

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Projektnr. 92750, Aktenzeichen 91 003-17/3

UBA-FB

Möglichkeiten der Anwendung der Horwitzfunktion zur Ermittlung der Messunsicherheit im Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung

Priv.-Doz. Dr. habil. Steffen Uhlig ^{*)},
Dr. Karina Hettwer ^{*)},
Dipl.-Math. Kirstin Frost ^{*)},
Dipl.-Psych. Kirsten Simon (Master of Business Administration) ^{*)}

^{*)} QuoData GmbH, Quality & Statistics!, 01309 Dresden

Dr. Frank Küchler, Umweltconsult, 15345 Rehfelde OT Werder

Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Konstantin Terytze, Umweltbundesamt, Fachbeirat für Bodenun-
tersuchungen

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Mai 2018

Berichtskennblatt

Berichtsnummer	UBA-FB
Titel des Berichts	Möglichkeiten der Anwendung der Horwitzfunktion zur Ermittlung der Messunsicherheit im Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
Autor(en) (Name, Vorname)	Priv.-Doz. Dr. habil. Dr. Steffen Uhlig, Dr. Karina Hettwer, Dipl.-Math. Kirstin Frost, Dipl.-Psych. Kirsten Simon (MBA), Dr. Frank Küchler
Durchführende Institution (Name, Anschrift)	QuoData GmbH, Quality & Statistics! 01309 Dresden Im Unterauftrag: Dr. Frank Küchler (wissenschaftlicher Berater Probenahme)
Fördernde Institution	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Abschlussjahr	2017
Projektnr.	Projektnr. 92750, Aktenzeichen 91 003-17/3
Seitenzahl des Berichts	19
Zusätzliche Angaben	keine
Schlagwörter	Messunsicherheit, Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), Prüfwerte, Maßnahmenwerte

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	6
1 Aufgabenstellung	7
2 Konzept zur Optimierung der Abschätzung der Vergleichstandardabweichung im Bereich des Bodenschutzes	8
2.1 Horwitzstandardabweichung und HorRat	8
2.2 Konzept zur Optimierung der Abschätzung der Vergleichstandardabweichung	9
2.3 Abschätzung von HorRat-Werten für PAK-Verbindungen und Arsen auf der Basis verfügbarer Daten.....	9
2.3.1 Vergleichstandardabweichung für PAK entsprechend des Homogenisierungsversuchs sowie abgeleitete HorRat-Werte.....	10
2.3.2 Vergleichstandardabweichung auf der Basis von Empfehlungen des FBU und abgeleitete HorRat-Werte	12
2.3.3 Vergleichstandardabweichung für Bodenelutionsverfahren und abgeleitete HorRat-Werte	13
2.4 Zusammenfassung und Fazit	14
3 Bereitstellung des Webtools für PAK und Arsen	15

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Horwitzfunktion.....	8
Abbildung 2:	PAK Homogenisierungsversuch: abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert	11
Abbildung 3:	Messunsicherheit von Bodenelutionsverfahren: abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert	14
Abbildung 4:	Ergebnisse des QuoData-Webtools für das Beispiel Arsen mit HorRat = 1,0.	16
Abbildung 5:	Ergebnisse des QuoData-Webtools für das Beispiel Arsen mit HorRat = 1,3.	17
Abbildung 6:	Ergebnisse des QuoData-Webtools für das Beispiel Benzo(a)pyren HorRat = 1,0.	18
Abbildung 7:	Ergebnisse des QuoData-Webtools für das Beispiel Benzo(a)pyren mit HorRat = 1,4.	19

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ergebnisse des PAK Homogenisierungsversuchs: Statistische Kenngrößen und abgeschätzte Vergleichstandardabweichung	10
Tabelle 2:	Ergebnisse des PAK Homogenisierungsversuchs: abgeleitete HorRat-Werte	12
Tabelle 3:	Vorschlag zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit (PU) auf der Basis der zweifachen Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen (Angaben in %).	12
Tabelle 4:	Ableitung von HorRat-Werten für die Parameter Benzo(a)pyren und Arsen für den Wirkungspfad Boden-Mensch in Abhängigkeit verschiedener Nutzungsarten.....	13
Tabelle 5:	Messunsicherheit von Bodenelutionsverfahren: abgeleitete HorRat-Werte	14

Abkürzungsverzeichnis

BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
HorRat	<u>Horwitz ratio</u>
MW	Maßnahmenwert
MU	Messunsicherheit
PU	Parameter-Messunsicherheit
PW	Prüfwert
Stdabw.	Standardabweichung

1 Aufgabenstellung

Die Ergebnisse von Bodenuntersuchungen sind aufgrund der Komplexität des Bodenmaterials und des hohen Aufwands bei der Bodenuntersuchung häufig mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Für die Bewertung der Analyseergebnisse in Hinblick auf die Überschreitung von Prüf- oder Maßnahmenwerten ist daher die statistisch abgesicherte Ermittlung der Ergebnisunsicherheit von großer Bedeutung.

In einem vom Umweltbundesamt (UBA) geförderten Forschungsvorhaben (Umgang mit der Ergebnisunsicherheit bei der Über- und Unterschreitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung) wurde das Konzept eines Webtools zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit erarbeitet und implementiert.

Gegenstand dieses Projektes war die Überprüfung, Optimierung und Validierung der im Webtool verwendeten Berechnungen zur Horwitzfunktion zur Abschätzung der Vergleichstandardabweichung. Dies sollte exemplarisch für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Arsen erfolgen.

Exemplarische Überprüfung und Validierung der im QuoData Webtool verwendeten Berechnungen zur Horwitzfunktion:

- für PAK und Arsen,
- Auswertung geeigneter Eignungsprüfungen und Methodvalidierungsstudien als Datengrundlage,
- Definition von Validierungskriterien,
- Ermittlung des Einflusses von Matrix, Konzentration und Homogenität auf die Horwitzstandardabweichung,
- Zusammenfassung der Ergebnisse als Ausgangspunkt für das Konzept zur Optimierung der Abschätzung

Ausarbeitung eines Konzepts zur Optimierung der Abschätzung der Vergleichstandardabweichung

- das zu entwickelnde Konzept ist geeignet für Fälle, in denen Informationen aus Eignungsprüfungen verfügbar sind
- sowie für Datensätze, in denen besonders starke Abweichungen zur Horwitzfunktion zu erwarten sind; das Konzept berücksichtigt den Einfluss von Matrix, Konzentration und Homogenität
- mögliche Umsetzung mittels Korrekturfaktoren: für bestimmte Gruppen von Parametern oder Matrizes (Unterscheidung beispielsweise nach einfach oder schwer bestimmbar Parametern/Matrizes) werden im Konzept Vorschläge für anzuwendende Korrekturfaktoren erläutert.

Bereitstellung von Präzisionsdaten und Praktikabilitätsprüfung des Berechnungsmoduls des Webtools.

- Dokumentation der Ergebnisse und Abstimmung mit Auftraggeber und QuoData

Bereitstellung des QuoData-Webtools für PAK und Arsen

- mit Nutzeranmeldung
- Bereitstellung eines Servers
- Wartung und Backups während einer 12-monatigen Nutzung (Kosten für 12 Monate)

2 Konzept zur Optimierung der Abschätzung der Vergleichsstandardabweichung im Bereich des Bodenschutzes

2.1 Horwitzstandardabweichung und HorRat

Im Bereich der Lebensmittelkontrolle hat sich zur Beurteilung von offiziellen Methoden nach LFGB § 64 die Verwendung der Horwitzfunktion in Verbindung mit dem sogenannten HorRat-Wert etabliert.

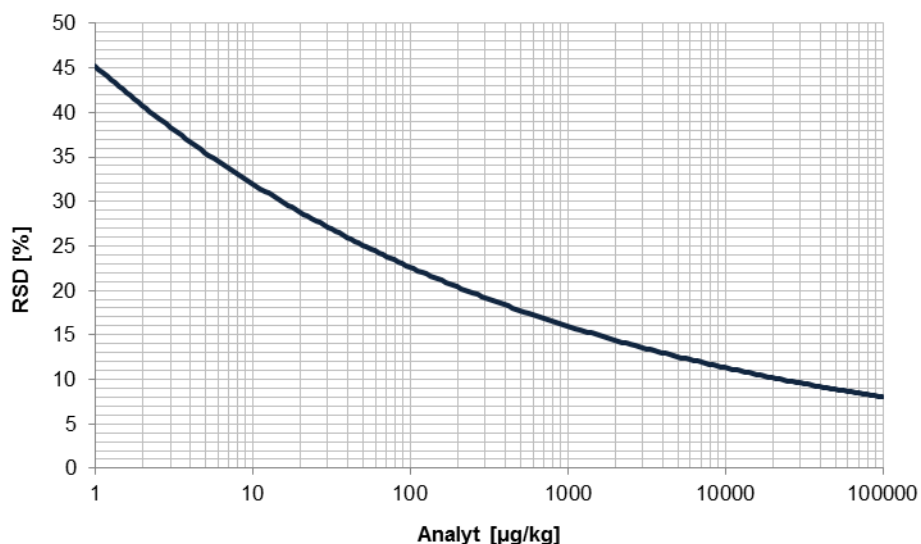
Für Methoden der Lebensmittelkontrolle hat Horwitz gezeigt, dass die Vergleichsstandardabweichung unabhängig vom Analyten und unabhängig von der Matrix mittels der Horwitzfunktion angenähert werden kann, wobei die tatsächlichen Vergleichsstandardabweichungen typischerweise im Bereich der halben bis zweifachen Horwitzstandardabweichung liegen

Die aus der **Horwitzfunktion**¹ abgeleitete relative Standardabweichung errechnet sich gemäß

$$SD_{rel} = 2^{1-0,5\log_{10}(c)}$$

wobei c die Konzentration des Analyten in kg/kg bezeichnet. Die resultierende Horwitzfunktion ist in Abbildung 1 dargestellt.

Abbildung 1: Horwitzfunktion.



Üblicherweise ist die Wiederholstandardabweichung (Standardabweichung der durch die Analytik induzierten zufälligen Abweichungen) nicht größer als das 0,5-fache der Vergleichsstandardabweichung, d. h. die Wiederholstandardabweichung kann wie folgt aus der Horwitzfunktion abgeschätzt werden:

0,5 x Horwitzstandardabweichung

Für die Standardabweichung der durch die Analytik induzierten systematischen Abweichungen (Laborbias) ergibt sich:

0,866 x Horwitzstandardabweichung

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

Der **Horwitz-Ratio** (HorRat) ist der Quotient aus Vergleichstandardabweichung und Horwitzfunktion. Ein HorRat-Wert deutlich größer (kleiner) als 1 bedeutet, dass die erreichte Vergleichstandardabweichung deutlich größer (kleiner) als die zu erwartende theoretische Standardabweichung ist. Der HorRat-Wert kann auf der Basis von Eignungsprüfungen ermittelt werden.

2.2 Konzept zur Optimierung der Abschätzung der Vergleichstandardabweichung

Zur Optimierung der Abschätzung der Vergleichstandardabweichung im QuoData-Webtool wird die Verwendung von Korrekturfaktoren in Form von HorRat-Werten für die Horwitzfunktion vorgeschlagen.

Üblicherweise kann der Horwitz-Ratio auf der Basis der Vergleichstandardabweichung aus Eignungsprüfungen ermittelt werden. Wenn solche Informationen nicht vorliegen, sollte der Horwitz-Ratio auf 2 gesetzt werden. Dies entspricht einem worst-case Ansatz zur Abschätzung. Dies führt jedoch zu sehr hohen Ergebnisunsicherheiten. Im Webtool wurde zunächst ein Horwitz-Ratio von 1 als Standardeinstellung festgelegt.

Grundsätzlich kann in jeder Eignungsprüfung und für jede Probe-Analyt-Kombination ein HorRat-Wert ermittelt werden. Diese Werte sollten der Ausgangspunkt für eine weitergehende statistische Analyse dieser HorRat-Werte sein. Dabei empfiehlt sich die Erarbeitung eines Zwei-Faktor-Modells:

$$\text{HorRat}(\text{Analyt, Matrix}) = \text{HorRat}(\text{Analyt}) \times \text{HorRat}(\text{Matrix})$$

Für PAK-Verbindungen und Arsen wurden im Rahmen dieses Projektes HorRat-Werte auf der Basis bereits verfügbarer Daten abgeschätzt (Kapitel 2.3).

Da es kaum bzw. keine Vergleichsuntersuchungen von Bodenproben in Hinblick auf unterschiedliche Bodenarten gibt, werden an dieser Stelle auf der Basis von Erfahrungswerten Vorschläge für Bodenart-abhängige HorRat-Werte gemacht:

$$\text{HorRat}(\text{Matrix}) = 0,9 \text{ für Böden mit geringem Humusanteil}$$

$$\text{HorRat}(\text{Matrix}) = 1,2 \text{ für Böden mit mittlerem Humusanteil}$$

$$\text{HorRat}(\text{Matrix}) = 1,5 \text{ für Böden mit hohem Humusanteil}$$

Hinweise auf einen Einfluss der Korngrößenverteilung auf den HorRat-Wert liegen nur insoweit vor, dass bei größerem Korn die Fundamentalvariabilität größer ist. Dieser Einfluss ist in Ringversuchen Bestandteil der Vergleichstandardabweichung, wird jedoch im Webtool naturgemäß der Fundamentalvariabilität zugeordnet. Weil die empirische Vergleichstandardabweichung in der Regel die Fundamentalvariabilität umfasst, diese aber nicht getrennt quantifiziert wird, gestaltet sich die Erfassung des analytischen Fehleranteils als schwierig. Dies führt dazu, dass passende HorRat-Werte derzeit nur abgeschätzt werden können.

2.3 Abschätzung von HorRat-Werten für PAK-Verbindungen und Arsen auf der Basis verfügbarer Daten

HorRat-Werte für PAK-Verbindungen und Arsen wurden auf der Basis folgender Untersuchungen bzw. Informationen abgeschätzt:

- Ergebnisse eines PAK Homogenisierungsversuchs (Daten bereitgestellt von Dr. Hartmut Jäger),

- auf Ringversuchen basierenden Empfehlungen des FBU für die Angabe der Parameter-Messunsicherheit ² und auf
- Ergebnissen einer Messstudie zu Bodenelutionsverfahren gemäß DIN 19527 (Daten bereitgestellt von Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME-AE)).

2.3.1 Vergleichstandardabweichung für PAK entsprechend des Homogenisierungsversuchs sowie abgeleitete HorRat-Werte

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden 16 EPA-PAK sowie der resultierende Summenparameter in Proben unterschiedlicher Homogenität bestimmt. Anhand einer Varianzkomponentenanalyse wurde der Beitrag verschiedener Fehlerkomponenten ermittelt. Tabelle 1 fasst für jeden Parameter den Gesamtmittelwert, die absolute und relative Wiederholstandardabweichung und die abgeschätzte relative Vergleichstandardabweichung zusammen.

Die Abschätzung der relativen Vergleichstandardabweichung erfolgte auf Basis der Wiederholstandardabweichung. Basierend auf Erfahrungswerten liegt die relative Vergleichstandardabweichung im Bereich der 2- bis 3-fachen relativen Wiederholstandardabweichung. Je nach Parameter schwankt die abgeschätzte relative Vergleichstandardabweichung mehr oder weniger stark. Besonders hohe Werte ergeben sich für Acenaphthen und Acenaphthylen.

Die Schätzung der relativen Vergleichstandardabweichung mit dem Faktor 3 ist als konservativ anzusehen und erlaubt damit eine worst-case Abschätzung.

Tabelle 1: Ergebnisse des PAK Homogenisierungsversuchs: Statistische Kenngrößen und abgeschätzte Vergleichstandardabweichung.

Parameter	Gesamtmittelwert ± erweiterte Unsicherheit [mg/kg TS]	Wiederhol-Stdabw.		Abgeschätzte relative Vergleich- Stdabw.
		absolut [mg/kg TS]	relativ zum Gesamt- mittelwert	
Summe PAK (EPA)	53,47 ± 1,42	3,978	7 %	15 - 22 %
Naphthalin	0,08 ± 0,02	0,008	10 %	19 - 28 %
Acenaphthen	0,54 ± 0,08	0,082	15 %	30 - 45 %
Acenaphthylen	0,10 ± 0,02	0,017	18 %	36 - 54 %
Anthracen	0,97 ± 0,06	0,107	11 %	22 - 33 %
Fluoren	0,70 ± 0,06	0,092	13 %	26 - 40 %
Phenanthren	5,19 ± 0,18	0,486	9 %	19 - 28 %
Benz(a)anthracen	5,16 ± 0,10	0,339	7 %	13 - 20 %
Chrysen	4,56 ± 0,08	0,312	7 %	14 - 21 %
Fluoranthren	11,16 ± 0,26	0,863	8 %	15 - 23 %
Pyren	8,00 ± 0,26	0,601	8 %	15 - 23 %

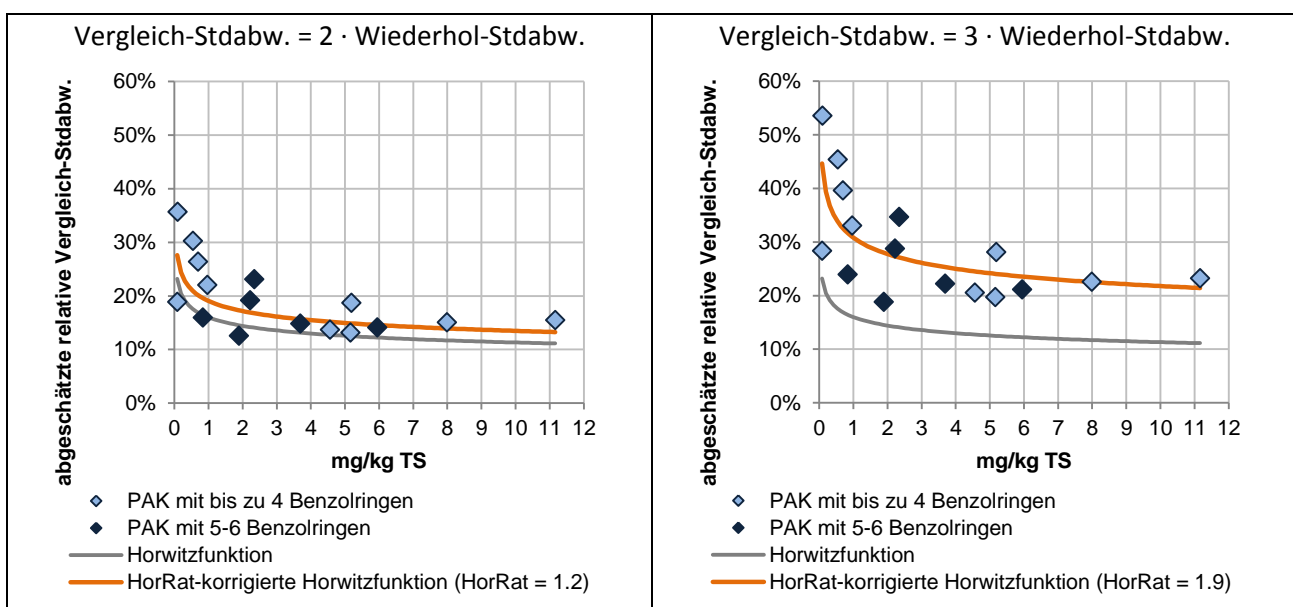
² Quelle: Angabe der Messunsicherheit bei chemischen Bodenuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung / Fachbeirat UBA/BMU, FBU, FBU-Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren“, März 2008

Parameter	Gesamtmittelwert ± erweiterte Unsicherheit [mg/kg TS]	Wiederhol-Stdabw.		Abgeschätzte relative Vergleich- Stdabw.
		absolut [mg/kg TS]	relativ zum Gesamt- mittelwert	
Benzo(a)pyren	3,69 ± 0,10	0,273	7 %	15 - 22 %
Benzo(b)fluoranthen	5,95 ± 0,10	0,419	7 %	14 - 21 %
Benzo(k)fluoranthen	1,90 ± 0,04	0,119	6 %	13 - 19 %
Dibenz(a,h)anthracen	0,84 ± 0,08	0,067	8 %	16 - 24 %
Benzo(g,h,i)perylen	2,22 ± 0,16	0,213	10 %	19 - 29 %
Indeno(1,2,3-cd)pyren	2,35 ± 0,22	0,271	12 %	23 - 35 %

In Abbildung 2 sind die abgeschätzten relativen Vergleichstandardabweichungen (hell- und dunkelblaue Rauten) und die Horwitzfunktion (dunkelgraue Linie) dargestellt.

Zunächst wurde auf Basis der abgeschätzten relativen Vergleichstandardabweichung aller 16 PAK der HorRat-Wert ermittelt. Die daraus resultierende HorRat-korrigierte Horwitzfunktion ist als orangefarbene Linie dargestellt. Wird als relative Vergleichstandardabweichung die 2-fache Wiederholstandardabweichung angesetzt, so liegt der HorRat-Wert bei 1,2. Wird jedoch die 3-fache Wiederholstandardabweichung zur Abschätzung der Vergleichstandardabweichung verwendet, so steigt der HorRat-Wert auf 1,9.

Abbildung 2: PAK Homogenisierungsversuch: abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert



Weiterhin wurde der HorRat-Wert spezifisch für PAK mit bis zu 4 Benzolringen und mit mehr als 4 Benzolringen ermittelt. Ergänzend erfolgte dies auch für die Summe der PAK (Tabelle 2).

Hinsichtlich der Unterscheidung der PAK nach der Anzahl der Benzolringe lässt sich festhalten, dass die ermittelten HorRat-Werte sehr ähnlich ausfallen, d. h. für alle hier gemessenen 16 PAK kann von einer ähnlichen Vergleichstandardabweichung ausgegangen werden. Diese liegt zwischen der 1,2 bis 2,0-fachen Horwitzstandardabweichung.

Der HorRat-Wert für die Summe der PAK liegt hingegen zwischen 1,7 und 2,5 und damit fällt deutlich größer aus als für die einzelnen Parameter. Für die Summe der PAK liegt die Vergleichstandardabweichung somit zwischen der 1,7- bis 2,5-fachen Horwitzstandardabweichung.

Tabelle 2: Ergebnisse des PAK Homogenisierungsversuchs: abgeleitete HorRat-Werte.

	HorRat-Wert
gemittelt über alle 16 PAK (EPA)	1,3 – 1,9
gemittelt über alle PAK mit bis zu 4 Benzolringen	1,3 – 2,0
gemittelt über alle PAK mit mehr als 4 Benzolringen	1,2 – 1,8
Summe PAK	1,7 – 2,5

2.3.2 Vergleichstandardabweichung auf der Basis von Empfehlungen des FBU und abgeleitete HorRat-Werte

Der Fachbeirat für Bodenuntersuchungen schlägt für verschiedene Parameter des Anhangs 2 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung die Angabe der Parameter-Messunsicherheit (PU) auf der Basis der zweifachen Vergleichstandardabweichung aus Ringversuchen vor³. In Tabelle 3 sind die vorgeschlagenen Werte für Elemente, PAK₁₆ und Benzo(a)pyren zusammengefasst.

Tabelle 3: Vorschlag zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit (PU) auf der Basis der zweifachen Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen (Angaben in %).

Parameter des Anhang 2 BBodSchV	PU in (%)
Elemente, Königswasserextrakt	20 40*
Elemente, Ammoniumnitratextrakt	30 50 für As, Pb
PAK ₁₆	40
Benzo(a)pyren	50

* Bei Cd-Gehalten < 1 mg/kg und Quecksilbergehalten < 0,5 mg/kg

Auf der Basis dieser Empfehlungen wurde für die Parameter Benzo(a)pyren und Arsen für den Wirkungspfad Boden-Mensch und der Art der Nutzung die relative Vergleichstandardabweichung, die

³ Angabe der Messunsicherheit bei chemischen Bodenuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung / Fachbeirat UBA/BMU, FBU, FBU-Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren“, März 2008

relative Horwitzstandardabweichung und der HorRat-Wert für den jeweiligen Prüfwert ermittelt (Tabelle 4).

Für Benzo(a)pyren liegt der HorRat – je nach Prüfwert – zwischen 1,4 und 2,0. Hier kann eine gute Übereinstimmung mit den HorRat-Werten des Homogenisierungsversuchs festgestellt werden.

Für Arsen fallen die HorRat-Werte mit 1,0 bis 1,3 niedriger aus, d. h. für diesen Parameter lässt sich die Vergleichstandardabweichung gut durch die Horwitzfunktion abschätzen.

Tabelle 4: Ableitung von HorRat-Werten für die Parameter Benzo(a)pyren und Arsen für den Wirkungspfad Boden-Mensch in Abhängigkeit verschiedener Nutzungsarten.

Parameter	Kennwert	Nutzung			
		Kinderspiel- flächen	Wohn- gebiete	Park- und Freizeit- anlagen	Industrie- und Gewer- begrund- stücke
Benzo(a)pyren	Prüfwert [mg/kg TM]	0,5	1	1	5
	rel. Vergleich-Stdabw.	25 %	25 %	25 %	25 %
	rel. Horwitz-Stdabw.	18 %	16 %	16 %	13 %
	HorRat-Wert	1,4	1,6	1,6	2,0
Arsen	Prüfwert [mg/kg TM]	25	50	125	140
	rel. Vergleich-Stdabw.	10 %	10 %	10 %	10 %
	rel. Horwitz-Stdabw.	10 %	9 %	8 %	8 %
	HorRat-Wert	1,0	1,1	1,3	1,3

2.3.3 Vergleichstandardabweichung für Bodenelutionsverfahren und abgeleitete HorRat-Werte

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden 16 EPA-PAK in Eluaten gemäß DIN 19527 bestimmt⁴. Anhand einer Varianzkomponentenanalyse wurde der Beitrag verschiedener Fehlerkomponenten ermittelt. Auf der Basis der ermittelten Wiederholstandardabweichung wurde die Vergleichstandardabweichung abgeschätzt. Nicht berücksichtigt werden konnten die leichtflüchtigen PAK Naphtalin, Acenaphthylen, Anthracen und Dibenz[a]anthracen.

In Abbildung 3 sind die abgeschätzten relativen Vergleichstandardabweichungen (hell- und dunkelblaue Rauten), die Horwitzfunktion (dunkelgraue Linie) sowie die korrigierte Horwitzfunktion (orange-farbene Linie) dargestellt.

Werden zur Schätzung des Korrekturfaktors alle Parameter herangezogen ergibt sich ein HorRat-Wert von 0,8 bzw. 1,2 für alle PAK. Die HorRat-Werte spezifisch für PAK mit bis zu 4 Benzolringen und mit mehr als 4 Benzolringen sowie für die Summe über alle PAK sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die HorRat-Werte sind sehr ähnlich und schwanken zwischen 0,6 und 1,0.

⁴ Hennecke, Dieter; Uhlig, Steffen; Baldauf, Henning (2015): Zielgerichtete Erhebung experimenteller Daten als Grundlage zur Ableitung der konzentrationsabhängigen Messunsicherheit bei Bodenelutionsverfahren. Abschlussbericht zum F+E Vorhaben. Hg. v. Umweltbundesamt. Fraunhofer IME; Deutsches Institut für Normung.

Abbildung 3: Messunsicherheit von Bodenelutionsverfahren: abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert

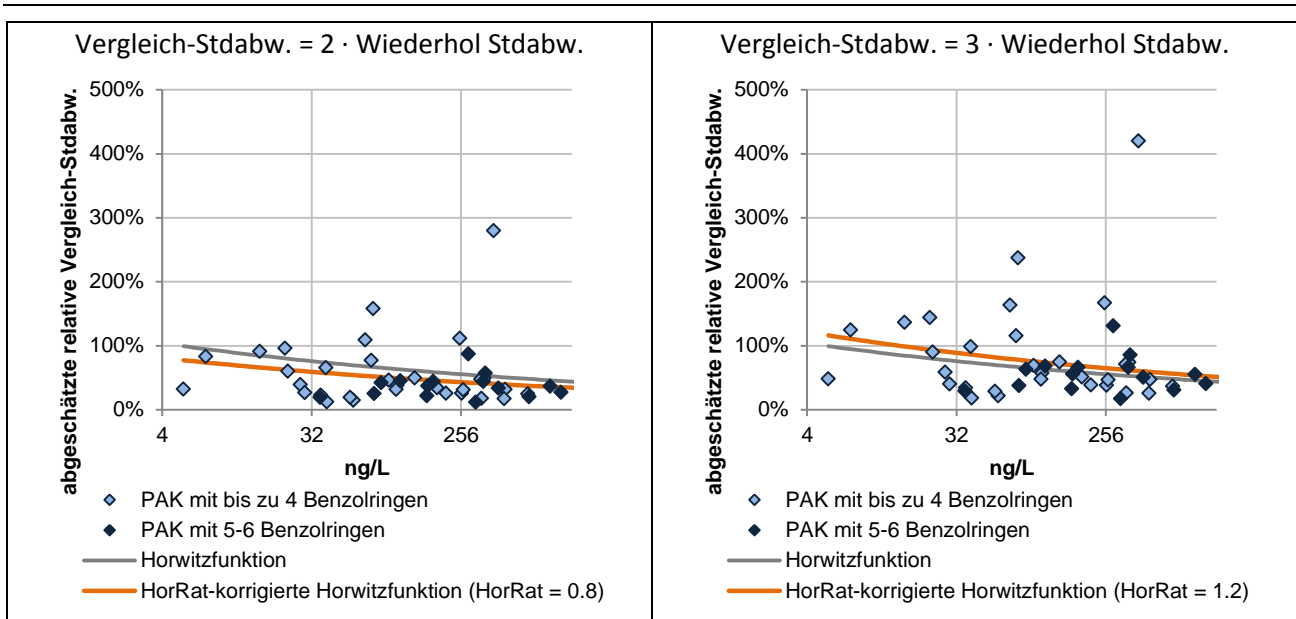


Tabelle 5: Messunsicherheit von Bodenelutionsverfahren: abgeleitete HorRat-Werte.

	HorRat-Wert
gemittelt über alle 12 betrachteten PAK	0,8 – 1,2
gemittelt über alle PAK mit bis zu 4 Benzolringen	0,8 – 1,2
gemittelt über alle PAK mit mehr als 4 Benzolringen	0,7 – 1,0
Summe PAK	0,6 – 1,0

2.4 Zusammenfassung und Fazit

Auf der Basis verfügbarer Daten wurden für Feststoffuntersuchungen HorRat-Werte für PAK-Verbindungen und Arsen in Bodenproben wie folgt abgeschätzt.

- gemittelt über 16 EPA-PAK ergibt sich ein HorRat-Wert von 1,3 bis 1,9
- für Benzo(a)pyren ergibt sich – in Abhängigkeit des Prüfwertes – ein HorRat-Wert von 1,4 bis 2,0
- für Arsen ergibt sich – in Abhängigkeit des Prüfwertes – ein HorRat-Wert von 1,0 bis 1,3

Vergleichend wurden für Bodenelutionsverfahren HorRat-Werte für PAK abgeschätzt. Gemittelt über alle 12 schwerflüchtigen betrachteten PAK ergibt sich ein HorRat-Wert von 0,8 bis 1,2. Im Vergleich zu den Feststoffuntersuchungen fällt die Vergleichsstandardabweichung somit niedriger aus.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich die vom Fachbeirat für Bodenuntersuchungen empfohlenen prozentualen Parameter-Messunsicherheiten zur Abschätzung der analytischen Unsicherheit (Vergleichsstandardabweichung) als plausibel erweisen. Entsprechend wird für das Webtool empfohlen, dass die daraus resultierenden HorRat-Werte in die Berechnung der analytischen Unsicherheit eingehen.

3 Bereitstellung des Webtools für PAK und Arsen

Für die Parameter Benzo(a)pyren und Arsen werden im Webtool die Informationen zu den ermittelten HorRat-Werten auf der Basis der vom Fachbeirat für Bodenuntersuchungen empfohlenen Parameter-Messunsicherheiten bereitgestellt.

In Abhängigkeit des Prüfwertes kann der Nutzer die vorgeschlagenen HorRat-Werte als verbindlich eingeben, d. h. die analytische Unsicherheit wird auf dieser Basis ermittelt.

Die Überprüfung des Webtools erfolgte auf Basis einer Reihe von Fallstudien und davon gezielt abweichenden Szenarien für Benzo(a)pyren (PAK), Blei und Arsen. Die Ergebnisse dieser Überprüfung sind auf den folgenden Seiten zusammengestellt. Die unterstellten Daten stammen von Dr. Kuchler und vom IME.

In den nachfolgenden Screenshots des QuoData-Webtools zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit bei Bodenuntersuchungen sind exemplarisch Ergebnisse für Arsen und Benzo(a)pyren unter Verwendung verschiedener HorRat-Werte dargestellt.

Für Arsen wurde im ersten Beispiel mit einem HorRat-Wert von 1,0 gerechnet (Abbildung 4). Das Untersuchungsergebnis beträgt 175,00 mg/kg TM und der zugehörige analytische Unsicherheitsbereich liegt zwischen 143,22 und 222,00 mg/kg TM. Wird nun, wie vorgeschlagen, der HorRat-Wert für dieses Beispiel auf den Wert 1,3 gesetzt (Industrie- und Gewerbegrundstücke), so vergrößert sich die analytische Unsicherheit (138,01 – 233,82 mg/kg TM), weil eine höhere Vergleichstandardabweichung unterstellt wird (Abbildung 5). Für dieses Beispiel heißt das weiterhin, dass aufgrund der Zunahme der analytischen Unsicherheit nun auch keine eindeutige Prüfwertüberschreitung mehr vorliegt.

Bezüglich Benzo(a)pyren wurde ähnlich wie für Arsen einmal mit einem HorRat-Wert von 1,0 gerechnet (Abbildung 6), und einmal mit dem vorgeschlagenen Wert von 1,4 (Kinderspielflächen, Abbildung 7). Auch hier vergrößert sich erwartungsgemäß der Bereich der analytischen Unsicherheit von 0,70 – 1,60 mg/kg TM für HorRat = 1,0 auf 0,65 – 1,97 mg/kg TM für HorRat = 1,4. Aufgrund der höheren Vergleichstandardabweichung des Analysenverfahrens resultiert in diesem Beispiel auch eine veränderte Bewertung. Durch die Zunahme der analytischen Unsicherheit ist die Prüfwertunterschreitung nicht mehr eindeutig.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Webtool plausible Ergebnisse liefert.

Abbildung 4: Ergebnisse des QuoData-Webtools für das Beispiel Arsen mit HorRat = 1,0.

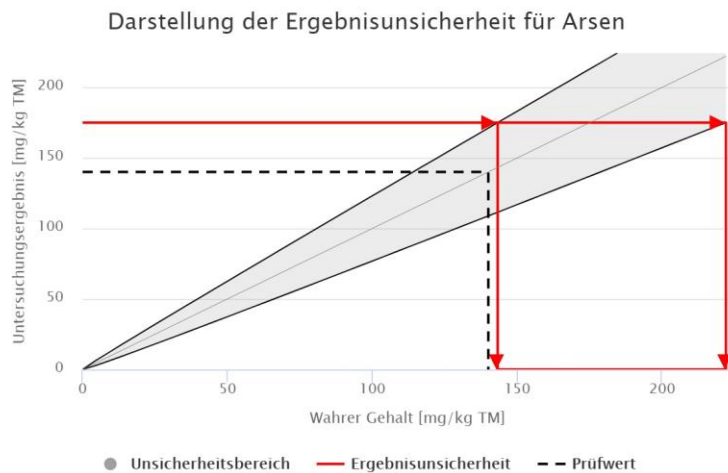
Bewertungsergebnis

Arsen - Industrie- und Gewerbegrundstücke HorRat = 1

Analyt:	Arsen	
Prüfwert:	140.00	mg/kg TM
Maßnahmenwert:	nicht in BBodSchV geregelt	mg/kg TM
Untersuchungsergebnis (Mittelwert aus 1 Mischprobe(n)):	175.00	mg/kg TM
Ergebnisunsicherheit:	143.22 - 222.00	mg/kg TM
Indizienkraft:	96	%
Analytische Unsicherheit:	143.22 - 222.00	mg/kg TM

Der Prüfwert ist überschritten.

Es sind nach den Umständen des Einzelfalls weitere Untersuchungen durchzuführen, um festzustellen, ob eine schädliche Bodenveränderung / Altlast vorliegt. Dies kann gegebenenfalls im Rahmen der Detailuntersuchung erfolgen. Jedoch kann die Feststellung einer schädlichen Bodenveränderung / Altlast bei Zusammentreffen ungünstiger Umstände auch bereits auf Grundlage der Prüfwertüberschreitung getroffen werden.



Maßgeblich verantwortliche Unsicherheitskomponente(n):

- Systematische Abweichungen des Analysenverfahrens (systematische Laborabweichungen)

Analytische Messunsicherheit:

Mischprobe	Untersuchungsergebnis	Analytische Messunsicherheit
1	175.00 mg/kg TM	148.18 - 211.07 mg/kg TM

Abbildung 5: Ergebnisse des QuoData-Webtools für das Beispiel Arsen mit HorRat = 1,3.

Bewertungsergebnis

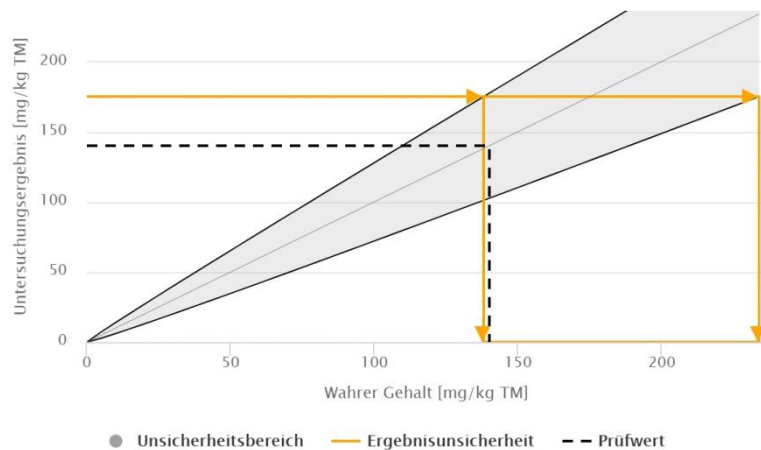
Arsen - Industrie- und Gewerbegrundstücke HorRat = 1,3

Analyt:	Arsen	
Prüfwert:	140.00	mg/kg TM
Maßnahmenwert:	nicht in BBodSchV geregelt	mg/kg TM
Untersuchungsergebnis (Mittelwert aus 1 Mischprobe(n)):	175.00	mg/kg TM
Ergebnisunsicherheit:	138.01 - 233.82	mg/kg TM
Indizienkraft:	94	%
Analytische Unsicherheit:	138.01 - 233.82	mg/kg TM

Die Untersuchung liefert keine eindeutige Bewertungsgrundlage.

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um beurteilen zu können, ob ein Prüfwert überschritten oder unterschritten ist.

Darstellung der Ergebnisunsicherheit für Arsen



Empfehlungen:

Es ist in Betracht zu ziehen, den Untersuchungsumfang zu erweitern, um die Ergebnisunsicherheit zu reduzieren. Andernfalls sollte eine Detailuntersuchung in Betracht gezogen werden. Alternativ kommt in Betracht, die Gefährdungsabschätzung gegebenenfalls auf Grundlage anderer Umstände des Einzelfalls abzuschließen.

Maßgeblich verantwortliche Unsicherheitskomponente(n):

- Systematische Abweichungen des Analysenverfahrens (systematische Laborabweichungen)

Analytische Messunsicherheit:

Mischprobe	Untersuchungsergebnis	Analytische Messunsicherheit
1	175.00 mg/kg TM	141.69 - 223.99 mg/kg TM

Abbildung 6: Ergebnisse des QuoData-Webtools für das Beispiel Benzo(a)pyren HorRat = 1,0.

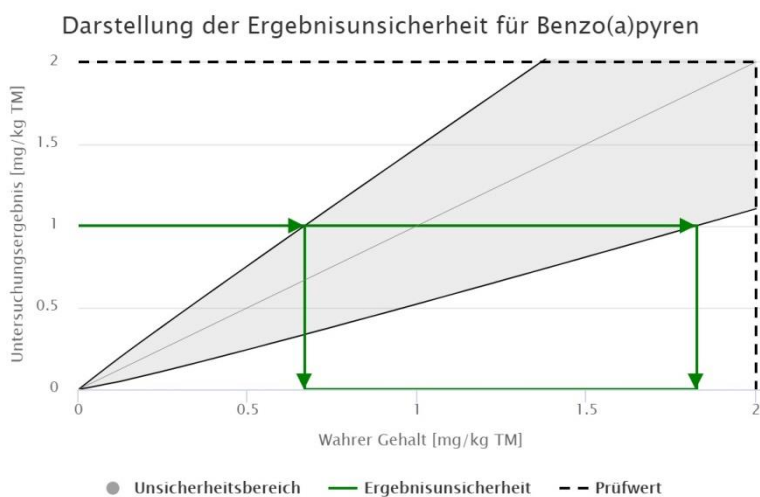
Bewertungsergebnis

BaP - Kinderspielflächen HorRat = 1

Analyt:	Benzo(a)pyren	
Prüfwert:	2.00	mg/kg TM
Maßnahmenwert:	nicht in BBodSchV geregelt	mg/kg TM
Untersuchungsergebnis (Mittelwert aus 1 Mischprobe(n)):	1.00	mg/kg TM
Ergebnisunsicherheit:	0.67 - 1.83	mg/kg TM
Indizienkraft:	4	%
Analytische Unsicherheit:	0.70 - 1.60	mg/kg TM

Der Prüfwert gilt als unterschritten.

Eine schädliche Bodenveränderung / Altlast besteht insoweit nicht.



Maßgeblich verantwortliche Unsicherheitskomponente(n):

- Systematische Abweichungen des Analysenverfahrens (systematische Laborabweichungen)

Analytische Messunsicherheit:

Mischprobe	Untersuchungsergebnis	Analytische Messunsicherheit
1	1.00 mg/kg TM	0.71 - 1.55 mg/kg TM

Abbildung 7: Ergebnisse des QuoData-Webtools für das Beispiel Benzo(a)pyren mit HorRat = 1,4.

Bewertungsergebnis

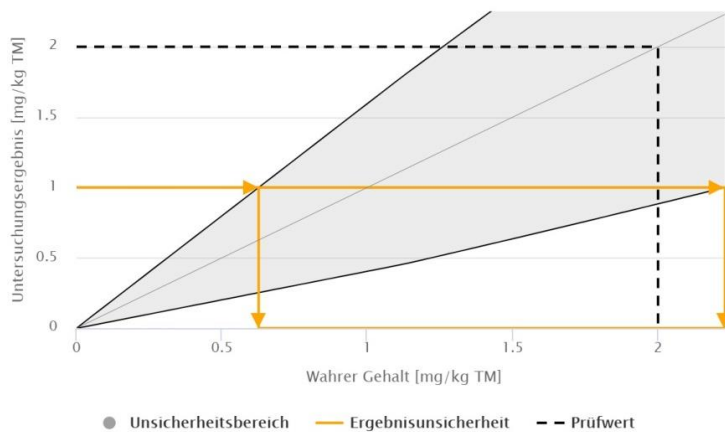
BaP - Kinderspielflächen HorRat = 1,4

Analyt:	Benzo(a)pyren	
Prüfwert:	2.00	mg/kg TM
Maßnahmenwert:	nicht in BBodSchV geregelt	mg/kg TM
Untersuchungsergebnis (Mittelwert aus 1 Mischprobe(n)):	1.00	mg/kg TM
Ergebnisunsicherheit:	0.63 - 2.23	mg/kg TM
Indizienkraft:	6	%
Analytische Unsicherheit:	0.65 - 1.97	mg/kg TM

Die Untersuchung liefert keine eindeutige Bewertungsgrundlage.

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um beurteilen zu können, ob ein Prüfwert überschritten oder unterschritten ist.

Darstellung der Ergebnisunsicherheit für Benzo(a)pyren



Empfehlungen:

Überschreitet der MU-Bereich den Prüfwert erheblich:

Es ist zu prüfen, ob die wesentlichen Ursachen für die hohe Unsicherheit zu ermitteln sind (z.B. Probenraster, Probennahme, Fundamentalvariabilität, Analytik), um mit geeigneten Maßnahmen diese Komponente(n) gezielt zu reduzieren. Andernfalls sollte eine Detailuntersuchung in Betracht gezogen werden. Alternativ kommt in Betracht, die Gefährdungsabschätzung gegebenenfalls auf Grundlage anderer Umstände des Einzelfalls abzuschließen.

Andernfalls:

Es ist zu prüfen, ob die Gefährdungsabschätzung auf Grundlage anderer Untersuchungsergebnisse bzw. Umstände des Einzelfalls abgeschlossen werden kann. Gegebenenfalls sollte zur Detailuntersuchung übergegangen werden. Wenn der Kontaminationsbereich klein ist und die Gefährdungen gering sind, ist zu prüfen, ob der Altlastenverdacht ausgeräumt ist oder jedenfalls auf weitere Untersuchungen einstweilen verzichtet werden kann.

Maßgeblich verantwortliche Unsicherheitskomponente(n):

- Systematische Abweichungen des Analysenverfahrens (systematische Laborabweichungen)

Analytische Messunsicherheit:

Mischprobe	Untersuchungsergebnis	Analytische Messunsicherheit
1	1.00 mg/kg TM	0.66 - 1.92 mg/kg TM