TEXTE

80/2025

Anhang

Handlungshilfe: Unterstützung der Herangehensweise zur Beurteilung der Messunsicherheit bei der Probennahme von Böden für den Vollzug der Bundes- Bodenschutz- und Altlastenverordnung

von:

PD Dr. habil. Steffen Uhlig, Dr. Karina Hettwer
QuoData GmbH, Quality & Statistics!, Dresden

Dr. Frank Küchler
Umwelt Projekt Consult, Rehfelde OT Werder

Carmen Jaggi
PRO UMWELT, Schwerin

Herausgeber:
Umweltbundesamt

TEXTE 80/2025

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3720 74 201 0

FB001314

Anhang

Handlungshilfe: Unterstützung der Herangehensweise zur Beurteilung der Messunsicherheit bei der Probennahme von Böden für den Vollzug der Bundes- Bodenschutz- und Altlastenverordnung

von

PD Dr. habil. Steffen Uhlig, Dr. Karina Hettwer
QuoData GmbH, Quality & Statistics!, Dresden

Dr. Frank Küchler
Umwelt Projekt Consult, Rehfelde OT Werder

Carmen Jaggi
PRO UMWELT, Schwerin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

QuoData GmbH, Quality & Statistics!
Prellerstraße 14
01309 Dresden

Abschlussdatum:

März 2023

Redaktion:

Fachgebiet II 2.6 Maßnahmen des Bodenschutzes
Dr. Annegret Biegel-Engler

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juni 2025

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen*Autoren.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis.....	8
Glossar	9
1 Veranlassung und Aufgabenstellung.....	12
2 Ergebnisunsicherheit bei Bodenuntersuchungen	13
2.1 Ergebnisunsicherheit.....	13
2.2 Ergebnisunsicherheitskomponenten	13
2.2.1 Räumliche Heterogenität.....	14
2.2.2 Unsicherheit der Probennahme.....	14
2.2.3 Fundamentalvariabilität.....	14
2.2.4 Analytische Unsicherheit	15
2.3 Angabe der Ergebnisunsicherheit gemäß Mantelverordnung.....	15
3 Repräsentative Probennahme.....	17
4 Wesentliche Ergebnisse aus ReFoPlan-Vorhaben 3720 74 201 0	18
4.1 Standorte	18
4.2 Ermittelte Unsicherheitskomponenten	19
4.3 Wesentliche Ergebnisse der mathematisch-statistischen Auswertung.....	20
4.3.1 Standortübergreifend	20
4.3.2 Standortspezifisch.....	21
5 Empfehlungen und Hinweise	29
5.1 Probennahme.....	29
5.2 Fundamentaleffekte.....	30
6 Ermittlung der Ergebnisunsicherheit.....	31
7 Quellenverzeichnis	32

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Kombinierte relative Probenehmer-Standardabweichung, Fundamentaleffekt-Standardabweichung und Laborprobenheterogenitäts-Standardabweichung.....	23
Abbildung 2:	Summarischer Anteil der Komponenten Probenehmer, Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität an der Standardabweichung des Gesamtverfahrens.	23
Abbildung 3:	Relative Vergleichstandardabweichung (rel. Wiederhol-Standardabweichung und rel. Labor-Bias des Analysenverfahrens).....	24
Abbildung 4:	Relative Standardabweichung des Gesamtverfahrens.....	24

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Standortübergreifende Bereiche der Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P.	21
Tabelle 2:	Anteil verschiedener Unsicherheitskomponenten an der Varianz des Gesamtverfahrens für den Parameter Blei.	25
Tabelle 3:	Anteil verschiedener Unsicherheitskomponenten an der Varianz des Gesamtverfahrens für den Parameter B[a]P.	26
Tabelle 4:	Unsicherheitskomponenten für den Parameter Blei.	27
Tabelle 5:	Unsicherheitskomponenten für den Parameter Benzo[a]pyren.	28

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
B[a]P	Benzo[a]pyren
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BBodSchV (1999)	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999
BBodSchV (2021)	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung als Teil der Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und Gewerbeabfallverordnung; vom 9. Juli 2021, verkündet am 16. Juli 2021
MW	Maßnahmenwert
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
Pb	Blei
PW	Prüfwert
REML	Restricted Maximum Likelihood
Stdabw.	Standardabweichung

Glossar

Ergebnisunsicherheitsbereich

Dieser Wertebereich enthält mit einer hohen Sicherheit den wahren Schadstoffgehalt der untersuchten Böden oder des spezifizierten Punktes in der Fläche bzw. Bereichs des Bodenvolumens.

Der Bereich berücksichtigt die Unsicherheiten des Messvorgangs beginnend bei der Probennahme bis hin zur analytischen Messung. Die Ergebnisunsicherheit kann sowohl für Einzel- als auch für Mittelwerte angegeben werden (UBA Texte 85/2020).

Ergebnisunsicherheitskomponenten/-beiträge

Komponenten, die den Messwert beeinflussen und einen Beitrag zum Ergebnisunsicherheitsbereich leisten (UBA Texte 85/2020).

Ergebnisunsicherheitskomponente „analytische Unsicherheit“

Diese Komponente beinhaltet Unsicherheiten, die sich aus der Probenvorbehandlung,-vorbereitung und- aufbereitung bis hin zur Detektion und Quantifizierung der Schadstoffe ergeben (UBA Texte 85/2020).

Ergebnisunsicherheitskomponente „Fundamentalvariabilität“

Die Fundamentalvariabilität berücksichtigt die Unsicherheit, die sich daraus ergibt, dass der Schadstoffgehalt der Bodenpartikel von Partikel zu Partikel mehr oder weniger stark variiert und somit auch der Schadstoffgehalt der entnommenen Probe selbst bei perfekter Durchmischung des Bodenmaterials zufälligen Schwankungen unterliegt.

Fundamentaleffekte zeigen sich durch eine erhöhte Messwertstreuung von Teilproben, insbesondere durch scheinbare Ausreißer. und werden durch Größe, Anzahl und Stoffgehalt der Bodenpartikel bestimmt (UBA Texte 85/2020).

Ergebnisunsicherheitskomponente „Räumliche Heterogenität“

Die Komponente „räumliche Heterogenität“ berücksichtigt, dass die Schadstoffbelastung innerhalb einer Fläche nicht überall gleich ist. Die räumliche Heterogenität kann außer Acht gelassen werden, wenn die Schadstoffbelastung nur lokal bestimmt werden soll (UBA Texte 85/2020).

Ergebnisunsicherheitskomponente „Unsicherheit der Probennahme“

Diese Komponente berücksichtigt Unsicherheiten, die sich aus der Probengewinnung, der Probenkonservierung, -transport und -lagerung ergeben (UBA Texte 85/2020).

Horwitzfunktion

Mittels der Horwitzfunktion kann, unabhängig vom Analyten und unabhängig von der untersuchten Matrix, die relative Vergleichsstandardabweichung angenähert werden. Es handelt sich nur um eine grobe Näherung, die dann verwendet werden kann, wenn keine Daten aus Ringversuchen verfügbar sind. Die aus der Horwitzfunktion abgeleitete relative Standardabweichung errechnet sich gemäß

$SD_{rel} = 2^{1-0,5\log_{10}(c)}$, wobei c den Gehalt des Analyten in kg/kg bezeichnet (Horwitz (1982)).

Indizienkraft

Die Indizienkraft gibt für ein Untersuchungsergebnis an, wie plausibel eine Überschreitung des Prüf- bzw. Maßnahmenwertes ist. Je höher die Indizienkraft ausfällt, desto sicherer kann angenommen werden, dass eine Überschreitung vorliegt. Die Indizienkraft nimmt Werte zwischen 0 und 1 an, wobei ein Wert von 1 bedeutet, dass eine Überschreitung sicher vorliegt (UBA Texte 85/2020).

Messabweichung

Die Messabweichung beschreibt die Differenz zwischen dem Untersuchungsergebnis und einem anerkannten Bezugswert (in Anlehnung an (DIN ISO 5725-1)), welche sowohl systematische als auch zufällige Komponenten beinhaltet.

Ringversuch

Ein Ringversuch ist eine Vergleichsuntersuchung, in welcher verschiedene Labore die gleiche Untersuchung durchführen. Etwas genauer kann ein Ringversuch wie folgt definiert werden: „Eine Anzahl von Laboratorien führt unabhängig voneinander eine Serie von Messungen/Analysen für einen oder mehrere Merkmalswerte an Proben aus einem bestimmten Material aus.“ (Funk et al. (2005)). Aus dem Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Labore lassen sich Rückschlüsse über die Präzision eines Verfahrens oder eines Labors ziehen. Ringversuche bilden damit ein wichtiges Element der Qualitätssicherung.

Systematische Abweichungen

Als systematische Messabweichungen werden Abweichungen bezeichnet, die auch bei wiederholter Messung unter Wiederholbedingungen unverändert in Größe und Vorzeichen auftreten oder sich bei kontrollierter Veränderung der Bedingungen auf entsprechende Weise ändern (Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 200:2012, Definition 2.17). Das Messergebnis wird unrichtig.

Untersuchungsergebnis

Der aus der Messung oder den Messungen gewonnene Schätzwert für den wahren Schadstoffgehalt. Das Untersuchungsergebnis kann ein Einzel- oder ein Mittelwert sein (UBA Texte 85/2020).

Vergleichbedingungen

Vergleichbedingungen liegen vor, wenn Teilmengen einer Probe unter wechselnden Bedingungen untersucht werden („Vergleichsbedingungen“), aber immer unter Anwendung desselben Verfahrens, d.h. Teile derselben Probe, dasselbe Messverfahren, verschiedene Labore, verschiedene Bearbeiter, verschiedene Messgeräte (DIN ISO 5725-1).

Vergleichstandardabweichung

Die Vergleichstandardabweichung charakterisiert die Variabilität der Messwerte zwischen verschiedenen Laboratorien (Vergleichbedingungen) (DIN ISO 5725-1).

Wiederholbedingungen

Wiederholbedingungen liegen in der Regel dann vor, wenn Teile einer Probe mehrmals kurz hintereinander mit dem gleichen Zubehör untersucht werden, d.h. Teile derselben Probe, dasselbe Messverfahren, dasselbe Labor, derselbe Bearbeiter, dasselbe Messgerät.

Wiederholstandardabweichung

Die Wiederstandardabweichung beschreibt die Variabilität von Messergebnissen innerhalb eines Labors unter konstanten Messbedingungen innerhalb einer kurzen Zeitspanne (Wiederholbedingungen) (DIN ISO 5725-1).

Zufällige Abweichungen

Zufällige Messabweichungen treten bei Wiederholmessungen in unvorhersagbarer Weise auf (Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 200:2012, Definition 2.19). Die Messergebnisse streuen in Größe und Richtung. Zufällige Messabweichungen sind nicht vermeidbar und werden hervorgerufen durch, z. B. nicht beeinflussbare unsystematische Änderungen der Versuchs- und Umgebungsbedingungen.

1 Veranlassung und Aufgabenstellung

Die Ergebnisse von Bodenuntersuchungen gehen mit Unsicherheiten einher, die aus der Stoffverteilung im Boden, Probennahme, Probenvorbehandlung und der chemischen Analytik zur Bestimmung des Messwertes resultieren.

Aufgrund bisher unzureichend statistisch abgesicherter Erkenntnisse und Methoden für die Berücksichtigung der Probennahmeunsicherheit wurde im Rahmen des ReFoPlan-Vorhabens 3720 74 201 0 „Ringuntersuchung zur Ermittlung der Probennahmeunsicherheit und Umgang mit der Messunsicherheit im Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ eine Vergleichsprobennahme von Oberböden durchgeführt und die Ergebnisse mathematisch-statistisch ausgewertet. Hierzu wurden sechs geeignete Standorte ausgewählt, an denen jeweils mindestens sechs Ringversuchsteilnehmer je zwei Bodenmischproben aus 0,0 m bis 0,1 m bzw. 0,1 m bis 0,35 m Tiefe entnahmen. Die Probennahme erfolgte hierbei gemäß der BBodSchV vom 12. Juli 1999 Abschnitt 2.1.1 Wirkungspfad Boden – Mensch und unter Beachtung der Empfehlungen des Fachbeirates Bodenuntersuchungen (FBU). Die Bodenproben wurden von einem nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 akkreditierten Labor zweifach unter Wiederholbedingungen auf die Parameter Blei und B[a]P untersucht.

Die Daten der Probennahmeringuntersuchung wurden Parameter- und Standort-spezifisch als auch Standort-übergreifend mathematisch-statistisch ausgewertet. Im Zuge dessen wurde ein neuer Berechnungsansatz entwickelt, um Probenehmer- und Fundamentaleffekte mittels REML (Restricted Maximum Likelihood) zu schätzen.

Es zeigte sich, dass die Probenehmer-Standardabweichung für Blei typischerweise bei ca. 10% und für B[a]P bei ca. 20% liegt. Zudem konnten die maßgeblichen Komponenten der Gesamtvarianz identifiziert werden: Probenehmer, Laborprobenheterogenität und Fundamentaleffekte. Bei Blei liegt der Anteil dieser drei Komponenten zwischen 60% und 100% der Varianz des Gesamtverfahrens – für alle sechs Standorte bei beiden Tiefen. Bei B[a]P liegt der Anteil der drei Komponenten – mit Ausnahme einer Standort-Probennahmetiefe-Kombination – zwischen 51% und 98%.

Auf der Basis des ReFoPlan-Vorhabens wird diese Handlungshilfe erstellt um standörtliche Unsicherheitskomponenten qualitativ für den Parameter Blei und Benzo[a]pyren für den Prozess von der Probennahme bis zum Analysenergebnis zu ermitteln. Diese Daten und Ergebnisse sind einzelfallspezifisch und können nur orientierend auf ähnlich gelagerte Fälle übertragen werden.

2 Ergebnisunsicherheit bei Bodenuntersuchungen

2.1 Ergebnisunsicherheit

Der wahre Wert bezeichnet den wahren Schadstoffgehalt, der tatsächlich vorliegt, während der Messwert jenen Wert bezeichnet, der gemessen wurde. Jede Messung ist mit Unsicherheiten aufgrund von Messabweichungen oder Messfehlern behaftet. Die Messabweichung ist im Allgemeinen nicht bekannt, weil der wahre Wert nicht exakt bekannt ist.

Da der wahre Wert unbekannt ist, muss ein Bereich errechnet werden, in dem mit einer definierten Wahrscheinlichkeit (üblich sind Bereiche von 90 %, 95 % und 99 %) der wahre Wert liegt. Die Ergebnisunsicherheit bezeichnet diesen mathematisch-statistisch ermittelten Bereich, der auch als Vertrauensintervall für den wahren Wert angesehen werden kann.

Ein vollständiges Messergebnis besteht aus dem Messwert, der Einheit der Messgröße sowie der quantitativen Aussage zur Ergebnisunsicherheit.

Die hier beschriebene Ergebnisunsicherheit bezieht sich auf den mittleren Analytgehalt der untersuchten Böden oder des spezifizierten Punktes in der Fläche bzw. des Bereichs des Bodenvolumens. Die Ergebnisunsicherheit beinhaltet nicht nur die analytische Unsicherheit (Extraktion, Elution und Untersuchungsverfahren), sondern umfasst die Unsicherheit des gesamten Vorgangs beginnend bei der Probennahme bis hin zur analytischen Messung, wobei sich die Unsicherheit bei der Probennahme sowohl auf die Probennahmeunsicherheit als auch – bei Untersuchungen einer Fläche - auf die räumliche Heterogenität bezieht.

2.2 Ergebnisunsicherheitskomponenten

Gemäß „Handlungsanleitung zum Umgang mit der Ergebnisunsicherheit bei der Über- und Unterschreitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ (UBA Texte 85/2020) umfasst die Ergebnisunsicherheit bei Bodenuntersuchungen folgende Komponenten:

1. Räumliche Heterogenität,
2. Unsicherheit der Probennahme, bestehend aus den beiden Komponenten:
 - a. Systematische Abweichungen des Probennahmeverfahrens,
 - b. Zufällige Abweichungen des Probennahmeverfahrens,
3. Fundamentalvariabilität,
4. Analytische Unsicherheit, bestehend aus den beiden Komponenten
 - a. Systematische Abweichungen des Analysenverfahrens (systematische Abweichungen bei Gewinnung einer Analysenprobe aus der Laborprobe, bei Vorbereitung der Analysenprobe zur Messprobe und bei Bestimmung des Messwertes aus der Messprobe),
 - b. Zufällige Abweichungen des Analysenverfahrens (zufällige Abweichungen bei Gewinnung einer Analysenprobe aus der Laborprobe, bei Vorbereitung der Analysenprobe zur Messprobe und bei Bestimmung des Messwertes aus der Messprobe).

Nachfolgend werden die einzelnen Unsicherheitskomponenten beschrieben.

2.2.1 Räumliche Heterogenität

Die räumliche Variabilität der Schadstoffbelastung und anderer Bodencharakteristika ist eine inhärente Eigenschaft der zu untersuchenden Fläche bzw. des Bodenvolumens.

Innerhalb der Bodenfläche (z.B. tiefenabhängig) gibt es Stellen mit höherer und niedriger Belastung. Die räumlich differenzierte Schadstoffbelastung kann die Folge z. B. unkontrollierter Ablagerungen, Umlagerungen und Aufschüttungen sowie physikochemischer Eigenschaften des Bodens sein.

Es hängt von der jeweiligen Fragestellung ab, ob und inwieweit die räumliche Heterogenität bei der Ergebnisunsicherheit zu berücksichtigen ist. Soll der Schadstoffgehalt lokal bestimmt werden, kann die räumliche Heterogenität außer Acht gelassen werden. Soll der mittlere Schadstoffgehalt in der Fläche bestimmt werden, muss die räumliche Heterogenität berücksichtigt werden.

2.2.2 Unsicherheit der Probenahme

Diese Unsicherheit berücksichtigt systematisch und zufällig bedingte Abweichungen, und umfasst Unsicherheitsquellen aufgrund der Probenahme, der Probenkonservierung, des Probenverkehrs und der Probenlagerung, die zu einer Abweichung zwischen dem wahren Gehalt der beprobten Fläche bzw. des beprobten Bodenvolumens und dem Analyseergebnis der entnommenen Proben führen können.

2.2.3 Fundamentalvariabilität

Bei wiederholter Durchführung der Probenahme an gleicher Stelle ergibt sich unvermeidlich ein anderer Wert, selbst dann, wenn die analytische Unsicherheit vernachlässigbar ist. Diese Unsicherheit wird als Fundamentalvariabilität bezeichnet. Selbst bei perfekter Durchmischung werden die Gehalte in den Proben nicht identisch sein, wenn die einzelnen Partikel in der Grundgesamtheit nicht völlig identische Konzentrationen bzw. Gehalte haben.

Die Fundamentalvariabilität beschreibt jene zusätzliche Variabilität der Analyseergebnisse, die daraus resultiert, dass der Analytgehalt von Partikel zu Partikel variieren kann. Würde man in einem Gedankenexperiment das gesamte Material der Grundgesamtheit perfekt durchmischen, nicht aber zerkleinern, und würden anschließend aus dieser Grundgesamtheit z.B. 1000 verschiedene Proben entnommen, so würden sich selbst bei exakter Bestimmung der Analytgehalte in den Proben die Werte von Probe zu Probe mehr oder weniger unterscheiden. Die zugehörige Varianz ist die Fundamentalvarianz. Diese Fundamentalvarianz ist in manchen Fällen völlig vernachlässigbar, etwa dann, wenn die Partikel sehr klein sind oder die Gehaltsunterschiede von Partikel zu Partikel sehr gering ausfallen. Sie kann aber auch sehr groß sein, wenn sich z. B. der zu bestimmende Stoff in nur sehr wenigen Partikeln befindet.

Entscheidend dafür, wie groß die Fundamentaleffekte ausfallen, sind:

- ▶ Homogenisierungsgrad der Feld- und Laborprobe
- ▶ Innerhalb der Feld- und Laborprobe:
 - Größe der Partikel, die schadstoffbelastet sind
 - Anzahl Partikel, die schadstoffbelastet sind
 - Schadstoffgehalt von Partikel zu Partikel

Fundamentalvariabilität macht sich nicht nur durch scheinbare Ausreißerwerte bemerkbar, sondern auch dadurch, dass bei einer Doppelbestimmung aus derselben Laborprobe die Abweichung zwischen Messwerten größer ausfällt, als im Rahmen der Wiederholstandardabweichung zu erwarten ist.

Ein Indiz für Fundamentaleffekte können die Messwerte einer unabhängigen Zweifachbestimmung unter Wiederholbedingungen liefern. Erfolgt jedoch, wie in der neuen BBodSchV verankert, nur eine Bestimmung, so können keine Hinweise auf Fundamentaleffekte erhalten werden.

2.2.4 Analytische Unsicherheit

Die Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung sowie die Extraktion des Untersuchungsmaterials erfolgt innerhalb des Labors und kann auch als Teil der analytischen Unsicherheit bestimmt werden.

Als Stand der Technik wird von nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2018-03 (Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien) akkreditierten Prüflaboratorien diese Unsicherheit über die Reproduzierbarkeit von der Probenvorbehandlung bis zur Detektion und Quantifizierung des Stoffes angegeben. Die Reproduzierbarkeit resultiert aus der Mehrfachbestimmung von Bodenproben, die den gesamten Prozess von der Probenvorbehandlung und -extraktion bis hin zur instrumentellen Analyse und der Quantifizierung der Stoffe durchlaufen. Das beinhaltet somit auch die Fundamentalvariabilität, die bei Gewinnung einer Analysenprobe aus der Laborprobe wirksam wird.

Für die analytische Unsicherheit werden zwei Komponenten berücksichtigt. Die Unsicherheit, die durch zufällige, nicht kontrollierbare Störfaktoren herrühren, und systematische Laboreffekte.

2.3 Angabe der Ergebnisunsicherheit gemäß Mantelverordnung

Auch wenn in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (alte und neue Verordnung) auf die Festlegung pauschaler Ergebnisunsicherheiten, wie zum Beispiel bei der Ersatzbaustoffverordnung, verzichtet wird, bedeutet dies keineswegs, dass die Berücksichtigung von Unsicherheiten bei der Bewertung im Einzelfall nicht erlaubt oder sogar gerechtfertigt wäre. Hintergrund für den Verzicht der Festlegung ist, dass die Unsicherheiten bei der Probennahme und der analytischen Bestimmung der Schadstoffgehalte und -konzentrationen bei der Gefährdungsabschätzung von altlastverdächtigen Flächen weitaus höher sind als bei der Bewertung von Ersatzbaustoffen im Rahmen der Güteüberwachung. Die zu untersuchenden altlastverdächtigen Standorte und die mögliche Verteilung von Schadstoffen sind in vielen Fällen höchst unterschiedlich, so dass ein pauschal vorgegebener Unsicherheitsbereich hier weitaus weiter aufzuspannen wäre als bei der Ersatzbaustoffverordnung. Insofern ist die Berücksichtigung der Unsicherheiten zweckmäßigerweise bei der Beurteilung des Einzelfalles vorzunehmen und kann insofern nicht pauschal festgelegt werden.

Zu diesem Zweck kann der Fachbeirat Bodenuntersuchung insbesondere

1. Maßstäbe zur Beurteilung der Gleichwertigkeit und praktischen Eignung von Verfahren und Methoden zur Probennahme, -vorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung sowie zur physikalisch-chemischen und chemischen Analyse aufstellen,
2. die Gleichwertigkeit und praktische Eignung von Verfahren und Methoden zur Probennahme, -vorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung sowie zur physikalisch-chemischen und chemischen Analyse allgemein feststellen und

3. Empfehlungen zur Eignung von Qualitätssicherungsmaßnahmen einschließlich der zulässigen Ergebnisunsicherheit von Verfahren und Methoden im Sinne der Nummern 1 und 2 abgeben (BBodSchV (2021)).

3 Repräsentative Probennahme

Gemäß BBodSchV (2021) §19 Abs. 2 muss sichergestellt werden, dass die zu untersuchenden Böden und Materialien hinreichend repräsentativ erfasst werden. Dies bezieht sich einerseits auf die zu betrachtende Gesamtfläche, andererseits auf geeignete Teilbereiche, in welche die Gesamtfläche untergliedert wird (im Falle von Hinweisen auf Inhomogenitäten oder Heterogenitäten gemäß §19 Abs. 4 oder bei größeren Flächen gemäß §22 Abs. 3 und 4). Vermutete Schadstoffanreicherungen sind gezielt zu beproben (BBodSchV (2021) §19 Abs. 5).

Wenn die jeweilige Fragestellung Mischproben erfordert, sollen diese aus Gründen der Vergleichbarkeit in der Regel aus 20 Einzelstichproben je Teilbereich hergestellt werden (BBodSchV (2021) §19 Abs. 6).

Repräsentativität in Hinblick auf das mittlere Niveau einer Fläche bzw. des Bodenvolumens bedeutet, dass der mittlere Gehalt aller Proben repräsentativ für den mittleren Gehalt der Fläche bzw. des Bodenvolumens ist.

Im Hinblick auf die räumliche Verteilung bedeutet Repräsentativität, dass die Gesamtheit aller entnommenen und untersuchten Proben eine zuverlässige Identifikation der Verteilungsmuster und eine quantitative Abschätzung der Stoffmengen erlaubt.

Als „repräsentativ“ ist eine Probennahme anzusehen, wenn sie gemeinsam mit einer hinreichend umfassenden Dokumentation des Probennahmeprozesses und der dabei sichergestellten Beobachtungen ein Material liefert, an dem die für die jeweilige Fragestellung erforderlichen Messungen durchgeführt werden können und die Messergebnisse zur Beantwortung der Fragestellung interpretierbar sind. Der Fachbeirat Bodenuntersuchung stellt auch zum Zwecke der Repräsentativität der Probennahme gemeinsam mit Mitgliedern des LAGA-Forums Abfalluntersuchung (Forum-AU) in der Ad-hoc-AG Methodenharmonisierung die Methodensammlung Feststoffuntersuchung (Methosa) zusammen. Die Versionen werden mindestens alle zwei Jahre aktualisiert und zukünftig im Bundesanzeiger rechtswirksam veröffentlicht. Im Kapitel II.1 Probennahmeplanung, Probennahme, Probenbeschreibung der Methosa 2.0 werden die normativen Grundlagen der repräsentativen Probennahme festgelegt. So gehört zu jeder Probennahme ein Probennahmeplan gemäß DIN ISO 18400-101:2020-11. Diese Norm dient der richtigen Vorbereitung und Anwendung eines Probennahmeplans. Sie ist eine Anleitung zur Erarbeitung und Dokumentation von Plänen zur Bodenprobennahme in Abhängigkeit der konkreten einzelfallbezogenen Aufgabenstellung unter Beachtung der Rahmenbedingungen. Bei der Durchführung der Probennahme sind die grün hinterlegten Probennahme- und Bodenansprachenormen sowie -regelwerte umzusetzen. Die Probennahmen müssen dokumentiert werden. Für die Aufzeichnungen und das Berichtswesen bei der Bodenprobennahme wird in der Methosa 2.0 die DIN ISO 18400-107:2020-11 vorgegeben. Sie dient der ordnungsgemäßen und nachvollziehbaren Dokumentation der Bodenprobennahme. Im Falle von bodenkundlichen Ansprachen, z. B. bei Aufschlüssen aller Art ist eine zusätzliche Dokumentation gemäß der Bodenkundlichen Kartieranleitung 5. Auflage (KA5) (2005) oder der Arbeitshilfe für die Bodenansprache im vor und nachsorgenden Bodenschutz, Auszug aus der KA5, 2009 („KA5-kurz“) notwendig. Dabei ersetzen Schichtenverzeichnisse nicht die dazugehörigen Probennahmedokumentationen, u. a. in Form der Probennahmeprotokolle gemäß DIN ISO 18400-107:2020-11, Fotodokumentationen, Lagepläne usw.

4 Wesentliche Ergebnisse aus ReFoPlan-Vorhaben 3720 74 201 0

4.1 Standorte

Im ReFoPlan-Vorhaben 3720 74 201 0 wurden folgende sechs Standorte beprobt, und die Parameter Blei und Benzo[a]pyren in den Mischproben bestimmt:

Buch Rieselfelder (homogene Belastung durch flächige Versickerung)

Es handelt sich um einen Rieselfeldbereich, auf dem angepflanzte Kiefern nicht gewachsen sind. Hier bestand ein Verdacht auf Bodenbelastungen ohne bekannte Untersuchungen. Die Voruntersuchungen haben prüfwertrelevante Belastungen von Blei ergeben. Es wurde aber auch B[a]P nachgewiesen. Gemäß der aktuellen Novelle der BBodSchV liegen diese Gehalte in Prüfwertnähe.

Düsseldorf Heerd (heterogene Brandschadensfläche)

Diese Fläche wurde als Industrie- und Lagerfläche genutzt. Das Lagergebäude ist vor Jahren abgebrannt und es kam zu diffusen Schwermetall- und PAK-Belastungen des Bodens. Nach dem kompletten oberirdischen Rückbau und dem Abtrag des belasteten Oberbodens wurden weiterhin Bodenbelastungen mit PAK und Schwermetallen nachgewiesen. Die aktuellen Untersuchungen ergaben Unterschreitungen der Prüfwerte für den Pfad Boden-Mensch auf Kinderspielflächen von Blei um ca. die Hälfte. Die Unterschreitung von B[a]P sind diesbezüglich nur knapp. Gemäß der aktuellen Novelle der BBodSchV liegen diese Blei-Gehalte über dem Prüfwert von Kinderspielflächen.

Versuchsfläche Hilbersdorf (geogen und bergbaulich vorbelastet, relativ homogen)

Es handelt sich um eine frische Mähwiese in einem historischen Bergbaugebiet, auf dem Erz noch händisch aus Schächten und Stollen geschürft wurde. Im Relief der Oberflächen sind die alten Schächte durch Bodensenken zu erahnen. Hier liegen geogene und durch den Bergbau bedingte Belastungen mit Schwermetallen, u. a. Blei vor. Die Voruntersuchung bestätigten hohe Blei-Belastungen. Es wurden auch prüfwertrelevante B[a]P-Gehalte gefunden.

Pulvermühle Kempten (heterogen durch Detonation und Brand)

Die Pulvermühle explodierte kurz vor ihrer geplanten Stilllegung im Jahre 1917. Laut historischen Zeitungsberichten brannte sie nach der gewaltigen Detonation noch tagelang. Untersuchungen im Rahmen von Altlastenerfassungsprogrammen ergaben im umliegenden Auenwald zum Teil sehr hohe Belastungen mit B[a]P. Seither gilt das Gelände als Altlast. Die aktuellen Voruntersuchungen zum Ringversuch fanden in der die Pulvermühlenruine umgebenen Aue statt. Die im Oberboden stark humose und im Untergrund kiesige Versuchsfläche wies erwartungsgemäß nur geringe Blei-Belastungen auf. Trotz des über 100 Jahre zurückliegenden Kontaminationsereignisses waren B[a]P Gehalte nachweisbar die den Prüfwert der BBodSchV1999 und den zukünftigen Prüfwert der Novelle der BBodSchV von Kinderspielflächen überschreiten. Hier kann allerdings mit Ausreißerwerten seitens der Probennahme und der Analytik gerechnet werden, die möglicherweise die Fundamentalvariabilitätstheorie stützen.

Kleingartenanlage Lübeck (heterogene Kleingärten)

Es handelt sich um Kleingartenparzellen, die teilweise rückgebaut waren. Die Bestandsuntersuchungen wiesen Prüfwertüberschreitungen von Blei und B[a]P im Bereich der

Prüfwerte für den Pfad Boden-Mensch auf Kinderspielflächen und Wohngebieten auf. Die Untersuchungen im Rahmen des Ringversuches bestätigten diese Sachverhalte.

Schießplatz Sauenpark Springe (heterogene Streubelastung mit Bleischroten)

Der Wurfscheibenschießplatz wurde seit über 100 Jahren bis ca. vor 20 Jahren betrieben. Danach erfolgte eine aufwändige Sanierung des Tontaubenschießplatzes im ehemaligen Steinbruch und seiner naturnahen Waldumgebung. Die sanierten Streubereiche wurden als Ringversuchsfläche ausgewählt. Hier wurden im Oberboden 0,0 – 0,1 m erhebliche Belastungen durch Blei und B[a]P nachgewiesen. In dem Bereich 0,1 – 0,35 m nahmen diese Belastungen ab, lagen jedoch im zu betrachtenden Konzentrationsbereich für Kinderspielflächen und Wohngebiete gemäß BBodSchV (von 1999 und 2021).

4.2 Ermittelte Unsicherheitskomponenten

Innerhalb des ReFoPlan-Projektes wurden für die Parameter Blei und BaP für die sechs beschriebenen Standorte folgende Unsicherheitskomponenten geschätzt:

- ▶ Kombinierte Unsicherheit aus Probenentnahme und räumlich heterogener Verteilung der Schadstoffe in der Fläche (im zu betrachtenden Bodenvolumen) (Probenehmer-Standardabweichung)
- ▶ Unsicherheit bedingt durch heterogene Schadstoffverteilung innerhalb der Laborprobe (Laborprobenheterogenitäts-Standardabweichung). Umfasst im Wesentlichen Fundamentaleffekt ohne signifikante Einzelpartikel, unzureichende Durchmischung- und Homogenisierung der Laborprobe und eine laborinterne Wiederholstreuung die oberhalb derer von Ringversuchen liegt (UBA-Vorhaben 126871 (UBA Texte 56/2021)).
- ▶ Unsicherheit bedingt durch Fundamentaleffekte (durch signifikante Einzelpartikel; Fundamentaleffekt-Standardabweichung)
- ▶ Unsicherheit des Analysenverfahrens unter Wiederholbedingungen (Wiederhol-Standardabweichung; auf Basis des UBA-Vorhabens 126871 (UBA Texte 56/2021)). Unsicherheit des Analysenverfahrens bedingt durch systematische Abweichungen zwischen Laboren (Labor-Bias; auf Basis des UBA-Vorhabens 126871 (UBA Texte 56/2021))

Die Unsicherheit durch räumliche Variabilität und Probennahme/Probenentnahme war im ReFoPlan-Vorhaben 3720 74 201 0 nur kombiniert zu berechnen, da Mischproben und keine Einzelproben gewonnen und untersucht wurden (bezeichnet als Probenehmer-Standardabweichung).

Die Laborprobenheterogenitäts-Standardabweichung und die Fundamentaleffekt-Standardabweichung aus ReFoPlan-Vorhaben 3720 74 201 0 entspricht näherungsweise der Ergebnisunsicherheitskomponente „Fundamentalvariabilität“ gemäß der „Handlungsanleitung zum Umgang mit der Ergebnisunsicherheit bei der Über- und Unterschreitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ (UBA Texte 85/2020).

4.3 Wesentliche Ergebnisse der mathematisch-statistischen Auswertung

4.3.1 Standortübergreifend

Die standortübergreifenden Bereiche der ermittelten Unsicherheitskomponenten sind in Tabelle 1 für die Parameter Blei und Benzo[a]pyren zusammengestellt. Wesentliche Ergebnisse sind:

- ▶ Die Probennehmer-Stdabw. liegt für Blei typischerweise bei ca. 10% und für B[a]P bei ca. 20%.
- ▶ Die Abweichung zwischen den Doppelbestimmungen fällt fast ausnahmslos größer aus, als die aus Ringversuchsdaten geschätzte Wiederholstandardabweichung erwarten lässt. Dies ist ein Indiz, dass Fundamentaleffekte vorhanden sind.
Die Stdabw. durch Laborprobenheterogenität liegt für Blei überwiegend im Bereich von 6% - 35% und für B[a]P im Bereich von 6% bis 29%.
- ▶ Die Stdabw. durch Fundamentaleffekte auf Basis signifikanter Einzelpartikel kann je nach Standort erhebliche Werte annehmen und auch deutlich über 100% liegen.
Für drei (Blei) bzw. zwei (B[a]P) Standorte wurden erhebliche Fundamentaleffekte beobachtet. Diese lagen zwischen 30% und 124% (Blei) sowie 24% und 148% (B[a]P).
- ▶ Die Stdabw. des Analysenverfahrens liegt für Blei zwischen 6% und 10%, und für B[a]P zwischen 20% und 25%
- ▶ Die Stdabw. des Gesamtverfahrens, d.h. von der Probenahme bis zur Analyse, liegt für Standorte ohne Fundamentaleffekte zwischen 11% und 36% für Blei, und zwischen 26% und 43% für B[a]P.
Für Standorte mit Fundamentaleffekten fällt die Stdabw. des Gesamtverfahrens mit 33% bis 125% für Blei und 71% bis 152% für B[a]P erheblich größer aus.

Für einige der Standorte wurden Fundamentaleffekte festgestellt. Diese zeigen sich in zweierlei Hinsicht:

- ▶ Einerseits durch deutliche Abweichungen zwischen den Mehrfachbestimmungen einer Laborprobe, so dass es den Anschein macht, dass Ausreißer auftreten.
- ▶ Andererseits durch Abweichungen zwischen Mehrfachbestimmungen einer Laborprobe, die höher liegen als auf Basis von Ringversuchsdaten zu erwarten ist.

Insbesondere bei partikulären Schadstoffverteilungen können Fundamentaleffekte und eine ungenügende Homogenisierung der Laborprobe zu deutlichen Abweichungen zwischen Mehrfachbestimmungen einer Laborprobe führen.

Das bedeutet einerseits, dass zur sicheren Charakterisierung einer Fläche eine Mischprobe, wie sie in beiden Fassungen der BBodSchV vorgeschrieben wird, möglicherweise nicht ausreicht. Das gilt besonders, wenn die Flächen nicht annähernd homogen sind. Im Zweifel sind Mehrfachbeprobungen zu empfehlen. Das Probenmaterial muss beim Mischen der Proben unbedingt so klein wie nur möglich zerkrümelt werden, um eine ausreichende Homogenisierung der Proben zu erreichen. Andernfalls kann es zu erheblichen Abweichungen zwischen Teilproben kommen.

Die hier dargestellten Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P resultieren aus diesem Ringversuchsprojekt und können der groben Orientierung für Probenahmen für den Wirkungspfad Boden-Mensch dienen, wenn die Vorgaben der BBodSchV (von 1999 und

2021) bei der Probennahme und Analytik vollständig erfüllt sind. Es ist jedoch grundsätzlich eine einzelfallbezogene Beurteilung erforderlich.

Tabelle 1: Standortübergreifende Bereiche der Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P.

Kennwert	Blei	B[a]P
Probenehmer-Stdabw. ¹ (%)	0 - 11% typisch: 10%	0% bzw. 11% - 62% typisch: 20%
Stdabw. durch Fundamenteffekt ² (%)	0% bzw. 30% - 124%	0% bzw. 24% - 148%
Stdabw. durch Laborprobenheterogenität ³ (%)	0% bzw. 6% - 35%	0% bzw. 6% - 29%
Wiederhol-Stdabw. Analysenverfahren ⁴ (%)	3% - 5%	9% - 12%
Stdabw. Labor-Bias Analysenverfahren ⁴ (%)	6% - 8%	17% - 24%
Stdabw. des Gesamtverfahrens ⁵ (%), Standorte ohne Fundamenteffekt	11% - 36%	26% - 43%
Stdabw. des Gesamtverfahrens ⁵ (%), Standorte mit Fundamenteffekt	33% - 125%	71% - 152%

1 – Kombinierte Unsicherheit aus Probenentnahme und räumlich heterogener Verteilung der Schadstoffe in der Fläche

2 – Durch signifikante Einzelpartikel verursachte Streuung der Doppelbestimmung

3 – Anteil an Variabilität der Doppelbestimmung, der sich nicht durch die Wiederholstandardabweichung aus Ringversuchen (gemäß UBA-Vorhaben 126871) sowie Fundamenteffekten aufgrund von Ausreißern erklären lässt. Diese Stdabw. umfasst im Wesentlichen: Fundamenteffekte ohne Ausreißer, Effekte durch unzureichende Durchmischung und Homogenisierung und eine im Vergleich zu Ringversuchsdaten erhöhte laborinterne Wiederholstandardabweichung.

4 – Schätzung auf der Basis von Ringversuchsdaten gemäß UBA-Vorhaben 126871

5 – Stdabw. von der Probennahme bis zur Analyse, d.h. inklusive aller in der Tabelle aufgelisteten Einzelkomponenten

4.3.2 Standortspezifisch

Die standortspezifischen Ergebnisse der Unsicherheitskomponenten für Blei und B[a]P sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 zusammengestellt.

Um zu verdeutlichen, wie groß die **Unsicherheitskomponenten Probenehmer, Fundamenteffekte und Laborprobenheterogenität** ausfallen, ist einerseits die *Kombination dieser Unsicherheitskomponenten* als auch der *Anteil am Gesamtverfahren* in Tabelle 2 für Blei (Spalte 5 und Spalte 8) und in Tabelle 3 für B[a]P (Spalte 5 und Spalte 8) zusammengefasst. Folgendes ist zu konstatieren:

- Bezogen auf den jeweiligen mittleren Bleigehalt, liegt die *kombinierte relative Standardabweichung* von Probenehmer, Fundamenteffekten und Laborprobenheterogenität für die Standorte Buch, Hilbersdorf und Kempten zwischen 9% und 15%, für Düsseldorf und Lübeck zwischen 32% und 60% sowie für Springe zwischen 105% und 125% (Abbildung 1, links).
Für B[a]P liegt die *kombinierte relative Standardabweichung* zwischen 13% und 37% für Buch, Düsseldorf sowie Lübeck. Am Standort Springe sind die kombinierten Standardabweichungen dieser drei Komponenten am höchsten und betragen 69% bei der Entnahmetiefe von 0,0 – 0,1 m und sogar 150% bei der Entnahmetiefe von 0,1 – 0,35 m (Abbildung 1, rechts).

- ▶ Für Blei liegt der Anteil der Varianz aus Probennehmer, Fundamentaleffekten und Laborprobenheterogenität am Gesamtverfahren zwischen 58% und 100%. Diese 3 Komponenten dominieren für die hier untersuchten Standorte die Standardabweichung des Gesamtverfahrens (Abbildung 2, links).
Ein ähnliches Bild zeigt sich für B[a]P. Abgesehen vom Standort Lübeck und der Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m liegt der Anteil von Probennehmer, Fundamentaleffekt und Laborprobenheterogenität am Gesamtverfahren zwischen 51% und 98% (Abbildung 2, rechts).

Die **rel Standardabweichung des Analysenverfahrens** (Vergleichstandardabweichung, d.h. Kombination aus Wiederhol-Stdabw. und Labor-Bias), welche über Ringversuchsdaten abgeschätzt wurde, liegt für Blei zwischen 6% und 10%, und für B[a]P zwischen 20% und 25% (Tabelle 2 und Tabelle 3 Spalte 6, sowie Abbildung 3).

Die **relative Standardabweichung des Gesamtverfahrens** ist je Standort und Entnahmetiefe in Abbildung 4 grafisch dargestellt. Für Blei und die Standorte Buch, Hilbersdorf und Kempten liegt die Standardabweichung zwischen 11% und 17%, für Düsseldorf und Lübeck zwischen 33% und 60% und ist für Springe mit 105% und 125% am größten (Abbildung 4, links). Für B[a]P liegt die relative Standardabweichung des Gesamtverfahrens zwischen 26% und 43% für Buch, Düsseldorf sowie Lübeck. Am Standort Springe sind die Standardabweichungen wiederum am höchsten und betragen 71% bei der Entnahmetiefe von 0,0 – 0,1 m und sogar 152% bei der Entnahmetiefe von 0,1 – 0,35 m (Abbildung 4, rechts).

Wenngleich die Unsicherheitskomponenten in Tabelle 1 standortübergreifend zusammengefasst wurden, ist hervorzuheben, dass insbesondere die Unsicherheitskomponenten Probennehmer, Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität sowohl parameter- als auch standortspezifisch sind.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, wie wichtig die Komponenten Probennehmer, Fundamentaleffekt und Laborprobenheterogenität bei der Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf Basis der Stdabw. des Gesamtverfahrens sind. Die Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf Basis der Stdabw. des Gesamtverfahrens kann nur bezogen auf den Einzelfall einer konkreten Untersuchungsfläche erfolgen. Je nach Belastungssituation erweisen sich Mehrfachbeprobungen als sinnvoll, um die die Heterogenität der Schadstoffverteilung in der Fläche abzuschätzen. Die Mehrfachbestimmung einer Laborprobe ist sinnvoll, um den Grad der Laborprobenheterogenität abzuschätzen.

Eine Reduzierung der Fundamentaleffekte (sowohl bedingt durch signifikante Einzelpartikel als auch ohne diese) kann im Allgemeinen dadurch erreicht werden, dass

- ▶ die gesamte Laborprobe homogenisiert wird, und
- ▶ die Größe der Testportion als auch das vermahlene Volumen erhöht wird.

Dies ist insbesondere für die Elementanalytik eine Option, da hier eine Vermahlung stattfindet.

Abbildung 1: Kombinierte relative Probenehmer-Standardabweichung, Fundamentaleffekt-Standardabweichung und Laborprobenheterogenitäts-Standardabweichung.

Die Werte kennzeichnen den mittleren Blei bzw. B[a]P-Gehalt in mg/kg TS.

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 2: Summarischer Anteil der Komponenten Probenehmer, Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität an der Standardabweichung des Gesamtverfahrens.

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 3: Relative Vergleichsstandardabweichung (rel. Wiederhol-Standardabweichung und rel. Labor-Bias des Analysenverfahrens).

Die Werte kennzeichnen den mittleren Blei- bzw. B[a]P-Gehalt in mg/kg TS.

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 4: Relative Standardabweichung des Gesamtverfahrens.

Die Werte kennzeichnen den mittleren Blei- bzw. B[a]P-Gehalt in mg/kg TS.

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Tabelle 2: Anteil verschiedener Unsicherheitskomponenten an der Varianz des Gesamtverfahrens für den Parameter Blei.

Am Standort Buch und Düsseldorf ist die Hauptkorngröße Mittelsand und bei den anderen Standorten Schluff.

Standort	Entnahmetiefe [m]	Bleigehalt mit Fundamentalanteil [mg/kg TS]	Bleigehalt ohne Fundamentalanteil [mg/kg TS]	Probenehmer-Stdabw., Fundamentaleffekt, Laborprobenheterogenität (%)	Wiederhol-Stdabw. und Labor-Bias des Analysenverfahren (%)	Stdabw. des Gesamtverfahrens (%)	Anteil der Varianz aus Probenehmer, Fundamentaleffekt und Laborprobenheterogenität an der Varianz des Gesamtverfahrens
Buch (Rieselfeld)	0,0-0,1	289	289	9%	7%	11%	58%
	0,1-0,35	197	199	13%	8%	15%	76%
Düsseldorf (Brand)	0,0-0,1	110	94	32%	8%	33%	94%
	0,1-0,35	90	90	35%	8%	36%	95%
Hilbersdorf (Geogen)	0,0-0,1	1481	1479	12%	6%	14%	78%
	0,1-0,35	1439	1435	11%	6%	13%	75%
Kempten (Explosion)	0,0-0,1	33	33	13%	9%	16%	64%
	0,1-0,35	30	30	15%	10%	17%	70%
Lübeck (Gärten)	0,0-0,1	283	257	37%	7%	38%	96%
	0,1-0,35	310	260	60%	7%	60%	99%
Springe (Schießplatz)	0,0-0,1	1659	467	105%	6%	105%	100%
	0,1-0,35	205	89	125%	8%	125%	100%

Tabelle 3: Anteil verschiedener Unsicherheitskomponenten an der Varianz des Gesamtverfahrens für den Parameter B[a]P.

Am Standort Buch und Düsseldorf ist die Hauptkorngröße Mittelsand und bei den anderen Standorten Schluff.

Standort	Entnahmetiefe [m]	B[a]P-Gehalt mit Fundamentalanteil [mg/kg TS]	B[a]P-Gehalt ohne Fundamentalanteil [mg/kg TS]	Probenehmer-Stdabw., Fundamentaleffekt, Laborprobenheterogenität (%)	Wiederhol-Stdabw. und Labor-Bias des Analysenverfahren (%)	Stdabw. des Gesamtverfahrens (%)	Anteil der Varianz aus Probenehmer, Fundamentaleffekt und Laborprobenheterogenität an der Varianz des Gesamtverfahrens
Buch (Rieselfeld)	0,0-0,1	0,42	0,42	29%	24%	38%	60%
	0,1-0,35	0,29	0,30	26%	25%	36%	51%
Düsseldorf (Brand)	0,0-0,1	1,88	1,91	26%	21%	34%	59%
	0,1-0,35	1,61	1,61	37%	22%	43%	75%
Hilbersdorf (Geogen)	0,0-0,1	--	--	--	--	--	--
	0,1-0,35	--	--	--	--	--	--
Kempten (Explosion)	0,0-0,1	--	--	--	--	--	--
	0,1-0,35	--	--	--	--	--	--
Lübeck (Gärten)	0,0-0,1	1,11	1,11	27%	22%	35%	59%
	0,1-0,35	1,08	1,08	13%	22%	26%	25%
Springe (Schießplatz)	0,0-0,1	4,35	4,09	69%	20%	71%	92%
	0,1-0,35	0,96	0,44	150%	23%	152%	98%

Tabelle 4: Unsicherheitskomponenten für den Parameter Blei.

Der Prüfwert für Blei liegt gemäß BBodSchV (von 1999 und 2021) bei 200 bzw. 400 mg/kg TS (Kinderspielflächen bzw. Wohngebiete).

Standort	Entnahmetiefe [m]	Bleigehalt mit Fundamentanteil [mg/kg TS]	Bleigehalt ohne Fundamentanteil [mg/kg TS]	Probenehmer-Stdabw. [mg/kg TS] bzw. %	Stdabw. durch Fundamentaleffekt [mg/kg TS] bzw. %	Stdabw. durch Laborprobenheterogenität [mg/kg TS] bzw. %	Wiederhol-Stdabw. Analysenverfahren [mg/kg TS] bzw. %	Stdabw. Labor-Bias Analysenverfahren [mg/kg TS] bzw. %	Stdabw. des Gesamtverfahrens [mg/kg TS] bzw. %
Buch (Rieselfeld)	0,0-0,1	289	289	0 (0%)	0 (0%)	25 (9%)	11 (4%)	18 (6%)	33 (11%)
	0,1-0,35	197	199	20 (10%)	0 (0%)	18 (9%)	7 (4%)	13 (7%)	30 (15%)
Düsseldorf (Brand)	0,0-0,1	110	94	0 (0%)	33 (30%)	10 (9%)	4 (4%)	8 (7%)	36 (33%)
	0,1-0,35	90	90	0 (0%)	0 (0%)	31 (35%)	4 (4%)	6 (7%)	32 (36%)
Hilbersdorf (Geogen)	0,0-0,1	1481	1479	156 (11%)	0 (0%)	85 (6%)	48 (3%)	83 (6%)	202 (14%)
	0,1-0,35	1439	1435	118 (8%)	0 (0%)	108 (8%)	47 (3%)	81 (6%)	185 (13%)
Kempten (Explosion)	0,0-0,1	33	33	0 (0%)	0 (0%)	4 (13%)	2 (5%)	3 (8%)	5 (16%)
	0,1-0,35	30	30	2 (8%)	0 (0%)	4 (12%)	1 (5%)	2 (8%)	5 (17%)
Lübeck (Gärten)	0,0-0,1	283	257	0 (0%)	94 (33%)	48 (17%)	10 (4%)	18 (6%)	108 (38%)
	0,1-0,35	310	260	16 (5%)	183 (59%)	25 (8%)	11 (4%)	19 (6%)	186 (60%)
Springe (Schießplatz)	0,0-0,1	1659	467	133 (8%)	1738 (105%)	0 (0%)	46 (3%)	96 (6%)	1746 (105%)
	0,1-0,35	205	89	18 (9%)	255 (124%)	18 (9%)	8 (4%)	13 (7%)	256 (125%)

Tabelle 5: Unsicherheitskomponenten für den Parameter Benzo[a]pyren.

Der Prüfwert für Benzo[a]pyren liegt gemäß BBodSchV (von 1999 und 2021) bei 0,5 bzw. 1 mg/kg TS (Kinderspielflächen bzw. Wohngebiete).

Standort	Entnahmetiefe [m]	B[a]P-Gehalt mit Fundamentalanteil [mg/kg TS]	B[a]P-Gehalt ohne Fundamentalanteil [mg/kg TS]	Probenehmer-Stdabw. [mg/kg TS] bzw. %	Stdabw. durch Fundamentaleffekt [mg/kg TS] bzw. %	Stdabw. durch Laborprobenheterogenität [mg/kg TS] bzw. %	Wiederhol-Stdabw. Analysenverfahren [mg/kg TS] bzw. %	Stdabw. Labor-Bias Analysenverfahren [mg/kg TS] bzw. %	Stdabw. des Gesamtverfahrens [mg/kg TS] bzw. %
Buch (Rieselfeld)	0,0-0,1	0,42	0,42	0,00 (0%)	0 (0%)	0,12 (29%)	0,05 (12%)	0,09 (21%)	0,16 (38%)
	0,1-0,35	0,29	0,30	0,08 (26%)	0 (0%)	0 (0%)	0,03 (9%)	0,07 (24%)	0,11 (36%)
Düsseldorf (Brand)	0,0-0,1	1,88	1,91	0,46 (24%)	0 (0%)	0,16 (8%)	0,20 (11%)	0,35 (19%)	0,63 (34%)
	0,1-0,35	1,61	1,61	0,59 (37%)	0 (0%)	0,10 (6%)	0,17 (11%)	0,30 (19%)	0,69 (43%)
Hilbersdorf (Geogen)	0,0-0,1	--	--	--	--	--	--	--	--
	0,1-0,35	--	--	--	--	--	--	--	--
Kempten (Explosion)	0,0-0,1	--	--	--	--	--	--	--	--
	0,1-0,35	--	--	--	--	--	--	--	--
Lübeck (Gärten)	0,0-0,1	1,11	1,11	0,12 (11%)	0 (0%)	0,27 (25%)	0,12 (11%)	0,21 (19%)	0,39 (35%)
	0,1-0,35	1,08	1,08	0 (0%)	0 (0%)	0,14 (13%)	0,12 (11%)	0,21 (19%)	0,28 (26%)
Springe (Schießplatz)	0,0-0,1	4,35	4,09	2,68 (62%)	1,02 (24%)	0,81 (10%)	0,44 (10%)	0,76 (17%)	3,11 (71%)
	0,1-0,35	0,96	0,44	0,17 (17%)	1,42 (148%)	0,15 (11%)	0,11 (10%)	0,19 (20%)	1,46 (152%)

5 Empfehlungen und Hinweise

5.1 Probennahme

Bei der Probennahme ist im Ergebnis des ReFoPlan-Vorhaben 3720 74 201 0 auf Folgendes zu achten:

- ▶ Die Probennahme muss gemäß DIN ISO 18400-101:2020-11 geplant und vorbereitet werden (siehe insbesondere Anhang A der Norm: Prüfliste für die in einem Probenahmeplan zu berücksichtigenden Inhalte).
- ▶ Bei der Probennahme müssen zweckmäßige und repräsentative Probennahmeverfahren gemäß einer angemessenen Probennahmestrategie DIN ISO 18400-104:2020-11 (siehe hilfsweise Anhang B Probenahmemuster) und geeignete Probennahmetechniken gemäß DIN ISO 18400-102:2020-11 (siehe Kapitel 8 Entnahme von Proben vom Oberboden und von anderen oberflächennahen Materialien und Kapitel 9 Probenahme aus größeren Tiefen in Verbindung mit Anhang C (informativ) Darstellung einiger ausgewählter Bohr- und Probenahmegeräte) zum Einsatz kommen.
- ▶ Im ReFoPlan-Vorhaben 3720 74 201 0 wurde erkannt, dass der Durchmesser der Probennahmesonden bei der Entnahme der Einzelproben für die Mischprobe keinen erkennbare Ergebnisrelevanz hatte. Der Durchmesser der Probennahmesonden muss gewährleisten, dass die Probenmaterialmenge bei den für eine Mischprobe notwendigen Einzelproben möglichst identisch ist und durch nur einen Einstich pro Einzelprobe erzielt wird. Die Repräsentativität und die Vergleichbarkeit bei der Bewertung der Untersuchungsergebnisse ist ansonsten nicht mehr gegeben.
- ▶ Die Probenehmer müssen für das geplante Probennahmeverfahren gut ausgebildet und mit der normativ vorgegebenen Probennahmetechnik ausgerüstet sein.
- ▶ Die Probenehmer müssen den Probennahmeplan und die Verfahrensanweisung-/en vor Ort bei der Probennahme verfügbar haben und danach vorgehen. Änderungen und Abweichungen davon sind in der Probennahmedokumentation zu vermerken.
- ▶ Die Probenehmer müssen gemäß Probennahmeplan vor der Probennahme eingewiesen worden sein. Sie müssen den Probennahmeplan kennen, verstehen, einschließlich der zeitlichen Abläufe einhalten.
- ▶ Bei der planmäßig auszuführenden Probennahme muss die Probennahmedokumentation gemäß DIN ISO 18400-107:2020-11 erfolgen. Demnach ist auch die Homogenität des Probennahmebereichs zu schätzen und anzugeben.

Bei den Probennahmen im Rahmen des ReFoPlan-Vorhaben 3720 74 201 0 kamen akkreditierte, professionell arbeitende Probenehmer zum Einsatz. Es wurden nur wenige Abweichungen zu den normativen Vorgaben und zum vorgegebenen Probennahmeplan festgestellt. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass die festgestellten Abweichungen keinen signifikanten Einfluss auf die Untersuchungsergebnisse und damit auf die Ergebnisunsicherheit hatten.

Es ist gemäß BBodSchV (von 1999 und 2021) nicht gefordert, wie es im ReFoPlan-Vorhaben 3720 74 201 0 aus statistischen Gründen durchgeführt wurde, dass eine Fläche von mindestens 6 Probenehmern bzw. Probenahmeteams (mind. 6 Ringversuchsteilnehmern + 1 x Voruntersuchung) beprobt wird. Gemäß BBodSchV (von 1999 und 2021) sind keine Doppelbestimmungen, wie im Projekt praktiziert, gefordert. Dadurch bleibt in der real gelebten

Praxis die Probennahmeunsicherheit und die laboranalytische Messunsicherheit bezogen auf die untersuchte Fläche unbekannt. Dem kann nur abgeholfen werden, wenn bei der orientierenden Untersuchung Mehrfachprobennahmen und Mehrfachbestimmungen durchgeführt und statistisch ausgewertet werden. Dies gilt insbesondere bei Hinweisen auf räumliche Heterogenitäten aus Voruntersuchungen und bei unklarer historischer Genese des Untersuchungsgebietes.

5.2 Fundamentaleffekte

Im Hinblick auf Fundamentaleffekte ist im Ergebnis des ReFoPlan-Vorhaben 3720 74 201 0 insbesondere auf Folgendes zu achten:

- ▶ Die Homogenisierung der Feld- und Laborproben ist sehr wichtig, d.h. bereits im Feld müssen vor dem Mischen und Teilen Klumpen möglichst vollständig zerkleinert werden.
- ▶ Bei der Laborprobe sollte das Probenvolumen, das fein vermahlen wird ($< 250 \mu\text{m}$), so groß wie möglich gewählt werden, wobei eine umso größere Probenmasse erforderlich ist, je größer die Partikel oder der Bereich der Partikelgrößen und -formen des Ausgangsmaterials und je größer dessen chemische Heterogenität ist (DIN EN 16179). Dies ist insbesondere für die Elementanalytik von Relevanz.

Für Parameter, die auf Basis der feldfeuchten Probe bestimmt werden, d.h. aus der Originalsubstanz, ist die Homogenisierung immens wichtig, d.h. Klumpen müssen möglichst vollständig zerkleinert werden, und die Probe sehr gut durchmischt sein.

6 Ermittlung der Ergebnisunsicherheit

Im Rahmen des ReFoPlan-Vorhabens 3720 74 201 0 wurde ein mathematisch-statistisches Herangehen für die Berechnung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit für Einzelmesswerte und Mittelwerte erarbeitet. Im Gegensatz zur Messunsicherheit, die sich nur auf die chemische Analytik bezieht, umfasst die Ergebnisunsicherheit alle Unsicherheitskomponenten von der Probennahme bis hin zur Analytik.

Die kombinierte Unsicherheit aus räumlicher Verteilung der Schadstoffe und Probennahme ist vom Einzelfall abhängig. Durch Einzelprobennahme und nachfolgende chemische Analyse besteht die Möglichkeit diese Komponenten mittels statistischer Verfahren abzuschätzen. Auf Basis des Messwertes einer einzelnen Mischprobe ist dies jedoch nicht möglich.

Auch Fundamentaleffekte (inkl. Effekte durch Laborprobenheterogenität) sind von Einzelfall abhängig. Durch Mehrfachanalyse einer Mischprobe können diese mittels statistischer Verfahren abgeschätzt werden. Eine erhebliche Verringerung solcher Effekte ist durch eine vollständige Vermahlung der Laborprobe möglich.

Neben experimentell-basierten Verfahren zur Abschätzung der Unsicherheit aus räumlicher Verteilung der Schadstoffe, Probennahme und Fundamentalvarianz kann ein gutachterlicher Ansatz verfolgt werden, bei dem Informationen zur Belastungssituation (Kontaminationshypothese), Probennahme, Bodenart sowie Informationen zur chemischen Analyse vorliegen und entsprechend berücksichtigt werden.

Es können hilfsweise Hypothesen zur Verteilung der Schadstoffe im Bodenvolumen (z.B. homogen = 100%) herangezogen werden. Diese Hypothesen sind bei der Bewertung der Untersuchungsergebnisse offen zu legen. Die Heterogenität kann vom Probenehmer aufgrund organoleptisch erkennbarer Merkmale der Fläche und bei der organoleptischen Ansprache der Einzelproben, die zur Mischprobe zusammengeführt werden, geschätzt werden.

Die Fundamentalvarianz kann auf Basis einer Simulation mit der Partikelgröße (Boden- und Fremdpartikel), den verwendeten Volumina und Vermahlungsgrad als wesentliche Einflussfaktoren abgeschätzt werden.

Die analytische Unsicherheit kann auf Basis von Ringversuchsdaten oder anhand einer HorRat korrigierten Horwitzfunktion geschätzt werden.

Mit dem gutachterlichen Ansatz können somit einzelfallspezifische Informationen im Rahmen der Ergebnisunsicherheitsberechnung berücksichtigt werden. Dieses Vorgehen entspricht der Herangehensweise gemäß FKZ 3715 74 299 0 (UBA Texte 84/2020), und erfordert, dass Annahmen zur Verteilung der Schadstoffe im zu betrachtenden Bodenvolumen und Belastung durch Fremdpartikel getroffen werden.

7 Quellenverzeichnis

BIPM Bureau International des Poids et Mesures; IEC International Electrotechnical Commission; IFCC International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine; ILAC International Laboratory Accreditation Cooperation; ISO International Organization for Standardization; IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry; IUPAP International Union of Pure and Applied Physics; OIML Organisation Internationale de Métrologie Légale (2012): International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 200:2012, 3. Auflage

Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), die zuletzt durch Artikel 126 der Verordnung vom 19. Juni 2020 (BGBl. I S. 1328) geändert worden ist

Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung als Teil der Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und Gewerbeabfallverordnung; Verordnung vom 9. Juli 2021, BGBl. I 2021, Nr. 43 16.07.2021, S. 2598

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. [Hrsg.] (2018): DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 – Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. [Hrsg.] (2012): DIN EN 16179:2012-11 – Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden - Anleitung zur Probenvorbereitung; Deutsche Fassung EN 16179:2012

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. [Hrsg.] (2020): DIN ISO 18400-101:2020-11 – Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 101: Grundzüge der Vorbereitung und Anwendung eines Probenahmeplans (ISO 18400-101:2017)

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. [Hrsg.] (2020): DIN ISO 18400-102:2020-11 – Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 102: Auswahl und Anwendung von Probenahmetechniken (ISO 18400-102:2017)

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. [Hrsg.] (2020): DIN ISO 18400-104:2020-11 – Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 104: Strategien (ISO 18400-104:2018)

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. [Hrsg.] (2020): DIN ISO 18400-107:2020-11 – Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 107: Aufzeichnung und Berichtswesen (ISO 18400-107:2017)

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. [Hrsg.] (1997): DIN ISO 5725-1 – Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen; Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe

Funk, W.; Dammann, V.; Donnevert, G. (2005): Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie – Anwendungen in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik. 2. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Horwitz, W. (1982): Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. In: Anal. Chem., 54(1), pp.67-76.

Uhlig, S.; Baldauf, H.; Hettwer, K.; Simon, K.; Küchler, F. (2020): Umgang mit der Messunsicherheit bei der Überschreitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, Texte 84/2020 (UFOPLAN 3715 74 299 0)

Uhlig, S.; Baldauf, H.; Frost, K.; Hettwer, K.; Simon, K.; Küchler, F.; Terytze, K. (2020): Handlungsanleitung zum Umgang mit der Ergebnisunsicherheit bei der Über- und Unterschreitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, Texte 85/2020 (UFOPLAN 3715 74 299 0)

Uhlig, S.; Hettwer, K.; Simon, K.; Terytze, K. (2021): Weiterentwicklung und Aktualisierung der Methodik zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf der Grundlage der durchgeführten Ringuntersuchungen für den

Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, Texte 56/2021 (UBA-Projekt 126871)

Uhlig S.; Hettwer K.; Küchler, F.; Jaggi, C. (2024): Ringuntersuchung zur Ermittlung der Probennahmeunsicherheit und Umgang mit der Messunsicherheit im Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau (ReFoPlan 3720 74 201 0)