Die genormten Analysenverfahren zur Bodenuntersuchung (DIN- oder ISO-Normen) erfüllen diese Forderung. Eine Besonderheit der Bestimmungsverfahren für Bodenuntersuchungen ist es allerdings, dass nicht die wahren „Total“-Gehalte ermittelt werden können, sondern nach exakt vorgegebenen Verfahrensschritten die extrahierbaren bzw. eluierbaren Schadstoffgehalte bestimmt werden. Deshalb ist die genaue Einhaltung der Extraktionsvorschrift von großer Bedeutung.

Die Überprüfung des Analysenverfahrens in unabhängigen Laboratorien an homogenen, typischen Bodenproben erfolgt im Rahmen von Ringversuchen, aus denen Kenndaten für die Genauigkeit des jeweiligen Analysenverfahrens ermittelt werden, die als Validierungsdaten in der Norm aufgeführt sind. Diese Ringversuchsdaten sagen aber nur etwas über die Präzision des Gesamtverfahrens unter Vergleichsbedingungen aus. Die Messunsicherheit des jeweiligen Labors muss mit Hilfe geeigneter Methoden von jedem Labor selbst ermittelt und zusammen mit dem Messergebnis angegeben werden. Die Methode zur Ermittlung der Messunsicherheit für chemische Messungen ist, wie schon erwähnt, ausführlich und beispielhaft für verschiedene Messverfahren der analytischen Chemie im EURACHEM/CITAC Guide „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ <sup>14</sup> beschrieben, bisher aber noch nicht in allen Laboratorien, die sich mit Bodenuntersuchungen beschäftigen, eingeführt.

Die Aufstellung eines kompletten Unsicherheitsbudgets (s. a. Kapitel 4.3.2.1) wird für chemische Messungen, die häufig aus mehrstufigen Analysenverfahren resultieren, als

zeitaufwendig, schwierig und kostenintensiv angesehen und ist nur bei Präzisionsanalysen (z.B. im Rahmen von Zertifizierungen) relevant.

Ein Hauptproblem ist weiterhin auch die Unkenntnis systematischer Fehler, die mit der genannten Vorgehensweise, der Aufstellung eines kompletten Unsicherheitsbudgets, nicht ermittelt werden können. Diese systematischen Fehler sind nur mit geeigneten zertifizierten Referenzmaterialien zu ermitteln.

Mit der Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM) wird eine Basis für eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse geschaffen. Am aussagefähigsten ist die Verwendung von ZRM mit möglichst gleicher Matrixzusammensetzung wie die Analyseprobe. Von S. Noack<sup>15</sup> wird ein praktikabler Weg zur Berechnung der Messunsicherheit und einer Beurteilung der Richtigkeit beschrieben, der auf der Verwendung von Boden-ZRM, der Anwendung von bekannten Analytzusätzen (Dotierung, Additionsmethode) und der Berücksichtigung von Ringversuchsdaten beruht.

Bei der Anwendung einer dotierten Probe ist die Aussagefähigkeit stark eingeschränkt, da oft die chemischen Bindungsformen des zugesetzten Schadstoffes nicht mit denen des in der Probe bereits vorhandenen Schadstoffes übereinstimmen. Dies kann Einfluss auf die Extraktions- bzw. Elutionsausbeute haben.

Boden-Referenzmaterialien, vor allem solche, für die extrahierbare Gehalte zertifiziert sind, stehen zur Zeit (auch weltweit) nur in sehr begrenzter Anzahl zur Verfügung. Das gilt insbesondere für Boden-ZRM mit organischen Schadstoffgehalten. Da in der BBodSchV<sup>1</sup> (Anhang 1, Kap. 4.2) aber die Verwendung von Referenzmaterialien als qualitätssichernde Maßnahme vorgeschrieben ist, werden aus Gründen der Kostensparnis bei Routineuntersuchungen auch laborinterne Referenzmaterialien verwendet (siehe auch Kap. 4.3.2.2). Sinnvoll ist deren Einsatz aber erst nach Prüfung auf Gleichwertigkeit mit dem jeweiligen ZRM. Bisher hat sich diese Vorgehensweise noch nicht durchgesetzt. Verstärkte Aufmerksamkeit sollte daher zukünftig auf die Förderung zur Herstellung von Boden-ZRM gerichtet werden, um die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der ermittelten Bodenuntersuchungsergebnisse bei einem Schadensfall oder bei vorsorgender Untersuchung noch besser belegen zu können.

Die zu zertifizierenden Schadstoffgehalte sollten sich dabei an den Vorsorgewerten orientieren. Da aber auch die Zahl der Bodenuntersuchungen für Schadstoffe oder Schadstoffgruppen, für die noch keine Maßnahme-, Prüf- oder Vorsorgewerte in der BBodSchV festgelegt sind, ständig steigt, müssen dafür ebenfalls ZRM entwickelt werden. Das gilt z. B. auch für Böden mit Mineralölkohlenwasserstoffgehalten, mit Benzolderivatgehalten (BTEX) und mit Chrom(VI)-Gehalten<sup>18</sup>.

Das Anforderungsprofil an eine umfassende Qualitätssicherung für die Beurteilung der analytischen Ergebnisunsicherheit (nach BBodSchV, Anhang 1, Pkt. 4.2: „Probenvorbereitung und Analytik“) <sup>1</sup> sollte wie folgt aussehen<sup>28</sup>:

#### Probenaufbereitung

- Doppelaufschlüsse/-extraktionen (Kontrolle der Homogenität des Probenmaterials)

#### Probenextraktion

- Parallelaufschlüsse/-extraktionen
- Einsatz von Standardreferenzmaterialien
- Einsatz von projektinternen Standards: falls für das/die verwendete(n)
- Extraktionsverfahren oder für das untersuchte Material keine zertifizierten Werte für Standardreferenzmaterialien vorhanden sind, „Zertifizierung“ von projektinternen Materialien mittels Ringuntersuchung.
- Blindlösungen

## Messung

### Festschreibung von Bestimmungsgrenzen

- Doppelmessungen
- Einsatz von Standardreferenzmaterialien zur Kontrolle der Analytik
- Blindwerte
- Einsatz von projektinternen Standards als „Mitlaufproben“
- Austausch von Proben mit anderen Laboratorien (⇒Ringuntersuchung)

## Analytische Datenauswertung

- Nachweis und Bestimmungsgrenzen
- Reproduzierbarkeit
- Ausreissertests

### **4.3.4 Probleme beim Umgang mit der Messunsicherheit in der Praxis**

Die DIN EN ISO/IEC 17025:04.00<sup>10</sup>, die für alle akkreditierten Laboratorien bindend ist, enthält u. a. einen Abschnitt mit den bereits genannten Forderungen zur Angabe und Ermittlung der Messunsicherheit bei Analyseergebnissen. Diesen Forderungen hat sich jedes akkreditierte Prüf- und Kalibrierlaboratorium zu stellen.

In der Praxis wird dieses Thema von den Laboratorien sehr kontrovers diskutiert. Obwohl die fachliche Notwendigkeit für die Bestimmung der Vergleichbarkeit und der Messunsicherheit voll anerkannt wird, stehen Fragen der Aufwandsvergütung häufig im Vordergrund.

Die Kenntnis der Sicherheit eines Analyseergebnisses ist ein Maß dafür, inwieweit man erwarten kann, dass der wahre Wert der Probe mit einer anzugebenden Wahrscheinlichkeit im Intervall  $\pm U$  um den angegebenen Analysenwert liegt. Diese durchaus sinnvolle Angabe der Messunsicherheit soll den Anwender vor einer Überbewertung

der Präzision des Analysenergebnisses bewahren. Die Kenntnis der Messunsicherheit ist für Gehalte, die weit entfernt von Grenz- oder Richtwerten liegen, unwesentlich. Liegt aber der ermittelte Analysenwert nahe dem Grenzwert und kann eine Überschreitung diesbezüglich nicht ausgeschlossen werden, so ist die Forderung zur Angabe der Messunsicherheit notwendig. Auch in den Fällen, wo bei Forschungsaufgaben aus vorliegenden Messdaten Schlussfolgerungen für neue Entwicklungen gezogen oder neue Modelle entwickelt werden sollen, ist die Kenntnis der Messunsicherheit der Analysenwerte von grosser Bedeutung.

Die einzelnen Verfahren zur Ermittlung der Messunsicherheit erfordern einen unterschiedlichen Zeitaufwand. Wenn man die in der DIN 1319-4: 12.85<sup>3</sup> beschriebene Vorgehensweise nutzen will, erscheint es einfacher, eine komplette Mehrfachbestimmung an der Analysenprobe durchzuführen, als „einen halben Tag zu rechnen“<sup>19</sup>.

Diese Tatsache sollte bei der Auswahl der anzuwendenden Möglichkeiten unter dem Aspekt der Kostenoptimierung Beachtung finden.

Bei der Nutzung der Ringversuchsergebnisse greift man auf die Vergleichsstandardabweichung zurück. Diese geht aus dem Vergleich aller Laboratorien hervor und ist somit in der Regel durch einen recht hohen Betrag gekennzeichnet. Daraus folgt, dass die Auswertung der Ringversuchsergebnisse zwar schnell realisiert ist, aber die größten Messunsicherheiten liefert.

Die DIN EN ISO/IEC 17025<sup>10</sup> fordert deshalb auch, dass der Aufwand, mit dem die Ermittlung der Unsicherheit zu erfolgen hat, von den Anforderungen des Kunden bzw. vom Vorhandensein von engen oder weniger engen Spezifikationsgrenzen abhängig gemacht wird.

Vom Auftraggeber ist es also durchaus legitim, das Untersuchungslabor zu befragen, wie die Messunsicherheit ermittelt wurde. Die Forderung der Angabe einer Messunsicherheit pauschal und vorab zu einem Analysenverfahren (für einen „Qualitätsvergleich“ bei Ausschreibungen) ist abzulehnen, da sie sich auf ein noch zu ermittelndes Analysenergebnis bezieht und nur dort sinnvoll ist.

Die ermittelte Messunsicherheit wird sich immer auf die angelieferte Probe beziehen, ohne Betrachtung des Unsicherheitsbeitrages der Probennahme.

Messunsicherheiten werden immer von Labor zu Labor unterschiedlich sein. Das hängt davon ab, wie (woraus) sie ermittelt wurden, sei es aus Ringversuchen, aus zertifizierten Referenzmaterialien, aus dotiertem Analyt u.a..

Bei der Angabe der Messunsicherheiten von Messdaten sollte jeder Analytiker erläutern, um welche Unsicherheit es sich handelt, d.h. mit welcher der genannten Methode er sie ermittelt hat, welche erweiterte Messunsicherheit angegeben wird ( $k=2$ ;  $k=3$ ) und auf wieviele signifikante Stellen die Messunsicherheit angegeben ist. Es wäre anzustreben, dass diesbezüglich ein einheitliches Procedere in Deutschland zur Anwendung kommt. Die Methoden zur Unsicherheitsermittlung sollten verfahrensspezifisch erarbeitet und angewendet werden.

#### **4.4 Das Problemfeld „Meßunsicherheit“ in der Legislative und im praktischen Vollzug**

##### **4.4.1 Die Unsicherheit mit der Meßunsicherheit**

In den vorangegangenen Kapiteln 4.2 und 4.3 wurden die naturwissenschaftlichen und statistischen Grundlagen des Begriffes Meßunsicherheit hinreichend diskutiert und Vorschläge für die wissenschaftliche bzw. analytische Praxis unterbreitet. Eine gänzlich andere Betrachtung soll in diesem und den folgenden Kapiteln im Vordergrund stehen: Welche Auswirkung hat das Problemfeld „Meßunsicherheit“ in der Praxis? Wie wird auf Verwaltungs- und Betroffeneneseite damit umgegangen? Ist ein überschrittener Grenzwert wirklich überschritten, insbesondere wenn er kostenpflichtige Folgemaßnahmen auslöst?

Das Beispiel kann auf beliebige Fälle angewendet werden: Eine Verwaltungsbehörde gestattet eine Maßnahme unter der Auflage, einen chemischen oder physikalischen Meßwert von z. B. 100 während der Durchführung einzuhalten. Die behördliche oder gutachterliche Überwachung der Maßnahme belegt eine Überschreitung des Meßwertes

um 10 %, es wurden also 110 Einheiten gemessen. Daraufhin beschliesst die Behörde den Entzug der Genehmigung zur Durchführung, bis die Einhaltung des „Grenzwertes“ sichergestellt ist. Der Betroffene zweifelt die Richtigkeit des Meßwertes an und verweist auf die Meßungenaugigkeit des Verfahrens bzw. Gerätes. Eine neutrale Überprüfung ergibt, daß in einem Meßbereich zwischen 50 und 150 mit Meßungenaugigkeiten von 15 % zu rechnen ist. Hat somit der Betroffene den Grenzwert eingehalten, da ein Meßwert von 110 Einheiten auch 95 gewesen sein könnten? Wie würde ein Gericht diesen Fall beurteilen?

Diese Ausführungen mögen genügen, um die prinzipielle Brisanz des Themas Meßungenaugigkeit in der Praxis zu demonstrieren. In den Folgekapiteln wird zum einen der Umgang mit dem Thema Meßungenaugigkeit in Rechtsvorschriften beleuchtet, die wie die BBodSchV im Umweltbereich angesiedelt sind, zum anderen wird von diesbezüglichen Erfahrungen im praktischen Vollzug berichtet. Resümierend werden Vorschläge unterbreitet, die in eine novellierte BBodSchV einfließen könnten.

#### **4.4.2 Vorgehensweise in verwandten Rechtsbereichen**

Nachfolgend werden Inhalte zum Thema Grenzwert-Prüfwert und Meßunsicherheit in verschiedenen Rechtsvorschriften und Regelwerken dargestellt und beleuchtet. Folgende Werke fanden Berücksichtigung:

- Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe
- Trinkwasserverordnung - TrinkwV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 5. Dezember 1990 (BGBl. I S. 227), zuletzt geändert durch Verordnung vom 1. April 1998 (BGBl. I S. 698) <sup>29</sup>
- Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21.5.2001 <sup>30</sup>
- Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992 (BGBl. I , S. 912), geändert am 6. März 1997 (BGBl. I , S. 446) <sup>31</sup>

- Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (Bioabfallverordnung – BioAbfV) vom 21. September 1998 (BGBl. I S. 2955) <sup>32</sup>
- Düngemittelverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 4. August 1999 (BGBl. I S. 1758), geändert durch Verordnung vom 17. November 1999 (BGBl. I S. 2206) <sup>33</sup>
- Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Kleinfeuerungsanlagen - 1. BImSchV) i. d. F. der Bekanntmachung vom 14. März 1997 (BGBl. I S. 1490) <sup>34</sup>
- Dreiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Festlegung von Konzentrationswerten - 23. BImSchV) vom 16. Dezember 1996 (BGBl. I S. 1962) <sup>35</sup>
- Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen - Technische Regeln – der LAGA –Länderarbeitsgemeinschaft Abfall vom 06. November 1997 <sup>36</sup>

#### **4.4.2.1 Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 5. Dezember 1990**

Die bis Jahresende 2002 gültige Trinkwasserverordnung erklärt in § 2 Absatz 1:

„Im Trinkwasser dürfen die in der Anlage 2 festgesetzten Grenzwerte für chemische Stoffe nicht überschritten werden“.

In § 3 wird vergleichbar ausgeführt:

„Um einer nachteiligen Beeinflussung des Trinkwassers vorzubeugen und um eine einwandfreie Beschaffenheit des Trinkwassers sicherzustellen, dürfen im Trinkwasser die in der Anlage 4, im Falle des Erlasses einer Rechtsverordnung nach § 4 Abs. 2 die dort festgesetzten Grenzwerte nicht überschritten werden...“

In § 4 Absatz 1 und 2 werden mögliche Ausnahmen hiervon wie folgt geregelt:

„(1) Die zuständige Behörde kann in Notfällen zulassen, daß von den in der Anlage 2 festgesetzten Grenzwerten bis zu einer von ihr festzusetzenden Höhe für einen befristeten Zeitraum abgewichen werden kann, wenn dadurch die menschliche Gesundheit

nicht gefährdet wird und die Trinkwasserversorgung nicht auf andere Weise sichergestellt werden kann.

(2) Die Landesregierungen werden ermächtigt, durch Rechtsverordnung zuzulassen, daß von den in Anlage 4 festgesetzten Grenzwerten bis zu einer von ihnen festzusetzenden Höhe abgewichen werden kann, soweit die Abweichungen gesundheitlich unbedenklich sind und soweit dies erforderlich ist, um folgenden regionalen Gegebenheiten Rechnung zu tragen...“

Somit kommt den in der TrinkwV in den Anlagen 2 – 4 genannten Stoffkonzentrationen eindeutig Grenzwertcharakter zu, wengleich Überschreitungen gemäß § 4 geduldet werden können. Diese Duldung basiert allerdings einzig auf dem Umstand eines Notstandes.

Der Problematik der Meßgenauigkeit wird in den Anlagen 2 und 4 Rechnung getragen, die die Grenzwerttabellen enthalten. Es werden hier für jeden Meßwert bzw. jede Stoffkonzentration zulässige Fehler des Meßwertes angegeben (z.B. Grenzwert für Nitrat: 50 mg/l; zulässiger Fehler:  $\pm 2$  mg/l).

Eine Verfahrensweise, wie mit diesen Angaben im Vollzug umzugehen ist, ist nicht beschrieben.

#### **4.4.2.2 Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung 2001**

Die Verordnung enthält als Artikel 1 die Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung –TrinkwV2001). Diese Verordnung dient der Umsetzung der Richtlinie 98/83/EG des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 03. November 1998 (ABl. EG Nr. L 330 S.32). Alle im folgenden genannten Paragraphen beziehen sich auf den oben zitierten Artikel 1.

In §6 (Chemische Anforderungen) Absatz 2 steht bzgl. chemischer Schadstoffe:

„Im Wasser für den menschlichen Gebrauch dürfen die in Anlage 2 festgesetzten Grenzwerte für chemische Parameter nicht überschritten werden....“.

Analog legt § 7 (Indikatorparameter) die Einhaltung von sogenannten Indikatorparameter fest.

In § 15 (Untersuchungsverfahren und Untersuchungsstellen) Absatz 2 wird die Zuverlässigkeit von Verfahren geregelt: „Die Untersuchungen auf die in Anlage 5 Nr. 2 und 3 genannten Parameter sind nach Methoden durchzuführen, die hinreichend zuverlässige Meßwerte liefern und dabei die in Anlage 5 Nr. 2 und 3 genannten spezifischen Verfahrenskennwerte einhalten“.

Die Anlage 5 (Spezifikationen für die Analyse der Parameter), Kap. 2 (Parameter, für die Verfahrenskennwerte spezifiziert sind) präzisiert den Sachverhalt näher. Für die gelisteten Parameter sollen die spezifizierten Verfahrenskennwerte gewährleisten, „dass das verwendete Analysenverfahren mindestens geeignet ist, dem Grenzwert entsprechende Konzentrationen mit den nachstehend genannten Spezifikationen für Richtigkeit, Präzision und Nachweisgrenze zu messen. Unabhängig von der Empfindlichkeit des verwendeten Analysenverfahrens ist das Ergebnis mindestens auf die gleiche Dezimalstelle wie bei dem jeweiligen Grenzwert in den Anlagen 2 und 3 anzugeben“.

Es folgt eine Auflistung sämtlicher Schadstoffparameter mit Angabe von Werten für Richtigkeit, Präzision und Nachweisgrenze in % des Grenzwertes. Sie liegen parameterabhängig zwischen 6,25 % und 25 %. Dies bedeutet, daß für die Meßverfahren im kritischen Bereich des Grenzwertes eine zulässige maximale Meßunsicherheit definiert ist und gleichzeitig sichergestellt werden muß, daß der jeweilige Grenzwert deutlich über der Nachweisgrenze liegt (parameterabhängig Faktor 4 – 10).

Die TrinkwV2001 beinhaltet somit erwartungsgemäß wie die aktuell gültige Trinkwasserverordnung Grenzwerte, wobei der Umstand der Meßungenauigkeit von Verfahren bzw. Meßwerten vom Prinzip her vergleichbar gehandhabt wird.

Eine Verfahrensweise, wie mit diesen Angaben im Vollzug umzugehen ist, ist nicht beschrieben.

#### 4.4.2.3 Abfall- und Klärschlammverordnung (AbfKlärV)

Die AbfKlärV regelt das Aufbringen von Klärschlamm aus Abwasserbehandlungsanlagen auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden. Aus § 1 (Anwendungsbereich) Absatz 3 geht der Grenzwertcharakter der in der Verordnung genannten Meßwerte hervor: „Die betroffenen Stellen wirken darauf hin, daß die in dieser Verordnung genannten Grenzwerte soweit wie möglich unterschritten werden. Die in der Verordnung genannten Bodengrenzwerte 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“. Konkretisiert wird diese Ausführung in Absatz 8 von § 4 (Aufbringungsverbote und Beschränkungen): „...Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich 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 Trockenmasse)...“.

Im Anhang 1 (Probennahme, Probenvorbereitung und Untersuchung von Klärschlamm und Boden) wird im Kap. 3 der Umstand einer Überschreitung der Grenzwerte geregelt: „Die Überschreitung eines der nach § 4 Abs. 8, 10, 11 und 12 zulässigen Gehalte ist grundsätzlich nachgewiesen, wenn die ermittelten Gehalte

- des jeweiligen Schwermetalls 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.

Somit legt die AbfKlärV maximale Toleranzen für Meßungenauigkeiten fest. Eine Überschreitung eines Grenzwertes liegt nicht schon mit einem Meßwert über dem Grenzwert vor, sondern erst mit einer Überschreitung des Grenzwertes, der um die jeweilige Meßtoleranz erhöht wird.

#### **4.4.2.4 Bioabfallverordnung (BioAbfV)**

Die BioAbfV regelt die Behandlung, Untersuchung und Aufbringung von unbehandelten und behandelten Bioabfällen und Gemischen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzten Böden.

In § 1 (Anwendungsbereich) Absatz 5 wird auf den Grenzwertcharakter der in der Verordnung gelisteten Schadstoffgehalte hingewiesen: „Die in Absatz 2 Genannten wirken darauf hin, daß die in dieser Verordnung genannten Schadstoffhöchstwerte für unbehandelte und behandelte Bioabfälle und Gemische soweit wie möglich unterschritten werden...“.

In Absatz 3 von § 4 (Anforderungen hinsichtlich der Schadstoffe und weiterer Parameter) sind die maximalen Schadstoffgehalte für aufzubringende Bioabfälle aufgeführt: „...Die folgenden Schwermetallgehalte (Milligramm je Kilogramm Trockenmasse des aufzubringenden Materials) dürfen bei Aufbringung gemäß § 6 Abs. 1 Satz 1 und 2 nicht überschritten werden...“. Es folgt eine Auflistung von Schwermetallgehalten.

Weiter heißt es: „...Ein Wert nach Satz 1 und 2 gilt als eingehalten, wenn der Wert im gleitenden Durchschnitt der vier zuletzt nach Absatz 5 durchgeführten Untersuchungen nicht überschritten wird und kein Analysenergebnis den Wert um mehr als 25 vom Hundert überschreitet. Die zuständige Behörde kann im Einvernehmen mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde eine Überschreitung einzelner Schwermetallgehalte nach Satz 1 zulassen, wenn Beeinträchtigungen des Wohls der Allgemeinheit nicht zu erwarten sind. Die zuständige Behörde kann im Einvernehmen mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde bei regionalen Verwertungskonzepten in Gebieten mit geogen oder standortspezifisch bedingt erhöhten Schwermetallgehalten im

Boden eine Überschreitung einzelner Schwermetallgehalte nach Satz 1 zulassen, wenn Beeinträchtigungen des Wohls der Allgemeinheit nicht zu erwarten sind. Die Sätze 4 und 5 gelten nicht für Cadmium“.

Als Kernaussage bzgl. der Meßunsicherheit für die Analysen von aufzubringenden Materialien läßt sich somit eine tolerierte Überschreitung der jeweiligen Grenzwerte von 25 % feststellen.

In § 9 (Bodenuntersuchungen) wird die Untersuchung der Böden, auf die Bioabfälle ausgebracht werden sollen, abgehandelt. Absatz 2 regelt die diesbezüglichen maximal zulässigen Bodengehalte: „...Bestehen Anhaltspunkte, dass bei einer Aufbringungsfläche die nachfolgend genannten Bodenwerte (Milligramm je Kilogramm Trockenmasse) überschritten werden, soll die zuständige Behörde im Einvernehmen mit der zuständigen landwirtschaftlichen Fachbehörde oder auf deren Verlangen die erneute Aufbringung von behandelten Bioabfällen oder Gemischen untersagen, wenn folgende Bodenwerte überschritten werden...“. Es folgt eine bodenartabhängige Auflistung von Grenzwerten für Schwermetalle.

In Anhang 3 werden Vorgaben zur Probennahme, Probenvorbereitung und Untersuchung von unbehandelten und behandelten Bioabfällen gemacht. Kap. 1.3 des Anhangs fordert die Durchführung von mindestens zwei parallelen Messungen, wobei gleichwertige Methoden zugelassen sind. Kap. 2 regelt die Angabe und Berechnung der Ergebnisse: „Soweit es bei den einzelnen Untersuchungsparametern dieses Anhangs nicht anders vorgeschrieben ist, sind die Ergebnisse der jeweiligen zwei parallelen Messungen und ihr arithmetischer Mittelwert anzugeben. Die Mittelwertbildung ist nur zulässig, wenn die Differenz der beiden Einzelwerte die methodenübliche Wiederholbarkeit...“ (hier ein Fußnotenverweis: „Zur Ermittlung siehe z. B. ISO 5725. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results...“). „...nicht überschreitet. Im Falle einer derartigen Überschreitung sind eine Überprüfung auf mögliche Ursachen der überhöhten Differenz und eine dritte Messung erforderlich. Sofern die Überprüfung der überhöhten Differenz keine eindeutige Ursache erbracht hat, ist als Endergebnis der mittlere der drei der Größe nach geordneten Einzelwerte (Median) an-

zugeben“. In Kap. ist bezüglich einer Überschreitung der Grenzwerte festgelegt, daß diese grundsätzlich nachgewiesen ist, „wenn die ermittelten Gehalte um mehr als 10 % über dem Grenzwert liegen“.

Als Kernaussage bzgl. der Meßunsicherheit für die Analysen von Böden, auf die ausgebracht werden soll, läßt sich somit eine tolerierte Überschreitung der jeweiligen Grenzwerte von 10 % feststellen.

#### **4.4.2.5 Düngemittelverordnung**

Die Düngemittelverordnung legt fest, in welchen Bereichen sich Stoffgehalte von Substanzen mit düngender Wirkung befinden müssen.

In den Absätzen 1 und 2 von § 6 sind hierbei nähere Aussagen zu Toleranzen getroffen:

„(1) Bei Düngemitteln, die einem zugelassenen Düngemitteltyp entsprechen, werden für Abweichungen der angegebenen Gehalte an typbestimmenden Bestandteilen, Nährstoffformen und Nährstofflöslichkeiten sowie an Nebenbestandteilen von den bei der Überwachung festgestellten Gehalten die in Anlage 4 aufgeführten Toleranzen festgesetzt. Sind in Anlage 1 keine Höchstgehalte für typbestimmende Bestandteile, Nährstoffformen oder Nährstofflöslichkeiten festgesetzt, so dürfen die angegebenen Gehalte für Düngemittel der Abschnitte 1, 2, 3 und 4 auch über die nach Satz 1 festgesetzten Toleranzen hinaus überschritten werden. Andere Toleranzen werden nicht eingeräumt.

(2) Die Toleranzen gelten nicht für in Anlage 1 festgesetzte oder in der Kennzeichnung angegebene Mindest- oder Höchstgehalte“.

Anlage 4 führt hierzu in Kap. 3 für organische und organisch-mineralische Düngemittel ohne Verwendung von organischen Abfällen zur Verwertung näher aus, daß in Abhängigkeit vom Nährstoffgehalt des Sekundärrohstoffdüngers bestimmte prozentuale Abweichungen vom angegebenen Gehalt zulässig sind. Sie variieren je nach Nährstoffart und angegebenem Nährstoffgehalt (Herstellerangabe) zwischen 20 und 50 %.

Resümierend kann hier festgestellt werden, daß dem Umstand von analytischen Meßungsgenauigkeiten und wohl auch produktionsbedingten Schwankungen durch Einräumung von Toleranzen Rechnung getragen wird.

#### **4.4.2.6 Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen - 1. BImSchV**

Die Verordnung, die die Begrenzung gasförmiger Immissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen regelt, beschreibt in Absatz 2.4 in der Anlage IIIa:

„Die Anforderungen an den Stickstoffoxidgehalt des Abgases gelten als eingehalten, wenn unter Berücksichtigung der Meßtoleranzen gemäß DIN EN 267, Ausgabe Oktober 1991,

a) bei einstufigen Brennern die in den Prüfpunkten des Arbeitsfeldes ermittelten Werte die festgelegten Grenzwerte nicht überschreiten,

b) bei Kesseln und Kessel-Brenner-Einheiten der nach DIN 4702 Teil 8, Ausgabe März 1990, sowie bei mehrstufigen oder modulierenden Brennern der in Anlehnung an diese Norm ermittelte Norm-Emissionsfaktor EN die festgelegten Grenzwerte nicht überschreitet“.

Die DIN EN 267 (Ölbrenner mit Gebläse - Begriffe, Anforderungen, Prüfung, Kennzeichnung; Deutsche Fassung EN 267:1999) toleriert diesbezüglich eine durch Meßungsgenauigkeit bedingte Überschreitung des Grenzwertes in Form der Angabe von Zahlenwerten ( $\pm 10$  ppm).

#### **4.4.2.7 Verordnung über die Festlegung von Konzentrationswerten - 23. BImSchV**

Laut § 1 legt diese Verordnung „für bestimmte Straßen oder bestimmte Gebiete, in denen besonders hohe, vom Verkehr verursachte Immissionen zu erwarten sind, Konzentrationswerte für luftverunreinigende Stoffe fest, bei deren Überschreiten Maßnahmen

nach § 40 Abs. 2 Satz 1 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes zu prüfen sind, und bestimmt die anzuwendenden Meß- und Beurteilungsverfahren“.

Im Anhang II ist ein Verfahren zur Bestimmung von Ruß in der Außenluft beschrieben. Hierin werden in Absatz 5 Verfahrenskenngrößen ausgewiesen:

„Die Nachweisgrenze für elementaren Kohlenstoff beträgt unter den oben dargelegten Probenahmebedingungen 0,18 mg/m<sup>3</sup>. Die einfache Standardabweichung des Verfahrens liegt für den Konzentrationsbereich des elementaren Kohlenstoffes bis 5 mg/m<sup>3</sup> bei 15 vom Hundert und für den Bereich zwischen 5 mg/m<sup>3</sup> und 15mg/m<sup>3</sup> bei 5 vom Hundert“.

Somit werden in dieser Verordnung für die Bestimmung von Ruß konzentrationsabhängige Meßungenauigkeiten in Form der einfachen Standardabweichung angegeben. Eine Verfahrensweise, wie mit diesen Angaben im Vollzug umzugehen ist, ist nicht beschrieben.

#### **4.4.2.8 Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen / Abfällen der LAGA**

Diese sogenannten technischen Regeln wurden in der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) abgestimmt. Der Beschluß zur befristeten Einführung wurde von der Umweltministerkonferenz am 18./19.05.1994 verabschiedet. Die Regeln werden in den einzelnen Bundesländern in unterschiedlich tiefer Ausprägung umgesetzt. Eines der Kernelemente dieses Regelwerkes ist die schadstoffkonzentrationsabhängige Zuweisung einiger Reststoffe (Boden, Straßenaufbruch, Bauschutt, Schlacken u. a.) zu unterschiedlichen Verwertungswegen.

So behandelt Kap II.1 mineralische Reststoffe und Abfälle aus dem Baubereich, Altlasten und Schadensfällen.

Aussagen zum Komplex Meßunsicherheit finden sich in Kap. II.1.4, welches die Verwertung von Recyclingbaustoffen/Bauschutt geregelt. In Abhängigkeit von den festgestellten Schadstoffgehalten werden die Recyclingbaustoffe und ggfs. nicht aufbereiteter Bauschutt Einbauklassen zugeordnet. Die Zuordnungswerte Z0, Z1.1, Z1.2 und Z2

stellen die Obergrenze der jeweiligen Einbauklasse bei der Verwendung dieser Materialien dar. Kap. II.1.4.4 führt zur Eigenkontrolle, Qualitätssicherung und Dokumentation aus:

...Für den Eignungsnachweis, die Eigen- und Fremdüberwachung gelten die Zuordnungswerte der Tabellen II.1.4-5 und II.1.4-6.

Unabhängig davon gilt, daß Überschreitungen der Zuordnungswerte nur im Rahmen der Meßungenauigkeiten tolerierbar sind. Sie dürfen nicht systematisch sein.

Eine systematische Überschreitung liegt vor, wenn der zulässige Wert eines Parameters bei zwei aufeinanderfolgenden Überwachungen um mehr als die Meßungenauigkeit überschritten wird“.

Analoge Ausführungen finden sich in den entsprechenden Abschnitten für Schlacken aus Eisen-, Stahl- und Tempergießereien, Schlacken und Aschen aus thermischen Abfallbehandlungsanlagen und Giessereisanden, eigenartigerweise jedoch nicht für die Abfallart Boden.

Wo ausgeführt, bedeuten Überschreitungen im Rahmen der Meßungenauigkeit somit eine Einhaltung des Zuordnungswertes, wobei jedoch der Begriff Meßungenauigkeit nicht näher spezifiziert bzw. quantifiziert wird.

#### **4.4.2.9 Zusammenfassende Betrachtung**

Als Resümee der Betrachtung des Problemfeldes der Messunsicherheit in verwandten Rechtsgebieten kann folgendes festgestellt werden:

- Auf den Umstand der Meßungenauigkeit von Verfahren wird in allen untersuchten Regelwerken hingewiesen.
- Eine explizite Angabe von Meßunsicherheiten (in % oder als Zahlenwert) erfolgt bei sieben der acht betrachteten Regelwerke.
- Die Konsequenz, die sich daraus für Grenzwertbetrachtungen ergibt, ist nur bei fünf der ausgewerteten Regelwerke explizit benannt.

Die nachfolgende Tabelle faßt diese Aussagen zusammen:

**Tabelle 1: Angaben zur Meßunsicherheit in den der BBodSchV verwandten Rechtsbereichen (x: Aussage vorhanden; -: Aussage fehlt; \*: Werte sind keine Grenzwerte im engeren Sinne)**

Regelwerk	Hinweis auf das Problemfeld Meßungenauigkeit	Explizite Angabe von Meßungenauigkeiten	Konsequenz der Grenzwertüberschreitung im Bereich der Meßungenauigkeit
TrinkwV	x	x	-
TrinkwV(2001)	x	x	-
AbfKlärV	x	x	x
BioAbfV	x	x	x
DüngemittelV	x	x	x*
1. BImSchV bzw. DIN EN 267	x	x	x
23. BImSchV	x	x	-
Techn. Regeln LAGA	x (teilweise)	-	x

#### 4.4.3 Praxiserfahrungen im Vollzug der BBodSchV

Wie verhalten sich Vollzugsbehörden, wenn bei zu bewertenden Flächen Prüf- oder Massnahmenwerte überschritten sind und diese Überschreitungen sich im Bereich der Messungenauigkeit befinden. Anders formuliert, wie streng werden Prüf- oder Massnahmenwertüberschreitungen mit Folgemassnahmen belegt. Wie reagieren Behörden auf Massnahmenpflichtige, die einen Bescheid mit Verweis auf die Messunsicherheit anfechten. Mit diesen Fragestellungen wurden einige Mitarbeiter von Fach- bzw. Vollzugsbehörden auf unterschiedlicher Verwaltungsebene hinsichtlich ihrer eigenen Erfahrungen / Entscheidungen oder Kenntnisse aus Kollegenkreisen konfrontiert<sup>37-52</sup>.

Das Ergebnis war überraschend einheitlich. Keine der befragten Personen kannte Fälle oder hatte Fälle bearbeitet, bei denen massnahmen- oder sanierungspflichtige Dritte behördliche Anordnungen oder Bescheide zurückgewiesen hätten mit der Begründung, dass Überschreitungen von Interventionswerten im Rahmen der Messungenauigkeit lägen.

Auch auf die Frage, wie die Behörden mit einer solchen Problemstellung umgehen würden, wurden durchgängig vergleichbare Statements abgegeben. Demnach ist das Problemfeld Messunsicherheit zwar vielen Befragten bewusst, jedoch spielt es für den Vollzug der BBodSchV derzeit keine massgebliche Rolle. Hierfür sind Gründe auf beiden Seiten verantwortlich:

1. Die Massnahmenpflichtigen haben zumeist nicht das Wissen über das Zustandekommen von Messwerten und ihre Fehlermöglichkeiten und hinterfragen nicht deren Richtigkeit.
2. Das Obrigkeitsdenken und die Unanfechtbarkeit behördlicher Entscheidungen dürfen als typisch deutsche Tugenden angesehen werden.
3. Behördliche Entscheidungen für Massnahmen werden nicht auf der Basis einzelner Grenzwertüberschreitungen getroffen werden, sondern grundsätzlich unter Würdigung der gesamten (Schadstoff-)Situation. Die Beurteilung erfolgt, wie auch die Verordnung dies vorschreibt, in einer Einzelfallentscheidung. Daneben ist genereller Konsens, dass gemäss dem Verwaltungsverfahrensgesetz Entscheidungen grundsätzlich unter Wahrung der Verhältnismässigkeit gefällt werden.

Diese Verhältnismässigkeit wurde und wird im Einzelfall so interpretiert, dass Überschreitungen von Interventionswerten schon sehr deutlich sein müssen, um zu Folge-massnahmen zu führen. Bei Messergebnissen im Bereich von Interventionswerten und unklaren Konsequenzen befürworteten einige Befragte eine Wiederholung der Proben-nahme und Analyse, wobei diese zum Teil von der Behörde begleitet oder selbst durch-geführt werden.

Gestützt wird die oben beschriebene Vorgehensweise bei Beurteilungsverfahren der Behörden durch die Definitionen, Erläuterungen und Hinweise im BBodSchG und der BBodSchV zum Umgang mit bzw. dem Grenzwertcharakter von Prüf-, Massnahmen- und Vorsorgewerten:

Die Prüfwerte stellen in der BBodSchV keine Grenzwerte dar, bei deren Überschreitung eine schädliche Bodenverunreinigung vorliegt, die weiter zu untersuchen ist. Vielmehr besagen diese Werte im Umkehrschluss, dass bei Unterschreitung das Vorhandensein einer schädlichen Bodenverunreinigung ausgeschlossen wird (vgl. § 4 Absatz 2 BBodSchV). Bei Überschreitung hat eine einzelfallbezogene Prüfung zu erfolgen, für die eine weitergehende technische und analytische Untersuchung (sogenannte Detailuntersuchung) nur eine Möglichkeit darstellt. Aus nachvollziehbaren Gründen dürfte diese Möglichkeit umso eher in Betracht gezogen werden, je höher diese Prüfwertüberschreitung ausfällt.

Gemäss BBodSchG § 8 Absatz 1 sind Massnahmenwerte „Werte..., bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der jeweiligen Bodennutzung in der Regel...Massnahmen erforderlich sind“. Einzig die Einschränkung „in der Regel“ schwächt den Grenzwertcharakter ab. In der BBodSchV wird in § 4 Absatz 4 ausgeführt, dass „...die Ergebnisse der Detailuntersuchung unter Beachtung der Gegebenheiten des Einzelfalls, insbesondere auch anhand von Massnahmenwerten, daraufhin zu bewerten...“ sind, inwieweit Massnahmen erforderlich sind. Diese Formulierung schwächt weiter die Stringenz von Massnahmenwerten ab.

Von Bedeutung für die Grenzwertproblematik ist auch der § 12 BBodSchV. Hierin wird das Auf- oder Einbringen von Materialien auf oder in eine durchwurzelbare Bodenschicht geregelt. Nach Absatz 4 sollen bei landwirtschaftlicher Folgenutzung „die Schadstoffgehalte in der entstandenen durchwurzelbaren Bodenschicht 70 % der Vorsorgewerte nach Anhang 2 Nr. 4 nicht überschritten werden“. Dem Verb „sollen“ kann zwar kein eindeutiger Grenzwertcharakter zugeschrieben werden, jedoch finden sich bis auf Absatz 10 (Verlagerung innerhalb von Gebieten mit erhöhten Schadstoffgehalten) keine Hinweise im Kontext, weswegen Ausnahmen zulässig sein könnten.

Diesbezügliche Umfragen zum Vollzug ergaben, dass die Erfahrungen mit diesem Paragraphen noch vergleichsweise gering sind. Eine übergeordnete Vollzugshilfe zum § 12 befindet sich derzeit bei der Bund-Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) in Bearbeitung.

Das Thema Messungenauigkeit stellte bisher kein Problem im Vollzug dar. Eine stringente Anwendung der Vorsorgewerte (bzw. der 70 %-Werte) erfolgt insbesondere dann nicht, wenn diese Gehalte bei Durchmischung von eingebrachtem mit vorhandenem Bodenmaterial aus Messergebnissen berechnet werden müssen. Andererseits würde die Einführung von maximal zulässigen Toleranzen begrüsst.

#### **4.4.4 Vorschläge zum Konfliktfeld Messunsicherheit bei Bodenwertüberschreitung**

Entscheidungen in Form von behördlich angeordneten Massnahmen und Verboten müssen sich auf gesetzliche Grundlagen beziehen und rechtssicher sein. Beruhen solche Entscheidungen auf Messergebnissen, die Überschreitungen von Grenzwert-ähnlichen Bodenwerten darstellen, muss die tatsächliche Überschreitung mit Sicherheit oder zumindest mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit vorliegen. Das heisst, dass der „wahre“ Wert tatsächlich über dem Bodenwert liegen muss.

Aus diesem Grunde kommt der Gesetzgeber nicht umhin, einem Messwert in Nähe des Bodenwertes ein Unsicherheitsbudget zu bescheinigen. Gleichzeitig muss eine eindeutige Rechtsposition geschaffen werden, die präzisiert, wann de facto eine Bodenwertüberschreitung vorliegt. So können beispielsweise auch diesbezügliche richterliche Entscheidungen vereinfacht bzw. überflüssig gemacht werden.

Hierfür bieten sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten an:

1. Jeder Bodenwert wird mit einem explizit angegebenen Toleranzbereich ausgestattet. Dieser kann als Prozentbereich vom Betrag des Bodenwertes (z. B.  $\pm 10$  %) oder als Zahlenwert in der gleichen physikalischen Einheit wie der Bodenwert angegeben sein (z. B.  $\pm 10$  mg/l). Zusätzlich ist zu erläutern, dass eine

Überschreitung des Bodenwertes innerhalb der oben definierten Toleranzen zulässig ist.

2. Die Messunsicherheit wird betragsmässig im Bodenwert berücksichtigt. Es resultieren somit im Vergleich neue höhere Bodenwerte. Zusätzlich ist zu erläutern, dass beim Bodenwert eine messungenauigkeitsbedingte Toleranz berücksichtigt ist (implizierend, dass eine Bodenwertüberschreitung nicht zulässig ist).

Beide Möglichkeiten führen prinzipiell zum gleichen Ergebnis. Variante 1 besitzt den Vorteil, dass bestehende Bodenwerte nicht verändert werden müssen, jedoch den Nachteil, dass durch Einführung der Toleranzen der Bodenwert gewissermassen verwässert wird.

Variante 2 hat definierte Bodenwerte, jedoch höhere Werte wie zuvor, was bei oberflächlicher Betrachtung einer novellierten BBodSchV den Anschein einer Erhöhung der Bodenwerte erwecken könnte.

Für beide Varianten gleichermaßen gilt, dass dargestellt werden muss, auf welcher Basis die Ermittlung der messunsicherheitsbedingten Toleranz durchgeführt wurde bzw. durchzuführen ist, mithin welche Messunsicherheit gemeint ist. Diesbezüglich wird auf die Ausführungen in Kap. 5.3.4 verwiesen. Es ist wünschenswert, dass alle Bodenwert-Messunsicherheiten nach derselben Methode ermittelt werden. Messunsicherheiten aus Ringversuchen scheiden schon aufgrund ihrer Höhe aus, sie würden grundsätzlich alle bisherigen Bodenwerte in Frage stellen. Als beste Lösung wird in Erweiterung / Anlehnung an die Vorschläge von Noack<sup>15</sup> die Bestimmung von ZRM in einigen ausgewählten Laboratorien und die Mittelwertbildung aus den Messunsicherheiten der Mehrfachbestimmungen in den Labors angesehen. Nachdem derzeit nicht ausreichend ZRM zur Verfügung stehen, ist als Alternative der Vorschlag in<sup>27</sup>, die Mehrfach-Doppelbestimmung von Routineproben, jedoch wiederum in mehreren Labors durchgeführt, denkbar. Weitere Alternativen werden für wenig zielführend erachtet.

Von großer Wichtigkeit ist die eindeutige Festlegung des Erweiterungsfaktors für die messunsicherheitsbedingte Toleranz. Dies ist Voraussetzung für die Vergleichbarkeit

von Messunsicherheiten, vor allem aber muss durch die entsprechende Wahl dieses Faktors sichergestellt werden, dass die Wahrscheinlichkeit eines korrekt ermittelten Messwertes, innerhalb der definierten Messungenauigkeit zu liegen, nahe 100 % geht. In Frage kommt somit mindestens die erweiterte Messunsicherheit mit  $k=2$ , besser  $k=3$ .

Als weitere Schlussfolgerung ergibt sich, dass für die Ermittlung von Schadstoffgehalten bzw. -konzentrationen alternative, in der BBodSchV gelistete Messverfahren nur herangezogen werden können, wenn sie eine annähernd gleiche Messungenauigkeit im Bereich des Bodenwertes besitzen, oder aber wenn für jedes Verfahren eigene Toleranzen (bzw. Bodenwerte) genannt werden. Gerade dieser Aspekt dürfte beträchtliche Verwirrung bzw. Unverständnis auslösen. Er kann umgangen werden, wenn nur **ein** Verfahren zugelassen wird oder aber gleiche Messungenauigkeiten vorliegen.

#### **4.5 Zusammenfassung und Ausblick**

Forderungen nach Qualitätssicherung in Prüf- und Routinelaboratorien sind im Anhang 1 der BBodSchV entsprechend detailliert aufgeführt.

In der Praxis bereitet aber deren Umsetzung gegenwärtig noch erhebliche Probleme.

In der BBodSchV <sup>1</sup> wird die Angabe der Messunsicherheit nach DIN 1319-3: 05.96 <sup>2</sup> und/oder DIN 1319-4: 12.85 <sup>3</sup> gefordert. Wie im Bericht erwähnt, ist diese Vorgehensweise wegen der Komplexibilität der Analysenverfahren, die sich meist aus einer großen Anzahl von unterschiedlichen Verfahrensschritten ergibt, schwierig handhabbar und wenig praktikabel.

Ebenso aufwendig und kompliziert bezüglich der praktischen Relevanz ist die Ermittlung der Messunsicherheit nach GUM.

Deshalb sollte besonderes Augenmerk auf solche Verfahren zur Ermittlung der Messunsicherheit gelegt werden, die die besonderen Bedingungen analytischer Verfahren berücksichtigen und mit einem vertretbaren Aufwand auf diese anwendbar sind. Im Be-

richt wurde deshalb vorrangig auf solche Arbeiten und vorliegende Entwürfe eingegangen, die den Anforderungen an praktische Anwendbarkeit gerecht werden.

Beispielhaft können hier der Entwurf „Unsicherheit von Messergebnissen“<sup>27</sup> und die Arbeit von S. Noack<sup>15</sup> genannt werden.

Im erstgenannten Entwurf werden 2 Vorschläge unterbreitet, die den Laboratorien mit einem vertretbaren experimentellen und mathematischen Aufwand eine Bestimmung der Messunsicherheit ermöglichen:

### 1. Bestimmung der Messunsicherheit aus Doppelbestimmungen

Dabei werden Routineproben ausgewählt und

- an verschiedenen Tagen,
- mit verschiedenen Geräten,
- von unterschiedlichen Mitarbeitern als
- unabhängige, vollständige Doppelbestimmungen

ausgeführt.

Die Daten werden dann nach einem einfachen Verfahren<sup>27</sup> ausgewertet und man erhält damit die relative Standardabweichung der verwendeten Methode. Dieses o.g. Verfahren hat den Vorteil, dass die Messunsicherheit über ein breites Proben-, Matrix- und Konzentrationsspektrum ermittelt wird.

### 2. Bestimmung der Messunsicherheit aus Referenzmaterial (RM)

Das Referenzmaterial ist ein Boden, der homogen und stabil ist. Es wird dabei eine definierte Matrix und Konzentration vorgegeben. Da nach DIN EN ISO/IEC 17025: 04.00<sup>10</sup> die Laboratorien zur Qualitätssicherung regelmäßig Referenzmaterialien untersuchen müssen, können die erforderlichen Daten aus der Qualitätssicherung ohne zusätzlichen Aufwand genutzt werden.

Die einfachen Auswertungsbeispiele für beide genannten Verfahren erscheinen uns sehr praxisbezogen. Die im Entwurf<sup>27</sup> angegebenen Excel-Tabellenblätter erlauben durch die Darstellung der Berechnungsalgorithmen aus Excel dem Anwender die direkte

Übernahme der Beispiele und der zugrundeliegenden Rechenregeln in sein Programm und für seine eigenen Probleme.

S. Noack<sup>15</sup> zeigt in seinen Ausführungen u.a. 4 Möglichkeiten (einschließlich Beispielrechnungen) auf, um die „Richtigkeit“ des Ergebnisses einer chemischen Analyse zu beurteilen:

### 1. Anwendung von zertifiziertem Referenzmaterial (ZRM) zur Kontrolle.

d.h. das Vorhandensein einer Analysenkontrollprobe (AKP).

Am aussagefähigsten ist die Verwendung von ZRM mit möglichst gleicher Matrixzusammensetzung, wie die Analysenprobe.

Unter genau definierten Bedingungen, die unter Pkt. 4.3.2.1 beschrieben sind, kann die Abweichung zwischen Soll- und Istwert als Maß für den systematischen Unsicherheitsbeitrag an der Gesamtunsicherheit gewertet werden.

### 2. Dotierung der zu untersuchenden Probe mit dem zu bestimmenden Analyt )

Ermittlung der „Wiederfindungsrate“ (Differenz zwischen den Ergebnissen ohne und nach Dotierung).

### 3. Vergleich mit Ringversuchsdaten.

wenn

- kein ZRM vorhanden ist,
- keine Dotierung möglich oder sinnvoll ist (z.B. bei Kompaktproben)

Der systematische Beitrag zur Messunsicherheit ergibt sich dann als Differenz zwischen dem Ringversuchsmittelwert und dem eigenen Ergebnis („Ist-Wert“).

Diese 3 genannten Beispiele zur Ermittlung der Messunsicherheit sind ebenfalls sehr praxisbezogen, vor allem auch bezüglich der entsprechenden Rechenmodelle.

Im Bericht wird aber auch auf bestimmte Einschränkungen zu diesen o.g. Beispielen hingewiesen:

zu 1. Da z.B. zahlreiche Boden-ZRM auch weltweit noch nicht zur Verfügung stehen, sollte in zukünftigen Projekten deren Herstellung stärker gefördert werden. Ein Programm auf der Grundlage des Anhangs 2 der BBodSchV wurde angeregt<sup>18</sup>.

zu 2. Da bei der Dotierung der zu untersuchenden Probe mit dem zu bestimmenden Analyt (z.B. Element) häufig keine Übereinstimmung der chemischen Bindungsform vorhanden ist, kann diese die Extraktions- bzw. Elutionsausbeute beeinflussen.

zu 3. Bei Nutzung der Ringversuchsergebnisse greift man auf die Vergleichsstandardabweichung zurück, die aus dem Vergleich aller Laboratorien hervorgeht und somit durch einen recht hohen Betrag gekennzeichnet ist, d.h. die größten Messunsicherheiten liefert.

#### 4. Aufstellung eines kompletten Unsicherheitsbudgets

Diese Möglichkeit sollte nur bei Präzisionsanalysen (z.B. im Rahmen von Zertifizierungen) angewendet werden. Folgende Vorgehensweise ist dabei sinnvoll:<sup>15</sup>

- a) Analysenverfahren genau beschreiben
- b) Einflussparameter auflisten
- c) Nicht relevante Parameter aussondern
- d) Verteilungsmodelle der Parameter ermitteln
  - nur „Eckwerte“ bekannt  $\Rightarrow$  Rechteckverteilung
  - experimentelle Werte liegen vor  $\Rightarrow$  Normalverteilung
- e) Standardunsicherheiten der Parameter ermitteln:  $s$  oder  $s/\sqrt{n}$
- f) Kombinierte Unsicherheit ermitteln  
Die Berechnung erfolgt aus den Standardunsicherheiten  $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$  der einzelnen Parameter
- g) Erweiterungsfaktor ( $k=2$ ;  $k=3$ ) ermitteln und Berechnung der erweiterten Messunsicherheit

Für Prüflaboratorien werden aus Sicht der Akkreditierungsstelle die nachfolgend aufgeführten Kriterien zum Thema Messunsicherheit genannt <sup>22</sup>:

- Prüflaboratorien müssen über Regelungen für die Bestimmung (Schätzung) der Messunsicherheit verfügen und diese umsetzen.
- Die Anforderungen an die Messunsicherheit sollten bekannt sein.
- Kalibrierungen müssen (sofern erforderlich) auf das nationale Normal rückgeführt werden.
- Kalibrierscheine müssen eine Angabe zur Messunsicherheit enthalten.
- Anforderungen an die Rückführung und Messunsicherheit von Normalen sind am einfachsten durch DKD-Kalibrierscheine belegbar.
- Zu jedem (quantitativen) Prüfergebnis muss die Messunsicherheit bekannt sein.
- Die geschätzte (bestimmte) Messunsicherheit muss gemäß den festgelegten Regelungen nachvollziehbar sein.

Wie an früherer Stelle dargelegt, benötigen die Laboratorien zur Ermittlung der Messunsicherheit für analytische Verfahren praktikable, allgemein verständliche und leicht handhabbare Vorschriften. Deshalb muss angestrebt werden, die Vorgehensweise zur Ermittlung der Messunsicherheit, wie sie nach DIN 1319-3: 05.96 bzw. DIN 1319-4: 12.85 oder nach GUM angegeben wird, stark zu vereinfachen. Diese vereinfachten Berechnungen müssen speziell auf analytische Verfahren anwendbar sein bzw. deren besondere Bedingungen berücksichtigen. Die im vorliegenden Bericht zitierte Arbeit von S. Noack <sup>15</sup> und der Entwurf „Unsicherheit von Messergebnissen“ <sup>24</sup> gehen in diese (richtige) Richtung und werden als Basis für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet favorisiert.

Obwohl die vorliegenden DIN-Normen, Leitfäden, Veröffentlichungen, Forschungsprojekte, Anleitungen usw. den geeigneten Rahmen für die Ermittlung und Bewertung der Ergebnis-/Messunsicherheit setzen, können sie kritisches Denken, intellektuelle Redlichkeit und berufliches Können nicht ersetzen.

Die Ermittlung der Unsicherheit ist weder eine Routineaufgabe, noch eine einfache mathematische Aufgabe, sondern bedarf detaillierter Kenntnisse über das Wesen der Messgröße und der Messung. Die Qualität und Brauchbarkeit der für ein Messergebnis angegebenen Unsicherheit hängen daher letztendlich vom Verständnis, der kritischen Analyse und der Integrität all derer ab, die dazu beitragen, ihr einen Wert zuzuweisen.

Um eine gesicherte Rechtslage zu schaffen, ist es notwendig, dass in der BBodSchV aufgeführte Bodenwerte entsprechend dem oben skizzierten Problemfeld explizit mit Messunsicherheiten ausgestattet werden und der diesbezügliche Umgang geregelt wird. In anderen Rechtsvorschriften aus dem Umweltbereich ist dies in unterschiedlicher Ausprägung bereits geschehen.

Dieser Bericht enthält zwei Empfehlungen zum Ausweis von Messunsicherheiten bei Bodenwerten in der BBodSchV, wodurch Bodenwertüberschreitungen als solche eindeutig definierbar werden: Entweder die Bodenwerte werden mit expliziten Toleranzgrenzen ausgestattet oder es werden neue, höhere Bodenwerte veröffentlicht, die eine Messunsicherheit beinhalten. Voraussetzung hierfür ist, dass vorab Messunsicherheiten im Konzentrationsbereich der Bodenwerte ermittelt werden. Die hierfür gemachten beiden Verfahrensvorschläge stellen weitergehende Betrachtungen der Arbeiten von Noack<sup>15</sup> und der HLUG<sup>27</sup> dar.

Der favorisierte Vorschlag 1 ist die Gehaltsbestimmung von, gegebenenfalls zertifizierten, Referenzmaterialien in einigen ausgewählten Laboratorien und die Mittelwertbildung aus den Messunsicherheiten der Mehrfachbestimmungen in diesen Labors.

Nachdem derzeit nicht ausreichend Referenzmaterialien zur Verfügung stehen, ist Vorschlag 2 die Mehrfach-Doppelbestimmung von Routineproben in mehreren ausgewählten Labors. Hierbei sind wiederum Mittelwerte für Messunsicherheiten über diese Labors zu bilden. Somit sind zur Umsetzung dieser Vorschläge umfangreiche praktische Arbeiten notwendig, da diese Messunsicherheiten für jeden Schadstoff und Bodenwert in unterschiedlichen Laboratorien gewonnen werden müssen.

#### 4.6 Literatur (Teil 4)

1. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999  
Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 36, S1554-1582
2. DIN 1319-3: 05.96, Grundlagen der Messtechnik – Teil 3: Auswertung von  
Messungen einer Messgröße, Messunsicherheit
3. DIN 1319-4: 12.85, geändert: 02.99, Grundbegriffe der Messtechnik; Behandlung  
von Unsicherheiten bei der Auswertung von Messungen
4. Kessel, W.: ISO/BIPM- Leitfaden: Messunsicherheit (Vortrag beim AWA-PTB –  
Gespräch, 1./2. 12.98, Braunschweig)
5. International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM), Second  
Edition, 1993, International Organization of Standardization (Genf), deutsch: Inter-  
nationales Wörterbuch der Metrologie, 2. Auflage 1994, Beuth Verlag, Berlin
6. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), First Edition,  
1993, corrected and reprinted 1995, International Organization for Standardization  
(Genf). Deutsch: Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, 1.Auflage  
1995, Beuth Verlag, Berlin; entspricht: DIN V ENV 13005: 06.99
7. DIN 55350, Teil 13: 07.87, Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik
8. DAR – EM 22, Unsicherheit von Prüfergebnissen (Ergebnisunsicherheit) –Empfeh-  
lung für Prüflaboratorien und Begutachter zur Ermittlung und Angabe der Ergeb-  
nisunsicherheit im Prüfwesen, Version 2.0, bestätigt am 17.12.96
9. DAR – EM 25, Angabe der Unsicherheit in der quantitativen Prüfung, Version 1.0  
bestätigt am 16.04.98, EAL-G23
10. DIN EN ISO/IEC 17025: 04.00, Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von  
Prüf- und Kalibrierlaboratorien
11. Gesellschaft Deutscher Chemiker: Qualitätssicherung in Forschung und Entwick-  
lung und Nicht-Routineanalytik; deutsche Ausgabe von: Quality Assurance for Re-  
search and Development and Non-routine Analysis; Herausgeber: EURACHEM/D,  
Mai 2001, Internetfassung Oktober 2001

12. Angabe der Messunsicherheit nach Forderungen der ISO 17025; DAP-Sektorkomitee Chemie, 4.Entwurf, 12.03.01
13. Validierung von Prüfverfahren, Technische Mitteilung DAP-Sektorkomitee Chemie, 1999
14. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2000. P1, EURACHEM/CITAC Guide, 2<sup>nd</sup> edition, December 2000
15. Noack, S.: Problemstellungen bei Unsicherheitsermittlungen für chemische Analysenverfahren – Diskussion und Lösungsvorschläge; Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Vortrag im Rahmen der Weiterbildung der Begutachter des SK-Chemie des DAP, 25.10.01
16. Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), Fachmodul Boden und Altlasten: Bereichsspezifische Anforderungen an die Kompetenz von Untersuchungsstellen im Bereich Boden und Altlasten; Entwurf, Stand 12.09.00
17. Bannert, S. et. al.: Anforderungen an Probennahme, Probenvorbehandlung und chemische Untersuchungsmethoden auf Bundesliegenschaften; Amts- und Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Sonderheft 2/2001
18. Lück, D., Win, T., et. al.: Evaluierung von Verfahren zur Untersuchung von Böden nach § 8 BBodSchG; Bericht der BAM im Auftrag des Umweltbundesamtes, FKZ (UFOPLAN) 299 71 224, August 2001
19. Winterstein, M., Eickner, D.: Zur Angabe der Messunsicherheit von Analysenverfahren, altlasten spektrum 4/2001, S. 198-200
20. DIN EN 45001: 05.90, Allgemeine Kriterien zum Betreiben von Prüflaboratorien
21. DIN 32645: 05.94, Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholungsbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
22. Steinhorst, A.: Messunsicherheit aus Sicht der Akkreditierungsstelle; Vortrag auf dem „Colloquium Chemicum“, 26.06.01, Frankfurt/Main
23. DIN 1319- Teil 1: Grundlagen der Messtechnik, Grundbegriffe

24. Bunge, R.: Probenahme auf Altlasten: bei welcher Rasterweite wird ein 25 m<sup>2</sup> grosser Schadstoffherd mit 85% Wahrscheinlichkeit entdeckt? altlasten spectrum 1/96, S. 14-18
25. Oelsner, K.: Tipp im Lotto immerfort... Qualitätssicherung bei der Altlastenbearbeitung; altlasten spectrum 2/2001, S. 100-101
26. E DIN ISO 5725, Teil 2, Februar 1991: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen, Beuth Verlag, Berlin
27. Arbeitshilfe „Unsicherheit von Messergebnissen“, Institut Fresenius Taunusstein, im Auftrag des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie, Wiesbaden; Entwurf (unveröffentlicht)
28. Terytze, K.: „Qualitätsanforderungen der BBodSchV an die Untersuchung von Böden und Altlasten“, Vortrag, gehalten auf der Weiterbildungsveranstaltung der Begutachter des gemeinsamen Pools DACH/DAP/DASMIN, 30./31.05.01, Berlin
29. Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 5. Dezember 1990 (BGBl. I S. 227), zuletzt geändert durch Verordnung vom 1. April 1998 (BGBl. I S. 698)
30. Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001
31. Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992 (BGBl. I, S. 912), geändert am 6. März 1997 (BGBl. I, S. 446)
32. Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (Bioabfallverordnung - BioAbfV) vom 21. September 1998 (BGBl. I S. 2955)
33. Düngemittelverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 4. August 1999 (BGBl. I S. 1758), geändert durch Verordnung vom 17. November 1999 (BGBl. I S. 2206)

34. Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen - 1. BImSchV) i. d. F. der Bekanntmachung vom 14. März 1997 (BGBl. I S. 1490)
35. Dreiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Festlegung von Konzentrationswerten - 23. BImSchV) vom 16. Dezember 1996 (BGBl. I S. 1962)
36. Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/ Abfällen - Technische Regeln – der LAGA - Länderarbeitsgemeinschaft Abfall vom 06. November 1997
37. Persönliche Mitteilung von Herrn Schellartz im Juli 2002, Umweltamt der Landeshauptstadt Düsseldorf
38. Persönliche Mitteilung von Herrn Plum im Juli 2002, Untere Wasserbehörde des Kreises Heinsberg
39. Persönliche Mitteilung von Frau Jungmann im Juli 2002, Umweltamt der Stadt Frankfurt
40. Persönliche Mitteilung von Herrn Wagner im Juli 2002, Staatliches Umweltamt Hanau des Regierungspräsidiums Darmstadt
41. Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Schmid im Juli 2002, Dezernat W4 Altlasten und Schadensfälle, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden
42. Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Ecker im Juli 2002, Abteilung Abfallwirtschaft, Altlasten, Bodenschutz des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, Augsburg
43. Persönliche Mitteilung von Frau Wiebers im Juli 2002, Untere Wasserbehörde der Stadt Lübeck
44. Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Cordsen im Juli 2002, Dezernat Bodenschutz des Landesamtes für Naturschutz und Umwelt von Schleswig-Holstein, Kiel
45. Persönliche Mitteilung von Frau Kosar im Juli 2002, Referat Boden und Gewässer des Regierungspräsidiums Stuttgart
46. Persönliche Mitteilung von Frau Blümlein im Juli 2002, Amt für Umweltschutz der LHSt Stuttgart

47. Persönliche Mitteilung von Herrn Meier-Ciosto im Juli 2002, Abteilung Abfallwirtschaft, Altlasten, Bodenschutz des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, Augsburg
48. Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Cikryt im Juli 2002, Dezernat W5 Abfall, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden
49. Persönliche Mitteilung von Herrn Hüscher im Juli 2002, Regierungspräsidium Kassel
50. Persönliche Mitteilung von Frau Müller im Juli 2002, Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau Abt. BL 1d, Freising
51. Persönliche Mitteilung von Frau Allié im Juli 2002, Hessisches Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Forsten, Wiesbaden
52. Persönliche Mitteilung von Herrn Fickus, Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht, Mainz

## **Anhang**

Erarbeitung der statistischen Grundlagen zum Nachweis der Gleichwertigkeit chemischer Untersuchungsverfahren durch Ringversuche oder durch

In-house-Analysen unter Verwendung von Äquivalenztests

Ersteller: quo data Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH,

Siedlerweg 20, 01465 Dresden-Langebrück; 35 Seiten

**Erarbeitung der statistischen Grundlagen zum Nachweis der  
Gleichwertigkeit chemischer Untersuchungsverfahren durch  
Ringversuche oder durch In-house-Analysen unter Verwendung  
von Äquivalenztests**

von

**quo data**

**Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH**

**PD Dr. habil. Steffen Uhlig**

**Siedlerweg 20**

**01465 Dresden-Langebrück**

**Auftraggeber:**

- (1) Fachbeirat „Verfahren und Methoden für Bodenuntersuchungen“ (FBU)
- (2) Sakosta Euro Consult GmbH, im Rahmen des UFOPLAN-Projektes  
"Überprüfung von Methoden des Anhanges I der BBodSchV zur Beurteilung der  
Bodenqualität", FKZ: 20174240 (Umweltbundesamt)

**Fachliche Begleitung:**

Dr. D. Lück, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung  
H. Meiler, Sakosta Euro Consult GmbH

Februar 2002

## Inhaltsverzeichnis Anhang

	Seite
<b>Teil I: Äquivalenznachweis durch Ringversuche für Bodenanalysen ....</b>	<b>201</b>
<b>1 Was bedeuten Gleichwertigkeit und Äquivalenz von Bestimmungsverfahren bei Ringversuchen?.....</b>	<b>201</b>
1.1 Der klassische Ansatz.....	201
1.2 Das Prinzip der Äquivalenz.....	203
1.3 Notation.....	205
1.4 Äquivalenz in Bezug auf die Wiederfindungsrate .....	205
1.5 Äquivalenz in Bezug auf die Wiederholstandardabweichung .....	206
1.6 Äquivalenz in Bezug auf die Vergleichstandardabweichung .....	208
<b>2 Äquivalenznachweis.....</b>	<b>209</b>
2.1 Bestimmung der Ringversuchskenndaten .....	210
2.1.1 Vergleichstandardabweichung $s_R$ .....	210
2.1.2 Bestimmung der Wiederholstandardabweichung $s_r$ .....	211
2.1.3 Bestimmung des Mittelwertes $\hat{\mu}$ .....	212
2.2 Methodik des Äquivalenznachweis.....	214
2.2.1 Nachweis der Äquivalenz bezüglich der Wiederfindungsrate.....	214
2.2.2 Nachweis der Äquivalenz bezüglich Vergleich- und Wiederholstandardabweichung.....	216
2.3 Empfehlungen .....	218

<b>Teil II: Äquivalenznachweis durch In-House-Experimente für Bodenanalysen.....</b>	<b>220</b>
<b>3 Was bedeutet Gleichwertigkeit und Äquivalenz von Bestimmungsverfahren bei In-House-Experimenten? .....</b>	<b>220</b>
3.1 Notation.....	220
3.2 Äquivalenz in Bezug auf die Wiederfindungsrate .....	222
3.2 Äquivalenz in Bezug auf die laborinterne Wiederholstandardabweichung .....	223
3.4 Äquivalenz in Bezug auf die laborinterne Vergleichstandardabweichung .....	224
<b>4 Äquivalenznachweis.....</b>	<b>225</b>
4.1 Nachweis der Äquivalenz bezüglich der Wiederfindungsrate .....	227
4.2 Nachweis der Äquivalenz bezüglich der Standardabweichungen.....	229
4.3 Empfehlungen .....	229
<b>5 Begriffsabgrenzung: Vergleichbarkeit und Gleichwertigkeit von Bestimmungsverfahren .....</b>	<b>230</b>
<b>6 Weitere Anmerkungen.....</b>	<b>231</b>
<b>7 Zusammenfassung.....</b>	<b>232</b>
<b>Verzeichnis der verwendeten Größen.....</b>	<b>233</b>
<b>Literatur .....</b>	<b>235</b>

## **Teil I: Äquivalenznachweis durch Ringversuche für Bodenanalysen**

### **1 Was bedeuten Gleichwertigkeit und Äquivalenz von Bestimmungsverfahren bei Ringversuchen?**

#### **1.1 Der klassische Ansatz**

Will man anhand von Messergebnissen nachweisen, dass zwei Messverfahren gleichwertig sind, stellt sich das Problem, dass es aus prinzipiellen Gründen unmöglich ist, den statistischen Nachweis völliger Gleichwertigkeit zu erbringen, da jedes Verfahren mit einem zufälligen Messfehler behaftet ist. Die Erfahrung zeigt, dass selbst unter (scheinbar) identischen Bedingungen keine völlige Reproduzierbarkeit der Messergebnisse gewährleistet ist, und dies gilt bei Bodenanalysen insbesondere deshalb, weil hier aufgrund einer Vielzahl möglicher Einflussfaktoren (Probennahme, Heterogenität des Bodens, Bodenmatrix, Extraktionsverfahren, Analysenverfahren und Detektion) typischerweise mit vergleichsweise hohen Unsicherheiten zu rechnen ist.

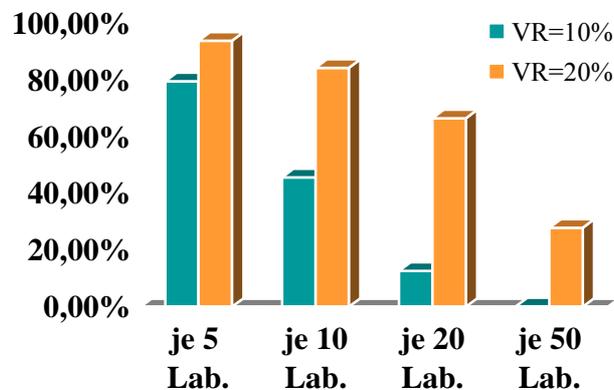
Um diese Unsicherheiten berücksichtigen zu können, verwendet man im klassischen Ansatz einen statistischen Test, bei dem in der Nullhypothese unterstellt wird, dass die Messverfahren gleichwertig sind. Es wird dann geprüft, ob die beiden Verfahren signifikant unterschiedlich sind. Um zu überprüfen, ob insbesondere hinsichtlich der Wiederfindungsrate signifikante Unterschiede bestehen, kann ein t-Test eingesetzt werden, bei dem die Differenz der beiden Wiederfindungsraten durch den zugehörigen Standardfehler dividiert wird<sup>1</sup>. Sofern die resultierende Prüfgröße den kritischen Wert der t-Verteilung übersteigt, kann zum vorgegebenen Signifikanzniveau  $\alpha$  die Nullhypothese identischer Wiederfindungsraten abgelehnt werden, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die beiden Verfahren signifikant unterschiedlich sind. Das Prüfungsergebnis ist bei dieser Vorgehensweise in sehr großem Maße von der Anzahl der Messwieder-

---

<sup>1</sup> Sofern die Ergebnisse von verschiedenen Konzentrationsniveaus vorliegen, kann alternativ ein F-Test verwendet werden

holungen und von den verschiedenen Unsicherheitskomponenten abhängig, d.h. bei einer geringen Anzahl von Messungen wird die Nullhypothese der Gleichwertigkeit in der Regel beibehalten, während bei einer großen Anzahl von Messungen signifikante Abweichungen festgestellt werden. Um diesen Zusammenhang zu demonstrieren, wurde im Rahmen einer Simulationsstudie die Häufigkeit ermittelt, mit der unter unterschiedlichen Rahmenbedingungen der Nachweis der Unterschiedlichkeit der Messverfahren erfolgt. Abhängig ist diese Häufigkeit zunächst von der Differenz der Wiederfindungsraten: Sofern diese sehr ähnlich sind, wird die Häufigkeit eines signifikanten Nachweises der Unterschiedlichkeit nahe beim vorgegebenen Signifikanzniveau  $\alpha$  liegen, also in der Regel bei 5%. Bei größeren Unterschieden der Wiederfindungsraten wird ein solcher Nachweis naturgemäß häufiger auftreten. In dem in Abbildung 1 beschriebenen Simulationsbeispiel wurde unterstellt, dass die wahre absolute Differenz der in Prozent ausgedrückten Wiederfindungsraten bei 10% liegt. Weiterhin wurde unterstellt, dass je 5, 10, 20 oder 50 Laboratorien jeweils eine Messung durchführen, wobei die relative Vergleichsstandardabweichung bei 10% bzw. 20% liegt. Dargestellt sind die unter diesen Voraussetzungen ermittelten Häufigkeiten, in denen die Wiederfindungsraten als gleichwertig (d.h. nicht signifikant unterschiedlich) ermittelt werden. Es zeigt sich, dass diese Häufigkeit bei geringen Vergleichsstandardabweichungen durchweg höher liegt. Weiterhin ist die Abhängigkeit von der Anzahl der Laboratorien augenfällig: Mit nur 5 Laboratorien wird offenbar sehr viel seltener ein statistisch signifikanter Unterschied festgestellt als mit 50 Laboratorien. Somit ist das daraus resultierende Gleichwertigkeitskriterium in hohem Maße in nicht wünschenswerter Weise von der Anzahl der Laboratorien abhängig. Je mehr Messungen und je kleiner die Streuung, desto unwahrscheinlicher ist somit ein Nachweis der Gleichwertigkeit. Dies steht in Widerspruch zu den praktischen Erfordernissen.

Da das Prüfergebnis außerdem in starkem Maße von den jeweiligen Unsicherheitskomponenten abhängig ist, ist der Einsatz des konventionellen Ansatzes nicht zu empfehlen.



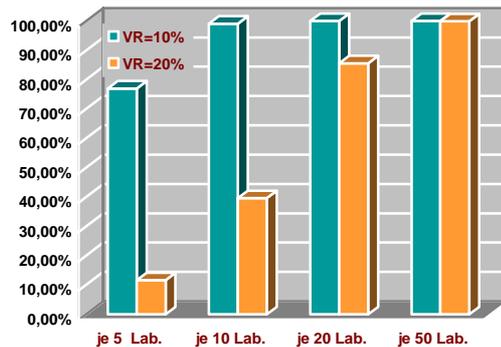
**Abb. 1: Häufigkeit der Erfüllung der Gleichwertigkeit hinsichtlich der Wiederfindungsrate (= keine statistisch signifikanten Unterschiede) bei einer wahren absoluten Differenz von 10%.**

## 1.2 Das Prinzip der Äquivalenz

Um die in dem vorigen Abschnitt genannten Mängel zu vermeiden, liegt es nahe, den statistischen Test so umzustellen, dass in der Nullhypothese nicht unterstellt wird, dass die beiden Messverfahren gleichwertig sind, sondern dass sie unterschiedlich sind. Die dem Äquivalenzprinzip zugrundeliegende und dem medizinischen Bereich entnommene Idee besteht darin, dass zwei (Behandlungs-)Verfahren dann als äquivalent angesehen werden, wenn die Abweichungen zwischen den Verfahren eine vorgegebene Schranke signifikant unterschreiten. Dieses Prinzip kann auch auf Messverfahren angewandt werden. Gleichwertigkeit bezieht sich dabei nicht nur auf die systematische, mittlere Abweichung, sondern auch auf den Umfang der zufälligen Abweichungen.

Die Wirkungsweise dieses Äquivalenzprinzips kann anhand der Wahrscheinlichkeiten demonstriert werden, mit denen unter unterschiedlichen Rahmenbedingungen der Nachweis der Gleichwertigkeit der Messverfahren erfolgt. Diese Wahrscheinlichkeit ist für das in diesem Bericht beschriebene Verfahren zunächst von der vorgegebenen tole-

rierten Abweichung der beiden Wiederfindungsraten abhängig. Beläuft sich diese auf 20%, ergeben sich für den Nachweis der Äquivalenz die in Abbildung 2 dargestellten Häufigkeiten.



**Abb. 2: Häufigkeit des Nachweises der Äquivalenz bei identischer wahrer Wiederfindungsrate (= keine statistisch signifikanten Unterschiede) und einer vorgegebenen tolerierten Abweichung von 20%.**

Abbildung 2 zeigt, dass der Nachweis der Äquivalenz hinsichtlich der Wiederfindungsrate umso wahrscheinlicher ist, je mehr Messungen vorliegen und je kleiner die Vergleichsstandardabweichung ist. Dies entspricht den praktischen Anforderungen.

Im Rahmen von Ringversuchen ist zu gewährleisten, dass neben der Abweichung des Gesamtmittelwertes auch die Standardabweichung unter Wiederhol- und Vergleichbedingungen ein vorgegebenes Maß nicht überschreitet. Diese drei Aspekte werden in den Abschnitten 1.3, 1.4 und 1.5 eingehend betrachtet. Es werden darin die allgemeinen Äquivalenzanforderungen formuliert, die dann im Rahmen von Ringversuchen überprüft werden können. Die genannten Kriterien werden im Hinblick auf Bodenanalysen erarbeitet, so dass die spezifischen Bedingungen und Fehlerquellen bei Bodenanalysen (Probennahme, Matrixfehler etc.) berücksichtigt werden können.

### 1.3 Notation

In den Abschnitten 1 und 2 wird unterstellt, dass entweder eine oder mehrere Proben  $p=1,\dots,P$  im Rahmen eines Ringversuchs durch unterschiedliche Labors  $l=1,\dots,L$  analysiert werden, welche jeweils eine von mehreren Methoden  $m=1,\dots,M$  eingesetzt haben.  $m=1$  bezeichnet dabei die Referenzmethode. Die theoretischen Ringversuchskennwerte für Gesamtmittelwert, Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung werden bezeichnet mit:

$\mu_{mp}$  = theoretischer Gesamtmittelwert für Methode  $m$  und Probe  $p$

$\sigma_{r,mp}$  = theoretische Wiederholstandardabweichung für Methode  $m$  und Probe  $p$

$\sigma_{R,mp}$  = theoretische Vergleichstandardabweichung für Methode  $m$  und Probe  $p$ .

Es wird ferner unterstellt, dass für die Teilpopulationen der Ringversuchsergebnisse, die sich bei Aufteilung auf die verschiedenen Methoden ergeben jeweils ein robuster Schätzwert für den Mittelwert  $\mu_{mp}$  sowie Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung  $\sigma_{r,mp}$  und  $\sigma_{R,mp}$  vorliegt. Ferner wird angenommen, dass Schätzwerte für den jeweiligen Standardfehler angegeben sind.

### 1.4 Äquivalenz in Bezug auf die Wiederfindungsrate

Das Äquivalenzprinzip besagt, dass zwei Methoden dann als gleichwertig anzusehen sind, wenn ihre Abweichungen ein gewisses Maß statistisch signifikant unterschreiten. Bezogen auf die Wiederfindungsrate bedeutet dies, dass die relative Differenz der Gesamtmittelwerte von Referenzmethode und Methode  $m$  einen Toleranzwert  $\Delta_{WFR}$  unterschreitet:

$$(1.1) \quad \frac{|\mu_{mp} - \mu_{1p}|}{\mu_{1p}} < \Delta_{WFR}$$

Das Kriterium ist probenbezogen, so dass auch seine Überprüfung für jede einzelne Probe zu erfolgen hat. Sofern jedoch davon auszugehen ist, dass in der zugrundeliegenden Probenpopulation nur geringfügige, zufällige Unterschiede in der Wiederfindungsrate auftreten, liegt es nahe, ein verallgemeinertes Kriterium zu betrachten, bei dem die Abweichungen im quadratischen Mittel über alle untersuchten Proben betrachtet werden:

$$(1.2) \quad \sqrt{\frac{1}{P} \sum_{p=1}^P \frac{(\mu_{mp} - \mu_{1p})^2}{\mu_{1p}^2}} < \Delta_{WFR} .$$

Für  $P=1$  entspricht das letztgenannte Kriterium wiederum dem zunächst vorgestellten Kriterium (1.1).

Es ist festzuhalten, dass die Verwendung eines probenübergreifenden Kriteriums (1.2) die Gefahr in sich birgt, dass Methodenunterschiede, die nur bei spezifischen Proben wirksam sind, „abgeschliffen“ werden. Es ist deshalb zu gewährleisten, dass die untersuchten Proben als repräsentativ für die betrachtete Probenpopulation anzusehen sind, und weiterhin ist zu berücksichtigen, dass sich der Äquivalenznachweis immer auf diese zugrundeliegende Population bezieht. Bei der Probenauswahl für den Ringversuch ist deshalb zu beachten, dass diese Proben aus bodenkundlicher wie auch aus chemisch-analytischer Sicht als repräsentative Stichprobe der interessierenden Probenpopulation gelten können.

Ist dies nicht gewährleistet, ist die Überprüfung der Äquivalenz für jede der untersuchten Proben separat durch (1.2) zu führen. Der Äquivalenznachweis bezieht sich dann nur auf den jeweiligen Probentyp.

## 1.5 Äquivalenz in Bezug auf die Wiederholstandardabweichung

Die Forderung der Äquivalenz beinhaltet nicht nur die Äquivalenz in Bezug auf systematische Abweichungen, sondern auch in Bezug auf zufällige Abweichungen unter Wiederholbedingungen. Daraus ergibt sich die Anforderung, dass die Wiederholstan-

Standardabweichungen der Referenzmethode,  $\sigma_{r,1p}$ , sowie der Vergleichsmethode,  $\sigma_{r,mp}$ , sich nur um einen gewissen Grad  $\Delta_r > 1$  unterscheiden dürfen. Versteht man den Begriff der Äquivalenz im reflexiven, gegenseitigen Sinne, bedeutet dies, dass

$$(1.3) \quad \frac{1}{\Delta_r} < \frac{\sigma_{r,mp}}{\sigma_{r,1p}} < \Delta_r$$

gelten muss. Dies bedeutet, dass der relative Unterschied zwischen den Methoden kleiner sein soll als die vorgegebene Toleranz. Dabei ist sowohl der Fall zu betrachten, dass die Vergleichsmethode eine höhere Wiederholstandardabweichung aufweist, als auch jene Fall, dass die Referenzmethode stärkere Streuungen verursacht. Wenn der letztere Fall für den Äquivalenznachweis nicht relevant ist (da die Validität der Referenzmethode bereits als nachgewiesen gelten kann), genügt es, Äquivalenz in einer Richtung auf der Basis des Kriteriums

$$(1.4) \quad \frac{\sigma_{r,mp}}{\sigma_{r,1p}} < \Delta_r$$

nachzuweisen. Das Kriterium ist probenbezogen, so dass auch seine Überprüfung für jede einzelne Probe zu erfolgen hat. Wenn – gemäß der Kriterien, wie sie in Abschnitt 1.3 beschrieben sind – eine probenübergreifende Betrachtungsweise zulässig ist, kann in Analogie zu Kriterium (1.2) eine probenübergreifende Betrachtung der Äquivalenz der Wiederholstandardabweichungen auf der Basis des folgenden Kriteriums (1.5) erfolgen:

$$(1.5) \quad \sqrt{\frac{1}{P} \sum_{p=1}^P \frac{\sigma_{r,mp}^2}{\sigma_{r,1p}^2}} < \Delta_r$$

Eine statistische Behandlung von Kriterium (1.5) gestaltet sich schwierig, so dass ersatzweise das folgende Kriterium vorgeschlagen wird:

$$(1.6) \quad \sqrt{\frac{1}{P} \sum_{p=1}^P \ln \frac{\sigma_{r,mp}^2}{\sigma_{r,1p}^2}} < \ln \Delta_r$$

## 1.6 Äquivalenz in Bezug auf die Vergleichstandardabweichung

Die Forderung der Äquivalenz beinhaltet neben der Berücksichtigung zufälliger Abweichungen unter Wiederholbedingungen auch die zufälligen Abweichungen unter Vergleichbedingungen, d.h. mit unterschiedlichem Gerät, unterschiedlichen Operatoren und unterschiedlichen Labors. Ähnlich wie bei der Wiederholstandardabweichungen ergibt sich die Anforderung, dass sich die die Vergleichstandardabweichungen der Referenzmethode,  $\sigma_{R,1p}$ , sowie der Vergleichsmethode,  $\sigma_{R,mp}$ , sich nur um einen gewissen Grad  $\Delta_R > 1$  unterscheiden dürfen. Äquivalenz im reflexiven, gegenseitigen Sinne bedeutet somit, dass

$$(1.7) \quad \frac{1}{\Delta_R} < \frac{\sigma_{R,mp}}{\sigma_{R,1p}} < \Delta_R$$

gelten muss. Wenn die Validität der Referenzmethode bereits als nachgewiesen gelten kann, genügt der Nachweis auf der Basis des Kriteriums

$$(1.8) \quad \frac{\sigma_{R,mp}}{\sigma_{R,1p}} < \Delta_R.$$

Das Kriterium ist probenbezogen, so dass auch seine Überprüfung für jede einzelne Probe zu erfolgen hat. Wenn eine probenübergreifende Betrachtungsweise zulässig ist, kann in Analogie zu den Kriterien (1.5) bzw. (1.6) eine probenübergreifende Betrachtung der Äquivalenz der Vergleichstandardabweichungen auf der Basis folgender Kriterien erfolgen:

$$(1.9) \quad \sqrt{\frac{1}{P} \sum_{p=1}^P \frac{\sigma_{R,mp}^2}{\sigma_{R,1p}^2}} < \Delta_R \quad , \text{ oder}$$

$$(1.10) \quad \sqrt{\frac{1}{P} \sum_{p=1}^P \ln \frac{\sigma_{R,mp}^2}{\sigma_{R,1p}^2}} < \ln \Delta_R$$

Gilt  $P=1$ , sind beide Kriterien (1.9) und (1.10) äquivalent zu Kriterium (1.8).

## 2 Äquivalenznachweis

Soll ein Äquivalenznachweis auf der Basis von Ringversuchen erbracht werden, stellt sich zunächst das Problem, dass laborspezifische Unterschiede – unabhängig von Verfahrensunterschieden – einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse haben können. Es ist auch nicht auszuschließen, dass aufgrund laborspezifischer Fehler Ausreißer auftreten, die bei Anwendung klassischer Methoden, die auf der Normalverteilung basieren, zu Fehleinschätzungen führen können. Es erscheint daher unumgänglich, dass zum Äquivalenznachweis robuste Methoden eingesetzt werden, die so beschaffen sind, dass auch noch mit einigen Ausreißerlabors ein sinnvoller Äquivalenznachweis möglich ist. Die zur robusten Schätzung von Mittelwert und Standardabweichungen erforderliche Methodik ist im Grundsatz verfügbar, doch fehlen geeignete Kennwerte, mit der die statistische Signifikanz einer Abweichung zwischen zwei robusten Mittelwerten oder zwei robusten Standardabweichungen erfasst werden kann. Gegenstand des Abschnittes 2.1 ist daher zum einen die Übersichtsdarstellung der benötigten Schätzverfahren, und zum anderen die Erarbeitung der statistischen Kennwerte, mit der der darauf aufbauende Äquivalenztest realisiert werden kann. Abschnitt 2.2 befasst sich mit der Durchführung der Äquivalenztests selbst. Grundlage des robusten Schätzverfahrens ist die Q-Methode in Verbindung mit dem Hampel-Schätzer. Es wird folgende Notation verwendet:  $y_{ji}$  bezeichnet das Messergebnis der  $i$ -ten Messung von Labor  $j$ , mit  $j = 1, \dots, J$  und  $i = 1, \dots, n_j$ . Dabei ist es unerheblich, ob Mehrfachmessungen vorliegen, d.h.  $n_j \geq 2$ , oder ob alle Labors nur jeweils eine Messung vorgenommen haben, d.h.  $n_j = 1$  für alle  $j = 1, \dots, J$ .

## 2.1 Bestimmung der Ringversuchskenndaten

### 2.1.1 Vergleichstandardabweichung $s_R$

Zunächst berechnet man die Funktion:

$$(2.1) \quad H_1(x) = \frac{1}{\binom{J}{2}} \sum_{1 \leq j_1 < j_2 \leq J} \frac{1}{n_{j_1} \cdot n_{j_2}} \sum_{k_1=1}^{n_{j_1}} \sum_{k_2=1}^{n_{j_2}} 1_{\{|y_{j_1 k_1} - y_{j_2 k_2}| \leq x\}}$$

Die Sprungstellen dieser Funktion werden mit  $x_1, \dots, x_k$  bezeichnet (mit  $x_1 < x_2 < \dots < x_k$ ).

Weiterhin definiert man die Funktion:

$$(2.2) \quad G_1(x_i) = \begin{cases} 0,5 \cdot (H_1(x_i) + H_1(x_{i-1})) & \text{falls } i \geq 2 \\ 0,5 \cdot H_1(x_1) & \text{falls } i = 1 \text{ und } x_1 > 0 \\ 0 & \text{falls } i = 1 \text{ und } x_1 = 0 \end{cases}$$

für alle Sprungstellen  $x_i$ . Zwischen den Sprungstellen definiert man diese Funktion durch lineare Interpolation. Um durch Rundungsfehler verursachte Verzerrungen zu verhindern, setzt man:

$$(2.3) \quad p = 0,25 + 0,75H_1(0)$$

und berechnet die Vergleichstandardabweichung  $s_R$  aus:

$$(2.4) \quad s_R = \frac{G_1^{-1}(p)}{\sqrt{2\Phi^{-1}(0,5 + 0,5p)}}$$

Dabei bezeichnet  $\Phi$  die Verteilungsfunktion der Standardnormalverteilung.

Asymptotisch ist das Schätzverfahren normalverteilt und erwartungstreu. Für  $J$  Labore kann die Varianz des Schätzfehlers approximiert werden durch

$$(2.5) \quad \text{Var}[s_R] = \frac{\sigma_R^2}{2J} \left[ \frac{1}{0,823} + \frac{7,516}{J} - \frac{18,75}{J^2} \right], \quad J \geq 4.$$

Diese Funktion wurde mittels einer Simulationsstudie unter Annahme der Normalverteilung und der Annahme, dass keine Messwiederholungen vorliegen, berechnet. Der Ausdruck in der Klammer entspricht dem Reziprokwert der Effizienz des Schätzverfahrens. Für den Fall mit Messwiederholungen reduziert sich die Varianz geringfügig, so dass der angegebene Ausdruck auch für diesen Fall verwendet werden kann.

### 2.1.2 Bestimmung der Wiederholstandardabweichung $s_r$

Sofern Mehrfachmessungen vorliegen, kann die Q-Methode auch zur Schätzung der Wiederholstandardabweichung  $s_r$  verwendet werden. Die Wiederholstandardabweichung dient dabei primär informativen Zwecken und wird für die hier beschriebene Eignungsprüfung nicht benötigt. Grundlage der Wiederholstandardabweichung sind nicht die Differenzen zwischen den Labors, sondern die Differenzen innerhalb der Labors. Die zugehörige empirische Verteilungsfunktion der Intra-Labor-Differenzen hat die folgende Gestalt:

$$(2.6) \quad H_2(x) = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \frac{2}{n_j(n_j-1)} \sum_{1 \leq i_1 < i_2 \leq n_j} 1\{|y_{ji_1} - y_{ji_2}| \leq x\}$$

Die Sprungstellen dieser Funktion werden mit  $x_1, \dots, x_K$  bezeichnet. Weiterhin definiert man die Funktion:

$$(2.7) \quad G_2(x_i) = \begin{cases} 0,5 \cdot (H_2(x_i) + H_2(x_{i-1})) & \text{falls } i \geq 2 \\ 0,5 \cdot H_2(x_1) & \text{falls } i = 1 \text{ und } x_1 > 0 \\ 0 & \text{falls } i = 1 \text{ und } x_1 = 0 \end{cases}$$

für alle Sprungstellen  $x_i$ . Zwischen den Sprungstellen definiert man diese Funktion durch lineare Interpolation. Um durch Rundungsfehler verursachte Verzerrungen zu verhindern, setzt man:

$$(2.8) \quad p = 0,5 + 0,5H_2(0)$$

und berechnet die Wiederholstandardabweichung  $s_r$  aus:

$$(2.9) \quad s_r = \frac{G_2^{-1}(p)}{\sqrt{2}\Phi^{-1}(0,5 + 0,5p)}$$

Dabei bezeichnet  $\Phi$  wiederum die Verteilungsfunktion der Standardnormalverteilung.

Asymptotisch ist das Schätzverfahren normalverteilt und erwartungstreu. Für  $J$  Labore kann die Varianz des Schätzfehlers auf der Basis der asymptotischen Verteilung wie folgt approximiert werden.

$$(2.10) \quad \text{Var}[s_r] = \frac{\sigma_r^2}{2 \times e_w \times (N - J)}, \quad \text{mit } N = \sum_{j=1}^J n_j \text{ für } J \geq 4.$$

Dabei bezeichnet  $e_w$  die asymptotische Effizienz für den Fall, dass alle Labors jeweils  $w$  Messwiederholungen realisieren. Für 2 bis 5 Messwiederholungen sind diese Werte in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

**Tabelle 1: Asymptotische Effizienz der robusten Wiederholstandardabweichung**

$w$	2	3	4	5
$e_w$	0,3675	0,463	0,521	0,557

### 2.1.3 Bestimmung des Mittelwertes $\hat{\mu}$

Im folgenden bezeichnet  $y_j$  das arithmetische Mittel der Messungen von Labor  $j$ ,

$$(2.11) \quad y_j = \frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^{n_j} y_{ji}$$

und im Falle ohne Mehrfachmessungen bezeichnet  $y_j$  das Messergebnis selbst, mit  $j = 1, \dots, J$ . Dann wird der robuste Mittelwert  $\hat{\mu}$  gemäß der Rechenvorschrift von Hampel aus der Bestimmungsgleichung

$$(2.12) \quad \sum_{j=1}^J \psi\left(\frac{y_j - \hat{\mu}}{s_R}\right) = 0$$

mit

$$(2.13) \quad \psi(x) = \begin{cases} 0 & x \leq -4,5 \\ -4,5 - x & -4,5 < x \leq -3 \\ -1,5 & -3 < x \leq -1,5 \\ x & -1,5 < x \leq 1,5 \\ 1,5 & 1,5 < x \leq 3 \\ 4,5 - x & 3 < x \leq 4,5 \\ 0 & x > 4,5 \end{cases}$$

berechnet. Die Lösung wird in endlich vielen Berechnungsschritten, also nicht iterativ, unter Ausnutzung der Eigenschaft, dass  $\psi$  im Argument  $\hat{\mu}$  stückweise linear ist, exakt berechnet. Dabei ist zu beachten, dass die Stützstellen der linken Seite von Gleichung (2.12) – hier als Funktion von  $\hat{\mu}$  aufgefasst – wie folgt lauten:

$$y_j + ks_R \quad \text{mit } k = -4,5, -3, -1,5, 0, 1,5, 3 \text{ und } 4,5.$$

Es ist jene Lösung zu verwenden, die dem Median am nächsten kommt. Sofern dies nicht zu einem eindeutigen Ergebnis führt, wird als Lageparameter der Median selbst verwendet.

Asymptotisch ist das Schätzverfahren normalverteilt und erwartungstreu. Für  $J$  Labore kann die Varianz des Schätzfehlers auf der Basis der asymptotischen Verteilung konservativ wie folgt approximiert werden.

$$(2.14) \quad \text{Var}[\hat{\mu}] = \frac{\sigma_R^2}{0,95 \times J}, \quad \text{für } J \geq 4.$$

## 2.2 Methodik des Äquivalenznachweis

Im folgenden bezeichnet  $J_{mp}$  die Anzahl der Labore, welche im Rahmen des Ringversuchs mit Methode m die Probe p gemessen haben.

### 2.2.1 Nachweis der Äquivalenz bezüglich der Wiederfindungsrate

Der statistische Nachweis des Kriteriums (1.1)  $\frac{|\mu_{mp} - \mu_{1p}|}{\mu_{1p}} < \Delta_{WFR}$  erfolgt mit

einem vom t-Test abgeleiteten Verfahren: Hierzu bildet man die Prüfgröße

$$(2.15) \quad T_1 = \frac{\frac{\hat{\mu}_{mp} - \hat{\mu}_{1p}}{\hat{\mu}_{1p}}}{\sqrt{\frac{Var[\hat{\mu}_{mp}] + Var[\hat{\mu}_{1p}]}{\hat{\mu}_{1p}^2}}}$$

und bestimmt den kritischen Wert  $k$  so, dass unter der Nullhypothese:

$\frac{|\mu_{mp} - \mu_{1p}|}{\mu_{1p}} = \Delta_{WFR}$  die Wahrscheinlichkeit dafür, dass  $-k < T_1 < k$  gilt, bei  $\alpha$  liegt. Dies

entspricht einer Erfüllung des Äquivalenzkriteriums. Die zugehörige Wahrscheinlichkeit ermittelt man zu

$$(2.16) \quad P(-k < T_1 < k) = P(T_1 < k) - P(T_1 < -k).$$

Unter der eingeschränkten Nullhypothese  $\frac{\mu_{mp} - \mu_{1p}}{\mu_{1p}} = \Delta_{WFR}$  kann die Verteilung der

Zufallsvariable  $T_1$  durch eine nicht-zentrale t-Verteilung mit  $df = \min\{J_{mp}, J_{1p}\} - 1$

Freiheitsgraden und dem Nichtzentralitätsparameter

$$(2.19) \quad \delta = \frac{\Delta_{WFR}}{\frac{\sqrt{Var[\hat{\mu}_{mp}] + Var[\hat{\mu}_{1p}]}{\mu_{1p}}}$$

approximiert werden, Durch diese Festlegung des Freiheitsgrades ist ein konservatives Testverhalten gewährleistet, d.h. das tatsächliche Signifikanzniveau überschreitet nicht die Signifikanzgrenze. Aus (2.16) ergibt sich für den kritischen Wert  $k$  die Bedingung

$$(2.20) \quad F_{t(df,\delta)}(k) - F_{t(df,\delta)}(-k) = \alpha$$

Es ergibt sich die folgende Testentscheidung: Der statistische Nachweis des Kriteriums (1.1) kann zum Signifikanzniveau  $\alpha$  als erbracht gelten, wenn

$$(2.21) \quad \left| \frac{\hat{\mu}_{mp} - \hat{\mu}_{1p}}{\hat{\mu}_{1p}} \right| < \frac{\sqrt{\text{Var}[\hat{\mu}_{mp}] + \text{Var}[\hat{\mu}_{1p}]}}{\hat{\mu}_{1p}} k(1 - \alpha, df, \Delta_{WFR}, \delta).$$

**Beispiel:** Beträgt die relative Vergleichstandardabweichung bei beiden Methoden 30% und gilt für die Teilnehmerzahlen  $J_{mp}=10$  und  $J_{1p}=100$ , so ergibt sich aus (2.17) mit  $\alpha=5\%$  die Bedingung:

$$(2.18) \quad \left| \frac{\hat{\mu}_{mp} - \hat{\mu}_{1p}}{\hat{\mu}_{1p}} \right| < \Delta_{WFR} - 0,102 \times 1,96 = \Delta_{WFR} - 0,2.$$

Dies bedeutet jedoch, dass ein Äquivalenznachweis grundsätzlich nicht möglich ist, wenn die vorgegebene tolerierte Abweichung unter 20% liegt. Mit einer geringeren Vergleichstandardabweichung und einer größeren Anzahl von Labors lassen sich jedoch auch geringere Abweichungen überprüfen: Beträgt die relative Vergleichstandardabweichung bei beiden Methoden 10% und gilt für die Teilnehmerzahlen  $J_{mp}=20$  und  $J_{1p}=100$ , so ergibt sich aus (2.17) mit  $\alpha=5\%$  die Bedingung

$$(2.19) \quad \left| \frac{\hat{\mu}_{mp} - \hat{\mu}_{1p}}{\hat{\mu}_{1p}} \right| < \Delta_{WFR} - 0,05.$$

Dies bedeutet, dass die relative Abweichung der beiden Mittelwerte um 5% kleiner sein muss als die tolerierte Abweichung, damit die Äquivalenz als nachgewiesen gelten kann.

### 2.2.2 Nachweis der Äquivalenz bezüglich Vergleich- und Wiederholstandardabweichung

Im folgenden wird die Methodologie anhand der Vergleichstandardabweichung vorgestellt. Die Vorgehensweise bei der Wiederholstandardabweichung ist äquivalent. Der

statistische Nachweis des Kriteriums (1.8)  $\frac{\sigma_{R,mp}}{\sigma_{R,1p}} < \Delta_R$  erfolgt auf Basis der Nor-

malapproximation der logarithmierten Standardabweichungen. Hierzu betrachtet man

$$(2.20) \quad \ln \frac{s_{R,mp}}{s_{R,1p}} = \ln s_{R,mp} - \ln s_{R,1p}.$$

Die Varianz dieses Ausdrucks kann approximativ berechnet werden gemäß

$$(2.21) \quad \text{Var} \left[ \ln \frac{s_{R,mp}}{s_{R,1p}} \right] = \frac{\text{Var}[s_{R,mp}]}{\sigma_{R,mp}^2} + \frac{\text{Var}[s_{R,1p}]}{\sigma_{R,1p}^2},$$

wobei (2.5) verwendet wird. Aus beiden Ausdrücken bildet man

$$(2.22) \quad Z_1 = \frac{\ln \Delta_R - \ln \frac{s_{R,mp}}{s_{R,1p}}}{\sqrt{\frac{\text{Var}[s_{R,mp}]}{\sigma_{R,mp}^2} + \frac{\text{Var}[s_{R,1p}]}{\sigma_{R,1p}^2}}}.$$

Diese Größe ist unter der Nullhypothese  $\frac{\sigma_{R,mp}}{\sigma_{R,1p}} = \Delta_R$  asymptotisch standard-normalver-

teilt. Der statistische Nachweis des Kriteriums (1.8) kann somit zum Signifikanzniveau  $\alpha$  als statistisch nachgewiesen gelten, wenn

$$(2.23) \quad Z_1 > z_{1-\alpha}$$

ist. Dabei bezeichnet  $z_{1-\alpha}$  das  $(1-\alpha)$ -Quantil der Standardnormalverteilung. Äquivalent zu (2.23) ist die Bedingung

$$(2.24) \quad \ln \frac{\Delta_R}{\frac{S_{R,mp}}{S_{R,1p}}} > z_{1-\alpha} \sqrt{\frac{\text{Var}[S_{R,mp}]}{\sigma_{R,mp}^2} + \frac{\text{Var}[S_{R,1p}]}{\sigma_{R,1p}^2}}$$

**Beispiel:** Gilt für die Teilnehmerzahlen  $J_{mp}=10$  und  $J_{1p}=100$ , so ergibt sich aus (2.24) mit  $\alpha=5\%$  die Bedingung

$$(2.25) \quad \ln \frac{\Delta_R}{\frac{S_{R,mp}}{S_{R,1p}}} > 1,645 \times 0,309 = 0.508.$$

Dies ist äquivalent damit, dass  $\Delta_R > 1,66 \frac{S_{R,mp}}{S_{R,1p}}$  und bedeutet, dass mit dem noch als

akzeptabel anzusehenden Toleranzwert  $\Delta_R = 1,5$  der Nachweis der Äquivalenz erst dann möglich ist, wenn die Vergleichstandardabweichung der zu prüfenden Methode bei maximal 90% der Referenzmethode liegt.

Mit einer größeren Anzahl von Labors wird das Kriterium weniger scharf: Gilt für die Teilnehmerzahlen  $J_{mp}=20$  und  $J_{1p}=100$ , so ergibt sich aus (2.24) mit  $\alpha=5\%$  die Bedingung

$$(2.26) \quad \Delta_R > 1,42 \frac{S_{R,mp}}{S_{R,1p}},$$

so dass ein Äquivalenznachweis auch schon dann möglich würde, wenn - mit dem Toleranzwert  $\Delta_R = 1,5$  - die Vergleichstandardabweichung der zu prüfenden Methode maximal 5% über der Referenzmethode liegt.

### 2.3 Empfehlungen

Damit zwei in Ringversuchen überprüfte Messverfahren als gleichwertig angesehen werden können, ist ein Äquivalenznachweis bezüglich Mittelwert, Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung erforderlich. Grundlage dieses Nachweises sind die maximal zulässigen Abweichungen  $\Delta_R$ ,  $\Delta_T$  und  $\Delta_{WFR}$ , die geeignet festgelegt werden müssen, wobei ein Ausgleich zwischen dem analytisch Möglichen und den praktischen Anforderungen gefunden werden sollte.

Grundsätzlich sollte gewährleistet sein, dass der Einsatz verschiedener äquivalenter Verfahren nicht zu einer deutlichen Vergrößerung der resultierenden Vergleichstandardabweichung führt. So sollte  $\Delta_{WFR}$  keinesfalls größer als die relative Referenzvergleichstandardabweichung sein, denn nur dann kann gewährleistet werden, dass die resultierende Vergleichstandardabweichung maximal 25% größer als die Referenzstandardabweichung ist. Diese Minimalanforderung erscheint dann nicht ausreichend, wenn Messwiederholungen realisiert werden. Wenn eine Probe im Labor unter identischen Bedingungen einmal mit der Referenzmethode und zum anderen mit der zu prüfenden Methode gemessen wird, sollten keine auffälligen systematischen Abweichungen auftreten.  $\Delta_{WFR}$  sollte daher kleiner sein als die relative Referenzwiederholstandardabweichung, denn nur dann kann gewährleistet werden, dass die resultierende Wiederholstandardabweichung die Referenzwiederholstandardabweichung um nicht mehr als 25% übersteigt.

Letztlich hängt die resultierende Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung sehr stark von der Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung der zu prüfenden Methode ab. Da sich der entsprechende Äquivalenznachweis auf die zugehörigen Grenzen  $\Delta_R$  und  $\Delta_T$  bezieht, sind diese Grenzen unter Abwägung der möglichen Teilnehmerzahl, des Signifikanzniveaus sowie der jeweiligen analytischen Anforderungen an die Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung sehr sorgfältig festzulegen. So erscheint ein Wert von  $\Delta_R = \Delta_T = 1,25$  aus statistischer Sicht mit den Anforderungen der Praxis im Einklang. Allerdings erschwert eine solche Festlegung den Äquivalenznachweis zumindest

dann, wenn Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung der zu prüfenden Methode nicht kleiner sind als bei der Referenzmethode. Abhängig ist dieser Zusammenhang von der Anzahl der Labors. Sofern vergleichbare Proben ggf. in mehreren Ringversuchen untersucht worden sind, liegt es nahe, die Ergebnisse zu kombinieren, um praktikable Toleranzgrenzen festlegen zu können.

## **Teil II: Äquivalenznachweis durch In-House-Experimente für Bodenanalysen**

### **3 Was bedeutet Gleichwertigkeit und Äquivalenz von Bestimmungsverfahren bei In-House-Experimenten?**

Der Nachweis der Äquivalenz umfasst – wie in Abschnitt 1 bereits dargelegt - immer mehrere Aspekte, die jedoch – je nach Datenbasis – möglicherweise nur eingeschränkt erfasst werden können und somit spezifisch interpretiert werden müssen. Bei In-House-Experimenten lässt sich, da die Experimente definitionsgemäß immer im gleichen Labor durchgeführt werden, kein Nachweis bezüglich der zufälligen Fehler unter Vergleichbedingungen erbringen, mit der Folge, dass alle Aussagen hinsichtlich der Äquivalenz sich nur auf das jeweilige Labor beziehen können. Um dennoch die geforderte analytische Sicherheit zu gewährleisten, ist es deshalb ratsam, die In-house Analytik mittels (zertifizierter) Referenzmaterialien durchzuführen. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen und auch die Vorteile von In-House-Experimenten gegenüber Ringversuchen werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

#### **3.1 Notation**

In den Abschnitten 3 und 4 wird unterstellt, dass mehrere Proben  $p=1,\dots,P$  in mehreren Runs  $i=1,\dots,I$  (zeitlich zusammenhängenden Messläufen) und möglicherweise mehreren Messwiederholungen (oder mit unterschiedlicher Aufstockung)  $j=1,\dots,J$  analysiert werden, wobei jeweils eine von mehreren Methoden  $m=1,\dots,M$  eingesetzt wird.  $m=1$  bezeichnet wiederum die Referenzmethode, und  $\mu_p$  den theoretischen Mittelwert (d.h. den wahren Gehalt) für Probe  $p$ . Weiterhin bezeichnet  $\mu_{mp}$  den theoretischen Mittelwert für Methode  $m$ . Handelt es sich bei Probe  $p$  um ein (zertifiziertes) Referenzmaterial, kann

der wahre Gehalt  $\mu_p$  durch den zugehörigen Referenzwert  $\hat{\mu}_p$  approximiert werden. Dieser Referenzwert wird nicht notwendiger mittels der Referenzmethode „1“ ermittelt, so dass deren theoretischer Mittelwert  $\mu_{1p}$  in der Regel nicht mit dem Referenzwert  $\hat{\mu}_p$  übereinstimmt. Für die zugehörigen Messwerte  $Y_{mpij}$  wird das folgende statistische Modell unterstellt:

$$(3.1) \quad \frac{Y_{mpij} - \mu_p}{\mu_p} = \delta_{mp} + \alpha_{mi} + \varepsilon_{mpij}$$

mit dem systematischen Methodenbias  $\delta_{mp}$ , dem Runeffekt  $\alpha_{mi}$  bei Methode  $m$  in Run  $i$ , sowie der zufälligen Messabweichung  $\varepsilon_{mpij}$ . Die beiden letztgenannten Variablen werden als stochastisch unabhängige und normalverteilte Zufallsvariablen aufgefasst, mit dem Erwartungswert 0 und den Standardabweichungen  $\sigma_{run,r}$  und  $\sigma_{rm}$ . Bildet man auf beiden Seiten der Gleichung (3.1) den Erwartungswert, ergibt sich die Gleichung

$$(3.2) \quad \frac{\mu_{mp} - \mu_p}{\mu_p} = \delta_{mp} .$$

$\sigma_{mr}$  ist die Standardabweichung der laborinternen relativen Messabweichungen unter Wiederholbedingungen und entspricht daher der relativen Wiederholstandardabweichung. Aus der Summe der beiden Varianzkomponenten lässt sich die relative Standardabweichung für die Messabweichungen unter laborinternen Vergleichbedingungen

$$(3.3) \quad \sigma_{Rm} = \sqrt{\sigma_{run,m}^2 + \sigma_{rm}^2}$$

ableiten.

Es ist zu beachten, dass die Standardabweichungen für die Messabweichungen in Modell (3.1) probenübergreifend festgelegt sind. Auf eine solche Festlegung kann nicht verzichtet werden, da im Gegensatz zu Ringversuchen die bei In-House-Experimenten ermittelten Daten in der Regel keine probenspezifische Festlegung ermöglichen. Sofern jedoch die Messabweichungen nicht proportional zum Gehalt sind, kann alternativ zu Modell (3.1) auch das folgende additive statistische Modell verwendet werden:

$$(3.4) \quad Y_{mpij} = \mu_p + \delta_{mp} + \alpha_{mi} + \varepsilon_{mpij}$$

Die auf der rechten Seite stehenden Ausdrücke für den Methodenbias und die beiden Komponenten der Messabweichungen beziehen sich nunmehr nicht mehr auf die relativen, sondern auf die absoluten Abweichungen. Dies ist bei der Interpretation der Resultate entsprechend zu berücksichtigen.

Im folgenden wird weiterhin die Gültigkeit von Modell (3.1) vorausgesetzt.

### 3.2 Äquivalenz in Bezug auf die Wiederfindungsrate

In Analogie zum Äquivalenzbegriff bei Ringversuchen wird auch bei In-House-Experimenten gefordert, dass die relative Differenz der Gesamtmittelwerte von Referenzmethode und Methode m einen Toleranzwert  $\Delta_{WFR}$  unterschreitet:

$$(3.5) \quad |\delta_{mp}| = \frac{|\mu_{mp} - \mu_p|}{\mu_p} < \Delta_{WFR}$$

Das Kriterium ist probenbezogen, so dass auch seine Überprüfung für jede einzelne Probe zu erfolgen hat. Ebenso wie bei Ringversuchen kann auch ein verallgemeinertes Kriterium verwendet werden, bei dem die Abweichungen im quadratischen Mittel über alle untersuchten Proben betrachtet werden:

$$(3.6) \quad \sqrt{\frac{1}{P} \sum_{p=1}^P \delta_{mp}^2} = \sqrt{\frac{1}{P} \sum_{p=1}^P \frac{(\mu_{mp} - \mu_p)^2}{\mu_p^2}} < \Delta_{WFR} .$$

Für  $P=1$  entspricht das letztgenannte Kriterium (3.6) wiederum dem zunächst vorgestellten Kriterium (3.5).

Es ist wiederum festzuhalten, dass die Verwendung eines probenübergreifenden Kriteriums (3.6) die Gefahr in sich birgt, dass Methodenunterschiede, die nur bei spezifischen Proben wirksam sind, nicht mehr auffällig werden. Bei der Probenauswahl für den Ringversuch ist deshalb zu beachten, dass die untersuchten Proben aus bodenkundlicher

wie auch aus chemisch-analytischer Sicht als repräsentative Stichprobe der interessierenden Probenpopulation gelten können.

Ist dies nicht gewährleistet, ist die Überprüfung der Äquivalenz für jede der untersuchten Proben separat durchzuführen. Der Äquivalenznachweis bezieht sich dann nur auf den jeweiligen Probenotyp.

Zu bemerken ist ferner, dass die Abschätzung des wahren Gehaltes  $\mu_p$  mittels des Referenzwertes  $\hat{\mu}_p$  erfolgen sollte, nicht jedoch mit dem in der In-House-Studie berechneten Mittelwert, der einen systematischen Fehler aufweisen könnte.

### 3.2 Äquivalenz in Bezug auf die laborinterne Wiederholstandardabweichung

In Analogie zum Äquivalenzbegriff für Ringversuche ergibt sich die Anforderung, dass sich die laborinternen Wiederholstandardabweichungen der Referenzmethode,  $\sigma_{r1}$ , sowie der Vergleichsmethode,  $\sigma_{rm}$ , nur um einen gewissen Grad  $\Delta_r > 1$  unterscheiden dürfen. Im Sinne der reflexiven Äquivalenz bedeutet dies, dass

$$(3.7) \quad \frac{1}{\Delta_r} < \frac{\sigma_{rm}}{\sigma_{r1}} < \Delta_r$$

gelten muss. Dies bedeutet, dass der relative Unterschied zwischen den Methoden kleiner sein soll als die vorgegebene Toleranz. Zwei Fälle sind grundsätzlich zu berücksichtigen. Neben dem Fall, dass die Vergleichsmethode m eine höhere Wiederholstandardabweichung als die Referenzmethode aufweist, ist auch der umgekehrte Fall zu beachten, dass die Referenzmethode eine höhere Streuung aufweist. Da in der Regel die Validität der Referenzmethode bereits als nachgewiesen gelten kann, genügt es, Äquivalenz in einer Richtung auf der Basis des Kriteriums

$$(3.8) \quad \frac{\sigma_{rm}}{\sigma_{rm}} < \Delta_r$$

nachzuweisen. Das Kriterium ist probenübergreifend, so dass eine Verallgemeinerung im Sinne der Kriterien (1.5) und (1.6) nicht erforderlich ist.

### 3.4 Äquivalenz in Bezug auf die laborinterne Vergleichstandardabweichung

In Analogie zur Äquivalenz in Bezug auf die laborinterne Wiederholstandardabweichung ergibt sich die Anforderung, dass sich die laborinternen Vergleichstandardabweichungen der Referenzmethode,  $\sigma_{Rm}$ , sowie der Vergleichsmethode,  $\sigma_{Rl}$ , nur um einen gewissen Grad  $\Delta_R > 1$  unterscheiden dürfen. Im Sinne der reflexiven Äquivalenz bedeutet dies, dass

$$(3.9) \quad \frac{1}{\Delta_R} < \frac{\sigma_{Rm}}{\sigma_{Rl}} < \Delta_R$$

gelten muss. Dies bedeutet, dass der relative Unterschied zwischen den Methoden kleiner sein soll als die vorgegebene Toleranz. Zum Nachweis der Äquivalenz in einer Richtung ergibt sich das Kriterium

$$(3.10) \quad \frac{\sigma_{Rm}}{\sigma_{Rl}} < \Delta_R$$

nachzuweisen. Das Kriterium ist probenübergreifend, so dass eine Verallgemeinerung im Sinne der Kriterien (1.5) und (1.6) nicht erforderlich ist.

## 4 Äquivalenznachweis

Soll ein Äquivalenznachweis auf der Basis von In-House-Analysen erbracht werden, kann auf den Einsatz robuster Verfahren verzichtet werden, da alle Untersuchungen in demselben Labor durchgeführt werden. Die grundsätzliche Methodik entspricht dem Vorgehen beim Äquivalenznachweis durch Ringversuche, wobei allerdings zu beachten ist, dass die Berechnung von arithmetischem Mittelwert und den Standardabweichungen jeweils auf der Basis mehrerer Runs erfolgen kann.

Zur Notation:  $\hat{\mu}_{mp}$  bezeichnet das arithmetische Mittel und  $J_{mpi}$  die Anzahl der zugrundeliegenden Messwiederholungen für Methode m bei Probe p. Weiterhin bezeichnet

$$(4.1) \quad \bar{Y}_{mpi} = \frac{1}{J_{mpi}} \sum_{j=1}^{J_{mpi}} Y_{mpij}$$

das arithmetische Mittel bei Probe p in Run i, sowie

$$(4.2) \quad s_{mpi} = \sqrt{\frac{1}{J_{mpi} - 1} \sum_{j=1}^{J_{mpi}} (Y_{mpij} - \bar{Y}_{mpi})^2}$$

die zugehörige Standardabweichung. Daraus ermittelt man die Wiederholstandardabweichung

$$(4.3) \quad s_{rm} = \sqrt{\frac{1}{df_{rm}} \sum_{i,p} s_{mpi}^2}, \text{ mit den Freiheitsgraden } df_{rm} = \sum_{i,p} (J_{mpi} - 1).$$

wobei über alle Runs  $i=1, \dots, I_{mp}$  und alle Proben  $p=1, \dots, P$  summiert wird.

Aus dem arithmetischen Mittel für Probe p über alle Runs  $i=1, \dots, I_{mp}$ ,

$$(4.4) \quad \hat{\mu}_{mp} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{I_{mp}} J_{mpi}} \sum_{i=1}^{I_{mp}} J_{mpi} \bar{Y}_{mpi},$$

ermittelt man weiter

$$(4.5) \quad s_{mp} = \sqrt{\frac{1}{I_{mp} - 1} \sum_{i=1}^{I_{mp}} J_{mpi} (\bar{Y}_{mpi} - \hat{\mu}_{mp})^2}$$

und daraus die probenspezifische Run-Standardabweichung

$$(4.6) \quad s_{run,mp} = \sqrt{(s_{mp}^2 - s_{rm}^2) / \tilde{J}_{mp}}$$

mit

$$(4.7) \quad \tilde{J}_{mp} = \frac{1}{I_{mp} - 1} \left[ \sum_{i=1}^{I_{mp}} J_{mpi} - \frac{\sum_{i=1}^{I_{mp}} J_{mpi}^2}{\sum_{i=1}^{I_{mp}} J_{mpi}} \right].$$

Durch Mittelung über alle Proben erhält man die Run-Standardabweichung

$$(4.8) \quad s_{run,m} = \sqrt{\frac{1}{P} \sum s_{run,mp}^2}$$

sowie die In-House-Vergleichstandardabweichung

$$(4.9) \quad s_{Rm} = \sqrt{s_{run,m}^2 + s_{rm}^2}$$

mit den Freiheitsgraden

$$(4.10) \quad df_{Rm} = \sum_{p=1}^P (I_{mp} - 1).$$

Mit diesen Bezeichnungen ergeben sich die Varianzen der Schätzfehler unter Normalverteilung approximativ wie folgt:

$$(4.11) \quad \text{Var}[\hat{\mu}_{mp}] = \frac{\sum_{i=1}^{I_{mp}} J_{mpi}^2}{(I_{mp} \bar{J}_{mp})^2} \sigma_{run,m}^2 + \frac{1}{I_{mp} \bar{J}_{mp}} \sigma_{r,m}^2,$$

mit

$$(4.12) \quad \bar{J}_{mp} = \frac{1}{I_{mp}} \sum_{i=1}^{I_{mp}} J_{mpi},$$

$$(4.13) \quad \text{Var}[s_{rm}] = \frac{\sigma_{rm}^2}{2df_{rm}},$$

$$(4.14) \quad \text{Var}[s_{Rm}] = \frac{\sigma_{Rm}^2}{2df_{Rm}}.$$

Eine wesentliche Voraussetzung für einen tragfähigen Äquivalenznachweis auf der Basis von In-House-Experimenten besteht darin, dass Referenzmaterialien in die Messungen einbezogen werden, die erst eine Bewertung hinsichtlich eines systematischen Fehlers erlauben. Dies bedeutet, dass sich die entsprechenden Varianzen für die Referenzmethode aus den Angaben des Herstellers des Referenzmaterials ergeben. Wird für den Referenzwert ein Vertrauensintervall der Breite  $b_p$  angegeben, kann aus diesem die Varianz des Mittelwertes gemäß

$$(4.15) \quad \text{Var}[\hat{\mu}_p] = \frac{b_p^2}{16}$$

berechnet werden.

#### 4.1 Nachweis der Äquivalenz bezüglich der Wiederfindungsrate

Ist ein Referenzwert für die untersuchte Probe bekannt, erfolgt der Äquivalenznachweis nicht unter Bezugnahme auf die Referenzmethode, sondern auf den betreffenden Referenzwert. Damit und unter Verwendung der Freiheitsgrade unter Vergleichbedingungen hat Bedingung (2.17) die Form

$$(4.16) \quad \left| \frac{\hat{\mu}_{mp} - \hat{\mu}_p}{\hat{\mu}_p} \right| < \Delta_{WFR} - \frac{\sqrt{\text{Var}[\hat{\mu}_{mp}] + \text{Var}[\hat{\mu}_p]}}{\hat{\mu}_p} t_{df_{Rm}-1, 1-\alpha/2}.$$

**Beispiel:** Beträgt der anhand von 6 Runs ermittelte relative Standardfehler bei Methode  $m$  8% und beträgt der Vertrauensbereich für den Referenzwert  $\pm 4\%$ , ergibt sich aus der Bedingung (2.17) mit  $\alpha=5\%$  für einen Äquivalenznachweis

$$(4.17) \quad \left| \frac{\hat{\mu}_{mp} - \hat{\mu}_p}{\hat{\mu}_p} \right| < \Delta_{WFR} - \frac{\sqrt{\text{Var}[\hat{\mu}_{mp}] + \text{Var}[\hat{\mu}_p]}}{\hat{\mu}_p} t_{5,0,975}$$

und daraus

$$(4.18) \quad \left| \frac{\hat{\mu}_{mp} - \hat{\mu}_p}{\hat{\mu}_p} \right| < \Delta_{WFR} - \sqrt{\frac{\text{Var}[\hat{\mu}_{mp}]}{\hat{\mu}_p^2} + \frac{\text{Var}[\hat{\mu}_p]}{\hat{\mu}_p^2}} 2,571$$

$$(4.19) \quad \left| \frac{\hat{\mu}_{mp} - \hat{\mu}_p}{\hat{\mu}_p} \right| < \Delta_{WFR} - \sqrt{\frac{0,08^2}{6} + 0,02^2} \times 2,571$$

und schließlich

$$(4.20) \quad \left| \frac{\hat{\mu}_{mp} - \hat{\mu}_p}{\hat{\mu}_p} \right| < \Delta_{WFR} - 0,098.$$

Dies bedeutet, dass ein Nachweis der Äquivalenz nur dann erfolgen kann, wenn die tolerierte Abweichung der Wiederfindungsrate  $\Delta_{WFR}$  bei mindestens 10% liegt. Geringere Anforderungen ergeben sich, wenn die Anzahl der Messungen erhöht wird. So ergibt sich mit 10 Messungen das abgeschwächte Kriterium

$$(4.21) \quad \left| \frac{\hat{\mu}_{mp} - \hat{\mu}_p}{\hat{\mu}_p} \right| < \Delta_{WFR} - 0,073.$$

Diese Zahlen legen nahe, dass man, um praktikable Resultate zu erzielen, die tolerierte Abweichung eher bei 20% als bei 10% festlegen sollte. Dies ist auch schon deshalb notwendig, weil auch noch dann – aufgrund der unvermeidbaren Zufallsschwankungen – die beobachtete relative Differenz ebenfalls oft im Bereich von 10% liegt, und zwar selbst dann, wenn die Methoden identisch sind. Statistisch bedeutet dies, dass ein statis-

tischer Nachweis der Gleichwertigkeit entweder einen sehr hohen Messaufwand impliziert, oder dass eben gewisse Einschränkungen der Aussagenschärfe hingenommen werden müssen, um den Messaufwand in Grenzen zu halten. Aus statistischer Sicht ist eine solche Einschränkung akzeptabel.

## **4.2 Nachweis der Äquivalenz bezüglich der Standardabweichungen**

Die Methodologie entspricht weitgehend der Vorgehensweise für eine Äquivalenzprüfung auf der Grundlage von Ringversuchen, so dass auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet werden kann.

## **4.3 Empfehlungen**

Die Überlegungen zur der Festlegung maximal zulässiger Abweichungen  $\Delta_R$ ,  $\Delta_r$  und  $\Delta_{WFR}$  aus Abschnitt 2.3 gelten grundsätzlich auch im Rahmen von In-House-Validierungen. Grundsätzlich besteht das Ziel der Festlegung maximal zulässiger Abweichungen darin, dass sich die Messunsicherheit nicht oder nur unwesentlich erhöht.

Es ist dabei zu beachten, dass aufgrund der Möglichkeit, Ergebnisse zu „poolen“, und aufgrund sehr unterschiedlicher Versuchsanordnungen die Kriterien stark variieren können. Es wird daher empfohlen, Standard-„Designs“ für In-House-Studien zu erarbeiten und hierfür die entsprechenden Äquivalenzkriterien zu explizieren.

## 5      **Begriffsabgrenzung: Vergleichbarkeit und Gleichwertigkeit von Bestimmungsverfahren**

Gleichwertigkeit und Äquivalenz von Bestimmungsverfahren sind Begriffe, die sich auf grundsätzliche Eigenschaften der Messmethoden beziehen. Vergleichbarkeit hingegen ist ein methodenspezifischer Kennwert, dessen Zweck nicht im Vergleich mehrerer Methoden besteht, sondern im Vergleich zweier Messungen, die unter unterschiedlichen Bedingungen, jedoch mit der gleichen Methode realisiert wurden. Dem Begriff der Vergleichbarkeit liegt die Vergleichsstandardabweichung zugrunde, und diese wiederum charakterisiert die typischerweise auftretenden Schwankungen zwischen verschiedenen Einzelwerten, die von unterschiedlichen Labors ermittelt werden. Es stellt sich nun die Frage, unter welchen Umständen die Differenz zwischen zwei Einzelwerten noch als zufallsbedingt aufgefasst werden kann. Diese Differenz ist – unter der Normalverteilungsannahme – wiederum normalverteilt, mit dem Erwartungswert 0 und der Standardabweichung  $\sigma_R \sqrt{2}$ . Dass die Differenz betragsmäßig größer wird als  $\sigma_R \times 1,96 \sqrt{2} = \sigma_R \times 2,77$ , passiert unter der Normalverteilungsannahme nur in ca. 5% aller Fälle. Deshalb kann in einem solchen Fall gefolgert werden, dass möglicherweise noch andere Einflüsse aufgetreten sind, welche die große Differenz der beiden Werte erklären. Möglicherweise wurden bei den Messungen unterschiedliche Methoden verwendet, und wenn dies der Fall ist, sollte für die Berechnung der Vergleichbarkeit nicht einfach die Vergleichsstandardabweichung der Referenzmethode herangezogen werden. Es können ja deutlich unterschiedliche Wiederfindungsraten auftreten, so dass diese Unterschiede in der Vergleichsstandardabweichung berücksichtigt werden müssten. Hierzu liegt folgende Vorgehensweise nahe: Wenn für die Referenzmethode die Vergleichsstandardabweichung bei 30% liegt und die tolerierte Abweichung der Wiederfindungsraten bei  $\Delta_{WFR} = 0,2 = 20\%$ , müsste – wenn eine äquivalente Methode zugelassen wird, die relative Vergleichbarkeit von 0,831 auf den Wert

$$0,3 \times 2,77 + 0,2 = 1.031$$

angehoben werden. Wenn mehrere äquivalente Methoden zugelassen sind, müsste die relative Vergleichsstandardabweichung auf den Wert

$$0,3 \times 2,77 + 0,2 + 0,2 = 1.231$$

angehoben werden. Erst wenn diese Differenz überschritten ist, kann davon ausgegangen werden, dass vermutlich andere Ursachen verantwortlich für die große Spanne sind.

## **6 Weitere Anmerkungen**

Wichtig zu bemerken ist, dass alle Aussagen nur für einen bestimmten Matrixtyp gemacht werden und nur für eine gewisse Bandbreite unterschiedlicher Konzentrationen Gültigkeit besitzen. Wie groß diese Bandbreite ist und wie eng der jeweilige Matrixtyp gefasst werden muss, ist aus chemisch-analytischer und bodenkundlicher Sicht zunächst und explizit festzulegen.

Zu beachten ist auch, dass niemals alle Methoden zugleich auf Äquivalenz untersucht werden können, sondern dass jeweils ein paarweiser Vergleich erfolgt. Dies ist auch schon deshalb erforderlich, weil eine globale Aussage, die für alle Methoden gleichermaßen gilt, nicht hilfreich ist (wenn z.B. 9 von 10 Methoden sehr gut mit der Referenzmethode übereinstimmen und deshalb nur bei einer Methode größere Abweichungen festzustellen sind, werden letztere insgesamt kaum auffallen. Dies macht eine systematische Vorgehensweise erforderlich: Zunächst ist davon auszugehen, dass eine Methode Referenzcharakter hat, d.h. es gibt eine Methode, welche i.d.R. DIN-Methode ist bzw. welche umfassend validiert wurde. Dann besteht das Ziel der Untersuchung in dem Nachweis, dass alle weiteren Methoden äquivalent zur Referenzmethode sind, d.h. es werden der Reihe nach alle weiteren Methoden auf Äquivalenz überprüft.

## **7 Zusammenfassung**

Das Ziel einer Äquivalenzprüfung besteht in dem Nachweis, dass sich die zu prüfende Methode von der Referenzmethode nur in einem geringem, zu tolerierenden Ausmaß unterscheidet. Diese Bemessung erfolgt anhand von Validierungskriterien wie Wiederfindungsrate, Vergleich- und Wiederholstandardabweichung. Die statistische Grundlage dieser Bemessung ist ein Modell der Messunsicherheit. Dadurch kann gewährleistet werden, dass sich die Messunsicherheit auch nach Einführung äquivalenter Methoden nicht oder nicht wesentlich erhöht.

Eine Äquivalenzprüfung erfolgt entweder mit Hilfe von Ringversuchen oder auf Basis einer In-House-Studie. Im erstgenannten Fall muss unterstellt werden, dass mittels der Referenzmethode eine exakte Bestimmung der wahren Konzentration möglich ist, d.h. weitere Methodenfehler, die z.B. durch die Matrix verursacht sein können, bleiben unberücksichtigt. Im zweiten Falle, d.h. bei einer In-House-Studie, erfolgt der Nachweis der Äquivalenz nur anhand von Referenzmaterial. Dadurch ist gewährleistet, dass Methodenfehler vermieden werden. Allerdings ist in diesem Falle das Ergebnis der Äquivalenzprüfung auch nur für das jeweilige Labor gültig, da nicht gewährleistet ist, dass andere Labore dieselbe „Labor“-Methode verwenden.

## Verzeichnis der verwendeten Größen

$b_p$	Breite des Vertrauensintervalls für den (zertifizierten) Referenzgehalt bei Probe p
df	Anzahl der Freiheitsgrade
df <sub>rm</sub>	Anzahl der Freiheitsgrade bei Methode m zur Ermittlung der Wiederholstandardabweichung
df <sub>Rm</sub>	Anzahl der Freiheitsgrade bei Methode m zur Ermittlung der Vergleichstandardabweichung
$e_w$	Effizienz der robusten Wiederholstandardabweichung
$G_1$	Empirische Verteilungsfunktion der Interlabordifferenzen mit Stetigkeitskorrektur
$G_2$	Empirische Verteilungsfunktion der Intralabordifferenzen mit Stetigkeitskorrektur
$H_1$	Empirische Verteilungsfunktion der Interlabordifferenzen
$H_2$	Empirische Verteilungsfunktion der Intralabordifferenzen
$I_{mp}$	Anzahl Runs bei Probe p und Methode m
$i$	Run-Index
$J$	Anzahl der Labore
$J_{mpi}$	Anzahl Messwiederholungen bei Probe p und Methode m in Run i
$J_{mp}$	Anzahl der Labore bei Probe p und Methode m
$\bar{J}_{mp}$	Mittlere Anzahl der Messwiederholungen bei Probe p und Methode m über alle Runs
m	Methodenindex: 1=Referenzmethode; m=Vergleichsmethode
M	Anzahl der Methoden
p	Probenindex
P	Anzahl der Proben
S <sub>rm</sub>	Wiederholstandardabweichung bei Methode m
S <sub>Rm</sub>	Vergleichstandardabweichung bei Methode m

$T_1$	Prüfgröße, die unter der Nullhypothese t-verteilt ist
$t_{df-1, 1-\alpha/2}$	Quantil der t-Verteilung mit df-1 Freiheitsgraden
Var	Varianzoperator
$Y_{mpij}$	Messwert bei Methode m, Probe p, Run i und Wiederholung j
$Z_{1-\alpha}$	Quantil der Standardnormalverteilung
$Z_1$	Prüfgröße, die unter der Nullhypothese standardnormalverteilt ist
$\alpha$	Signifikanzniveau
$\alpha_{mi}$	Runeffekt bei Methode m in Run i
$\delta_{mp}$	Methodenbias für Methode m bei Probe p
$\Delta_R$	Tolerierte Abweichung der Vergleichstandardabweichung
$\Delta_r$	Tolerierte Abweichung der Wiederholstandardabweichung
$\Delta_{WFR}$	Tolerierte Abweichung der Wiederfindungsrate
$\varepsilon_{mpij}$	Messabweichung bei Methode m für Probe p in Run i bei der Wiederholung j
$\hat{\mu}_{mp}$	Gesamtmittelwert der Messungen von Methode m bei Probe p (Ringversuch: robuster Mittelwert; In-House-Untersuchung: arithmetischer Mittelwert)
$\hat{\mu}$	Robuster Mittelwert
$\hat{\mu}_p$	Referenzgehalt bei Probe p

## Literatur

Graf, Henning, Stange, Wilrich (1987) Formeln und Tabellen der angewandten mathematischen Statistik. Springer-Verlag.

Jülicher, B., Gowik, P. und Uhlig, S. (1998) Assessment of detection methods in trace analysis by means of a statistically based in-house validation concept. *The Analyst*.

Jülicher, B., Gowik, P. und Uhlig, S. (1999) A top-down in-house validation based approach for the investigation of the measurement uncertainty using fraction factorial experiments. *The Analyst*.

Müller, Chr. und Uhlig, S. (2001) Estimation of variance components with high breakdown point and high efficiency. *Biometrika*.

Uhlig, S. und Lischer, P. (1999) Statistically based performance characteristics in laboratory performance studies. *The Analyst*.