

TEXTE

80/2025

Abschlussbericht

Ringuntersuchung zur Ermittlung der Probennahmeunsicherheit und Umgang mit der Messunsicherheit im 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
FB001313

Abschlussbericht

Ringuntersuchung zur Ermittlung der Probennahmeunsicherheit und Umgang mit der Messunsicherheit im 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.

Kurzbeschreibung: Ringuntersuchung zur Ermittlung der Probennahmeunsicherheit und Umgang mit der Messunsicherheit im Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung

Die Ergebnisse von Bodenuntersuchungen gehen mit Unsicherheiten einher, die sich aus den Teilbereichen der Stoffverteilung im Boden, Probennahme, Probenvorbehandlung und der chemischen Analytik zur Bestimmung des Messwertes zusammensetzen. Aufgrund bisher unzureichend statistisch abgesicherter Erkenntnisse und Methoden für die Berücksichtigung der Probennahmeunsicherheit sollte im Rahmen dieses ReFoPlan-Vorhabens eine Vergleichsprobennahme von Oberböden im Rahmen eines Ringversuchs durchgeführt und die Ergebnisse mathematisch-statistisch ausgewertet werden. 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. Mittels eines neuen REML-basierten Berechnungsansatzes wurden verschiedene Unsicherheitskomponenten sowohl Standort-spezifisch als auch Standort-übergreifend abgeschätzt. 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 Fundamenteffekte. 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%.

Abstract: Ring trial for the determination of sampling uncertainty and dealing with measurement uncertainty in enforcement of the Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung

The results of soil analyses involve uncertainties arising from spatial distribution of contaminants, sampling, sample preparation, and chemical analytics. So far, statistical validation of findings and methods for considering sampling uncertainty has been inadequate. Thus, within the scope of this ReFoPlan project, comparative sampling of top soils was conducted in terms of a ring trial, and the results were analyzed statistically. For this purpose, six suitable sites were selected, at each of which at least six participants of the ring trial took two soil composite samples from depths of 0.0 m to 0.1 m and 0.1 m to 0.35 m, respectively. Sampling was carried out according to the requirements specified in BBodSchV of July 12, 1999, Section 2.1.1 Wirkungspfad Boden – Mensch, and following the recommendations of the Fachbeirat Bodenuntersuchungen (FBU). The soil samples were analyzed twice under repeatability conditions by a laboratory accredited according to DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03. Using a new REML-based calculation approach, different uncertainty components were estimated both across sites and site-specifically. It turned out that the uncertainty caused by sampling is typically about 10% for lead and roughly 20% for B[a]P. In addition, the main components of total variance were identified: sampler, laboratory sample heterogeneity and fundamental effects. For lead, the portion of variance introduced into the variance of the overall procedure by these three components is between 60% and 100% – for all six sites and both sampling depths. For B[a]P, the portion of the three components is between 51% and 98%, with the exception of one site-depth combination.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	8
Tabellenverzeichnis	9
Abkürzungsverzeichnis.....	11
Zusammenfassung.....	12
Summary	15
1 Aufgabenstellung.....	18
2 Arbeitspakete	19
3 Vorbereitung der Probennahmeringuntersuchung mit Standortauswahl.....	20
3.1 Standortauswahl	20
3.2 Ringversuchsvorbereitung	24
4 Durchführung der Probennahmeringuntersuchung	25
4.1 Statistische Konzeption und Einrichtung der Probennahmestellen	25
4.1.1 Aufgabenstellung für die Teilnehmer (exemplarisch)	26
4.2 Durchführung der Begutachtung der Probennahme	30
4.3 Untersuchung der Bodenproben	30
4.4 Dokumentation der Probennahmeringuntersuchung	30
5 Mathematisch-statistische Auswertung.....	33
5.1 Standort-spezifische Auswertung	37
5.1.1 Buch	38
5.1.2 Düsseldorf.....	42
5.1.3 Hilbersdorf	46
5.1.4 Kempten.....	49
5.1.5 Lübeck	52
5.1.6 Springe	56
5.2 Standort-übergreifende Auswertung.....	60
6 Ermittlung typischer Messunsicherheiten	66
6.1 Grundlagen.....	66
6.2 Ansätze zur Ermittlung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit	68
6.2.1 Gutachterlich abgeleitete Ermittlung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit gemäß Vorhaben FKZ 3715 74 299 0	70
6.2.2 Statistisch abgeleitete Ermittlung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit	71
6.2.3 Ermittlung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit, wenn Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind	72

6.3	Ergebnisunsicherheit für den Parameter Blei	73
6.3.1	Gutachterlich abgeleitete asymmetrische Ergebnisunsicherheit.....	73
6.3.2	Statistisch abgeleitete asymmetrische Ergebnisunsicherheit	78
6.3.3	Vergleich zwischen gutachterlich und statistisch abgeleitetem Herangehen zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit	81
6.3.4	Asymmetrische Ergebnisunsicherheit, wenn Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind.....	83
6.4	Ergebnisunsicherheit für den Parameter Benzo[a]pyren	84
6.4.1	Gutachterlich abgeleitete asymmetrische Ergebnisunsicherheit.....	84
6.4.2	Statistisch abgeleitete asymmetrische Ergebnisunsicherheit	88
6.4.3	Vergleich zwischen gutachterlich und statistisch abgeleitetem Herangehen zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit	91
6.4.4	Asymmetrische Ergebnisunsicherheit, wenn Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind.....	93
7	Zusammenfassung.....	94
8	Quellenverzeichnis	98
A	Anhang 1 – Nachweisblatt Bodenprobennahme	100

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Lageplan.....	29
Abbildung 2:	Summe der standortweise erreichten durchschnittlichen Punktebewertung	31
Abbildung 3:	Anzahl der standortweise ermittelten kritischen und nichtkritischen Abweichungen mit Mittelwert der Standorte (Gesamtbewertung)	32
Abbildung 4:	Einzeldarstellung für den Parameter Blei am Standort Düsseldorf.....	34
Abbildung 5:	Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Buch.	40
Abbildung 6:	Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Düsseldorf.....	44
Abbildung 7:	Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Hilbersdorf.....	47
Abbildung 8:	Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Kempten.	50
Abbildung 9:	Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Lübeck.....	54
Abbildung 10:	Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Springe.	58
Abbildung 11:	Fehlerschwankungsbereich und Prinzip der Ermittlung der asymmetrischen Unsicherheit.....	67
Abbildung 12:	Ergebnisunsicherheit für den Probennehmer-spezifischen mittleren Bleigehalt.	77
Abbildung 13:	Ergebnisunsicherheit für den Probennehmer-spezifischen mittleren Bleigehalt.....	80
Abbildung 14:	Gegenüberstellung der Indizienkraft für die Überschreitung der Bleiprüfwerte für Kinderspielflächen und Wohngebiete für den statistisch und gutachterlich abgeleiteten Ansatz zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit.....	82
Abbildung 15:	Ergebnisunsicherheit für den Probennehmer-spezifischen mittleren B[a]P-Gehalt.	87
Abbildung 16:	Ergebnisunsicherheit für den Probennehmer-spezifischen mittleren B[a]P-Gehalt.	90
Abbildung 17:	Gegenüberstellung der Indizienkraft für die Überschreitung der B[a]P-Prüfwerte für Kinderspielflächen und Wohngebiete für den statistisch und gutachterlich abgeleiteten Ansatz zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit.....	92

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Buch.	41
Tabelle 2:	Fundamentaleffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Buch.	41
Tabelle 3:	Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Düsseldorf.	45
Tabelle 4:	Fundamentaleffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Düsseldorf.	45
Tabelle 5:	Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Hilbersdorf.	48
Tabelle 6:	Fundamentaleffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Hilbersdorf.	48
Tabelle 7:	Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Kempten.	51
Tabelle 8:	Fundamentaleffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Kempten.	51
Tabelle 9:	Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Lübeck.	55
Tabelle 10:	Fundamentaleffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Lübeck.	55
Tabelle 11:	Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Springe.	59
Tabelle 12:	Fundamentaleffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Springe.	59
Tabelle 13:	Standort-übergreifende Bereiche der Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P.	60
Tabelle 14:	Summe der Unsicherheitskomponenten zusammen mit den zufälligen und systematischen Abweichungen des Analysenverfahrens (gemäß Ringversuchsdaten) für den Parameter Blei.	62
Tabelle 15:	Summe der Unsicherheitskomponenten zusammen mit den zufälligen und systematischen Abweichungen des Analysenverfahrens (gemäß Ringversuchsdaten) für den Parameter B[a]P.	63
Tabelle 16:	Unsicherheitskomponenten für den Parameter Blei.	64

Tabelle 17:	Unsicherheitskomponenten für den Parameter Benzo[a]pyren.....	65
Tabelle 18:	Randbedingungen der gutachterlichen Bewertung für den Parameter Blei.	75
Tabelle 19:	Ergebnisunsicherheit für den Parameter Blei gemäß dem gutachterlichen Ansatz.	76
Tabelle 20:	Ergebnisunsicherheit für den Parameter Blei gemäß dem statistischen Ansatz.	79
Tabelle 21:	Ergebnisunsicherheit für den Parameter Blei unter der Voraussetzung, dass Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind, und eine konstante relative Stdabw. für die wesentlichen Unsicherheitskomponenten unterstellt werden kann.	83
Tabelle 22:	Randbedingungen der gutachterlichen Bewertung für den Parameter B[a]P.	85
Tabelle 23:	Ergebnisunsicherheit für den Parameter B[a]P gemäß dem gutachterlichen Ansatz.	86
Tabelle 24:	Ergebnisunsicherheit für den Parameter B[a]P gemäß dem statistischen Ansatz.	89
Tabelle 25:	Ergebnisunsicherheit für den Parameter B[a]P unter der Voraussetzung, dass Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind, und eine konstante relative Stdabw. für die wesentlichen Unsicherheitskomponenten unterstellt werden kann.	93
Tabelle 26:	Inhalt Nachweisblatt Bodenprobennahme	100
Tabelle 27:	Inhalt Nachweisblatt Bodenprobennahme	101

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
ALA	Ständiger Ausschuss "Altlasten"
B[a]P	Benzo[a]pyren
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
FBU	Fachbeirat Bodenuntersuchungen
FKZ	Forschungskennzahl
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoff
Pb	Blei
REML	Restricted Maximum Likelihood
Stdabw.	Standardabweichung
TS	Trockensubstanz

Zusammenfassung

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

Aufgrund bisher unzureichend statistisch abgesicherter Erkenntnisse und Methoden für die Berücksichtigung der Probennahmeunsicherheit sollte im Rahmen dieses ReFoPlan-Vorhabens eine Vergleichsprobennahme von Oberböden im Rahmen eines Ringversuchs durchgeführt und die Ergebnisse statistisch ausgewertet werden. Auf dieser Grundlage sollten typische Messunsicherheiten für die Probennahme von Oberböden für den Vollzug der BBodSchV vom 12. Juli 1999 ermittelt werden. Zusätzlich dienen die Ergebnisse der Validierung der Untersuchungsergebnisse des Vorhabens „Umgang mit der Messunsicherheit bei der Überschreitung von Prüf- und Maßnahmewerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ (FKZ 3715 74 299 0, UBA Texte 84/2020).

Für den Probennahmeringversuch wurden sechs geeignete Standorte auf Basis von Vorerkundungen und Voruntersuchungen ausgewählt. Die Schadstoffgehalte von Benzo[a]pyren und Blei lagen für die überwiegende Anzahl an Standorten im Bereich der Prüfwerte für Kinderspielflächen oder Wohngebiete.

Für die Vergleichsuntersuchung wurden pro Fläche mindestens sechs Probenehmer ausgewählt und anschließend die Vergleichsprobennahme koordiniert und durchgeführt. Die Probennahme erfolgt nach den Anforderungen der zum Zeitpunkt der Untersuchung gültigen Vorgaben gemäß der BBodSchV vom 12. Juli 1999, Abschnitt 2.1.1 Wirkungspfad Boden – Mensch. Weiterhin waren die Empfehlungen des Fachbeirates Bodenuntersuchungen (FBU) zu beachten.

Jeder Probenehmer übergab dem Fachbegutachter zwei Bodenmischproben, bestehend aus jeweils 25 Einzelproben aus 0,0 m bis 0,1 m und 0,1 m bis 0,35 m Tiefe einschließlich der firmeneigenen Probennahmeprotokolle. Die Probennahme wurde durch einen Fachbegutachter nach den Grundsätzen des Fachmoduls Boden und Altlasten (Stand: 16. August 2012) begutachtet. Die Bodenproben wurden vom Fachbegutachter einem nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 akkreditierten Labor zu Untersuchung übergeben. Im Labor erfolgte anschließend eine Zweifachbestimmung der Parameter Blei und B[a]P unter Wiederholbedingungen.

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 zu schätzen. Zusammenfassend wurden die folgenden Unsicherheitskomponenten als absolute und relative Standardabweichung 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 (bedingt 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))

Im Hinblick auf die geschätzten Standardabweichungen (Unsicherheitskomponenten) lässt sich folgendes festhalten:

- ▶ Die Probenehmer-Stdabw. liegt für Blei typischerweise bei ca. 10% und für B[a]P bei ca. 20%.
- ▶ Die Stdabw. durch Fundamentaleffekte auf Basis signifikanter Einzelpartikel ist stark abhängig vom Einzelfall und kann je nach Standort erhebliche Werte annehmen und auch deutlich über 100% liegen.
- ▶ Die Stdabw. durch Laborprobenheterogenität ist stark abhängig vom Einzelfall und liegt für Blei überwiegend im Bereich von 6% bis 35% (14% im Mittel) und für B[a]P im Bereich von 6% bis 29% (17% im Mittel).
- ▶ Insbesondere bei partikulären Schadstoffverteilungen können Fundamentaleffekte und eine ungenügende Homogenisierung der Laborprobe zu deutlichen Abweichungen zwischen Mehrfachbestimmungen führen.

Der maßgebliche Anteil der Gesamtvarianz wird verursacht durch die Unsicherheitskomponenten Probenehmer, Laborprobenheterogenität und Fundamentaleffekte. Für Blei liegt der Anteil der Varianz aus Probenehmer, Fundamentaleffekt und Laborprobenheterogenität an der Varianz des Gesamtverfahrens zwischen 60% und 100%. Diese drei Komponenten dominieren für die hier untersuchten Standorte die Standardabweichung des Gesamtverfahrens.

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 Probenehmer, Fundamentaleffekt und Laborprobenheterogenität am Gesamtverfahren zwischen 51% und 98%.

Die Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf Basis der Stdabw. des Gesamtverfahrens kann nur bezogen auf den Einzelfall einer konkreten Untersuchungsfläche erfolgen. Die im Rahmen des Projektes ermittelten Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P können der groben Orientierung für Probennahmen für den Wirkungspfad Boden – Mensch dienen, wenn die Vorgaben der BBodSchV vom 12. Juli 1999 bei der Probennahme und Analytik vollständig erfüllt sind. Es ist jedoch grundsätzlich eine Einzelfall-bezogene Beurteilung erforderlich.

Neben der Schätzung einzelner Unsicherheitskomponenten für die betrachteten Standorte wurde im Rahmen des Projektes 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 erarbeitete Vorgehensweise zu Ermittlung der Ergebnisunsicherheit bei Bodenuntersuchungen kann dann Einsatz finden, wenn im Rahmen einer orientierenden oder Detailuntersuchung die Beprobung einer Fläche nach BBodSchV vom 12. Juli 1999 erfolgte, und gutachterliche Informationen zur Belastungssituation (Kontaminationshypothese) und Probennahme sowie Informationen zur chemischen Analyse vorliegen. Es erfolgt die Berücksichtigung von Einzelfall-spezifischen Informationen im Rahmen der Ergebnisunsicherheitsberechnung. 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. Die Herangehensweise wird als gutachterlicher Ansatz bezeichnet. Ergänzend wurde die Ergebnisunsicherheit auf Basis der Ergebnisse der Ringuntersuchung berechnet und den Ergebnissen des gutachterlichen Ansatzes gegenübergestellt. Zudem wurde der Sonderfall betrachtet, dass Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind.

Insgesamt ist festzuhalten, dass auf Basis des gutachterlichen Ansatzes eine Einzelfall-bezogene Ermittlung der Ergebnisunsicherheit möglich ist. Anhand der Ergebnisse dieses Vorhabens konnte der gutachterliche Ansatz plausibilisiert werden, jedoch auch Weiterentwicklungspotential aufgezeigt werden.

Summary

The results of soil analyses involve uncertainties arising from spatial distribution of contaminants, sampling, sample preparation, and chemical analytics.

So far, statistical validation of findings and methods for considering sampling uncertainty has been inadequate. Thus, within the scope of this ReFoPlan project, comparative sampling of top soils was conducted in terms of a ring trial, and the results were analysed statistically. On this basis, typical measurement uncertainties for sampling of top soils in the context of enforcement of BBodSchV of July 12, 1999, were to be determined. In addition, the results were used to validate the results of the project „Umgang mit der Messunsicherheit bei der Überschreitung von Prüf- und Maßnahmewerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ (FKZ 3715 74 299 0, UBA Texte 84/2020).

For the sampling ring trial, six suitable sites were chosen based on preliminary explorations and analyses. The concentration of benzo[a]pyrene (B[a]P) and lead were within the range of test values for children's play areas or residential areas for the majority of sites.

Per site, at least six samplers were chosen, then sampling was coordinated and conducted. Sampling was carried out according to the requirements specified in BBodSchV of July 12, 1999, Section 2.1.1 Wirkungspfad Boden – Mensch, valid at the time of sampling. In addition, the recommendations of the Fachbeirat Bodenuntersuchungen (FBU) were to be observed.

Each of the samplers handed over two soil composite samples to an expert assessor. These samples each consisted of 25 individual sub-samples drawn from a depth of 0,0 m to 0,1 m, and 0,1 m to 0,35 m, respectively. Then the expert assessor transmitted the soil samples to a laboratory accredited according to DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03. The laboratory determined the parameters lead and benzo[a]pyrene in duplicates under repeatability conditions.

In addition to the soil samples, the samplers handed over the proprietary sampling protocols, and sampling was assessed by the expert assessor according to the principles of the Fachmodul Boden und Altlasten (status: August 16, 2012).

For the two parameters, namely lead and B[a]P, the results of the sampling ring trial were analysed mathematically-statistically – both across sites and site-specifically. In this context, a new calculation approach was developed to estimate sampler and fundamental effects by REML. In summary, the following components of uncertainty were estimated as absolute and relative standard deviations:

- ▶ Combined uncertainty of sampling and spatially heterogeneous dispersion of pollutants in the area (in the soil volume to be considered)
(sampling standard deviation)
- ▶ Uncertainty caused by heterogeneous pollutant dispersion within the laboratory sample (laboratory sample heterogeneity standard deviation)
Basically comprising the fundamental effect (not considering significant individual particles), insufficient mixing and homogenization of the laboratory sample, as well as a within-laboratory repeatability dispersion that is higher than observed in ring trials (UBA project 126871 (UBA Texte 56/2021))
- ▶ Uncertainty caused by fundamental effects (due to significant individual particles)
(fundamental effect standard deviation)

- ▶ Uncertainty of the analysis procedure under repeatability conditions (repeatability standard deviation; based on UBA project 126871 (UBA Texte 56/2021))
- ▶ Uncertainty of the analysis procedure caused by systematic deviation between the laboratories (laboratory bias; based on UBA project 126871 (UBA Texte 56/2021))

With regard to the estimated standard deviations (components of uncertainty), the following can be concluded:

- ▶ Typically, the sampling standard deviation is approx. 10% for lead and approx. 20% for B[a]P
- ▶ Fundamental effect standard deviation based on significant individual particles is highly dependent on the particular case and can assume considerable values even well above 100%.
- ▶ Laboratory sample heterogeneity standard deviation is highly dependent on the particular case and is in the range of 6% to 35% (on average 14%) for lead, and in the range of 6% to 29% (17% on average) for B[a]P.
- ▶ Especially for particulate pollutant dispersion, fundamental effects and insufficient homogenization of the laboratory sample can cause considerable deviations between replicate results.

The main share of the total variance is caused by three uncertainty components: sampler, laboratory sample heterogeneity and fundamental effects. For lead, the portion of variance introduced into the variance of the overall procedure by these three components is between 60% and 100%. Thus, for the sites analysed here, the standard deviation of the overall procedure is dominated by these three components.

Similarly, for B[a]P, the portion of variance introduced into the overall procedure by sampler, laboratory sample heterogeneity and fundamental effects ranges from 51% to 98% – except for the site Lübeck regarding the sampling depth of 0,1 m to 0,35 m.

The determination of the result uncertainty based on the standard deviation of the overall procedure is only possible in relation to the particular case of a specific examination area. The uncertainty components for the parameters lead and B[a]P determined within this project can serve as a rough orientation for sampling in the context of the soil-human effect pathway, if the requirements of the BBodSchV of July 12, 1999, are fulfilled thoroughly during sampling and analytics. However, a case-by-case assessment is strictly required.

In addition to the estimation of individual uncertainty components for the sites under consideration, a mathematical-statistical approach for the calculation of the asymmetric result uncertainty for individual measured values and mean values was developed within the scope of this project. In contrast to measurement uncertainty, which only refers to chemical analytics, result uncertainty comprises all components of uncertainty from sampling to analysis.

The procedure developed for the determination of result uncertainty in the context of soil examination can be used if, within the scope of an orienting or detailed examination, the sampling of an area was carried out according to BBodSchV of July 12, 1999. and expert information on the contamination situation (contamination hypothesis) and sampling as well as information on the chemical analysis are available. For calculation of result uncertainty,

individual case-specific information is taken into account. This procedure is in accordance with the approach described in FKZ 3715 74 299 0 (UBA Texte 84/2020) and requires that assumptions are made about the dispersion of pollutants in the soil volume under consideration and about the load by foreign particles. This procedure is referred to as expert approach. In addition, result uncertainty was determined based on the results of the ring trial and compared with the results of the expert approach. Furthermore, the special case that fundamental effects and laboratory sample heterogeneity are negligible was considered.

All in all, it can be stated that based on the expert approach, it is possible to determine the result uncertainty case-by-case. By means of this project's results, it was possible to verify the plausibility of the expert approach, but also to identify potential for further development.

1 Aufgabenstellung

Für die Beurteilung von Bodenbelastungen sind Bodenuntersuchungsverfahren anzuwenden, um u. a. die Über- oder Unterschreitung von Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerten zu ermitteln. Die Ergebnisse der Bodenuntersuchungen gehen mit Messunsicherheiten einher, die sich aus den Teilbereichen der Probennahme, Probenvorbehandlung und der chemischen Analytik zur Bestimmung des Messwertes zusammensetzen.

Für die Berücksichtigung der Probennahmeunsicherheit gibt es derzeit jedoch nur unzureichende statistisch abgesicherte Erkenntnisse und Methoden.

Die Kenntnis der Probennahmeunsicherheit ist zudem Voraussetzung für die Beurteilung der Kompetenz bei der Probennahme und damit wichtige Voraussetzung für die Akkreditierung und Notifizierung von Untersuchungsstellen in Zusammenhang mit dem Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz - BBodSchG).

Durch die Vergleichsprobennahmen von Oberböden soll die Unsicherheit der Probennahme ermittelt werden. Es sollen möglichst viele Einflussfaktoren auf die Probennahmeunsicherheit im praktischen Vergleichstest ermittelt werden. Dazu gehören neben der Durchführung der Probennahme selbst, die Nutzung der untersuchten Bodenflächen, die Flächengröße, die Bodenverhältnisse (Bodenarten, Heterogenität) und die Belastungssituation.

Die Ergebnisse sollen statistisch ausgewertet werden und dienen zusätzlich der Validierung der Untersuchungsergebnisse des Vorhabens „Umgang mit der Messunsicherheit bei der Überschreitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ (FKZ 3715 74 299 0, UBA Texte 84/2020).

Auf der Grundlage der durchgeführten Ringuntersuchung werden typische Messunsicherheiten für die Probennahme von Oberböden für den Vollzug der BBodSchV vom 12. Juli 1999 ermittelt.

2 Arbeitspakete

Arbeitspaket 1: Vorbereitung der Probennahmeringuntersuchung mit Standortauswahl

- ▶ AP 1.1: Standortauswahl
- ▶ AP 1.2: Ringversuchsvorbereitung

Arbeitspaket 2: Durchführung der Probennahmeringuntersuchung

- ▶ AP 2.1: Statistische Konzeption und Einrichtung der Probennahmestellen
- ▶ AP 2.2: Durchführung und Begutachtung der Probennahme
- ▶ AP 2.3: Untersuchung der Bodenproben
- ▶ AP 2.4: Dokumentation der Probennahmeringuntersuchung

Arbeitspaket 3: Mathematisch-statistische Auswertung

- ▶ AP 3.1: Auswertung der Probennahmeringuntersuchung
- ▶ AP 3.2: Berichterstellung zu den Ergebnissen der Probennahmeringuntersuchung
- ▶ AP 3.3: Statistische Auswertung

Arbeitspaket 4: Ermittlung typischer Messunsicherheiten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung auf der Grundlage eines mathematisch-statistischen Herangehens auf der Basis der gewonnenen Ringversuchsergebnisse

- ▶ AP 4.1: Datengrundlage
- ▶ AP 4.2: Mathematisch-statistisches Herangehen
- ▶ AP 4.3: Projektabschlussbericht

3 Vorbereitung der Probennahmeringuntersuchung mit Standortauswahl

3.1 Standortauswahl

Für den Probennahmeringversuch waren sechs geeignete Standorte in Abstimmung mit den Bundesländern über den Ständigen Ausschuss „Altlasten“ (ALA) der LABO auszuwählen. Die Standorte sollten sich in folgenden Eigenschaften voneinander unterscheiden:

- ▶ Lage (möglichst in einem das Fachmodul Boden und Altlasten notifizierenden Bundesland, wo die Teilnahme der probenehmenden Untersuchungsstellen verpflichtend ist)
- ▶ Größe (zwischen 500 m² und 10.000 m²)
- ▶ Schadstoffgehalte (im Bereich der Prüfwerte für PAK / Benzo[a]pyren und Blei auf Kinderspielflächen und Wohngebieten)
- ▶ Bodenart (z. B. Ton, Lehm/Schluff, Sand feine bis grobe Körnung)
- ▶ Bodeneigenschaften (C-Gehalt, pH-Wert)

Insgesamt kam es zu 22 Kontakten für Ringversuchsstandorte. Das waren zum Teil nur Rückfragen, ohne, dass Standorte übermittelt wurden. Es wurden über 75 E-Mails zur Sache ausgetauscht, bis aus den folgenden Landkreisen, Städten und Gemeinden erste verwertbare Standortvorschläge kamen, für die hier noch einmal herzlich gedankt wird:

- ▶ Schwarzwald-Baar-Kreis
- ▶ Neustadt a. d. Aisch - Bad Windsheim
- ▶ Stadt Kempten
- ▶ Rosenheim
- ▶ Hansestadt Lübeck
- ▶ Rhein-Pfalz-Kreis / Stadt Ludwigshafen
- ▶ Sachsen/Freiberg
- ▶ Düsseldorf-Heerdt
- ▶ Berlin
- ▶ Brandenburg
- ▶ Niedersachsen Region Hannover / Celle
- ▶ "Niedersächsische Landesforsten Liegenschaftsmanagement" / Springe

Davon erwiesen sich nach zum Teil aufwändigen Recherchen viele Vorschläge als unbrauchbar. Einige wesentliche Gründe waren:

- ▶ Die Flächen befinden sich im Privatbesitz und es müssten die Eigentümer dem Ringversuch zustimmen, was diese nicht taten.
- ▶ Die Flächen befinden sich in Sanierung.
- ▶ Die Sanierung der Flächen läuft gerade.
- ▶ Die Sanierung der Flächen ist bereits abgeschlossen und man hätte den Ringversuch oder zumindest die Voruntersuchung gern als Erfolgskontrolle genutzt. Das würde aber sicher nicht mehr zu den gewünschten Schadstoffgehalten führen.
- ▶ Flächeneigentümer, die zugestimmt hatten, zogen ihre Zustimmung kurz vor der Voruntersuchung bzw. Erstbeprobung zurück.
- ▶ Flächen, die beprobt werden sollten, stellten sich bei der Probennahme als ungeeignet heraus. Das betraf z. B. eine Fläche in Lübeck, die aus hoch verdichtetem Kriegstrümmerschutt bestand und mit einfachen Mitteln (Handbohrer, Spaten) nicht beprobt werden konnten.

Im Rahmen der Vorauswahl wurden acht Standorte erfolgreich beprobt:

- ▶ Buch Rieselfelder
- ▶ Düsseldorf Heerd
- ▶ Versuchsfläche Hilbersdorf
- ▶ Pulvermühle Kempten
- ▶ Kleingartenanlage Lübeck
- ▶ Schießplatz Sauenpark Springe
- ▶ Celle Herrenwiese
- ▶ Kleingartenanlage Kempten

Es wurden gemäß BBodSchV (vom 12. Juli 1999) zwei Mischproben aus jeweils 25 Einzelproben entnommen (Anlage Probennahmeprotokolle). Die Teufenbereiche waren 0,0 bis 0,1 m und 0,1 bis 0,35 m unter Geländeoberkante. Die Proben wurden gemäß BBodSchV (vom 12. Juli 1999) mittels Doppelbestimmung aus der Kornfraktion < 2 mm unter Angabe der analytischen Messunsicherheit untersucht. Es wurden die Parameter Blei und Benzo[a]pyren bestimmt. Von den beprobten Standorten wurde eine Fotodokumentation erstellt.

Bei weiteren zwei Standorten wurden vor Ort die Probennahmen abgebrochen, da wie bereits beschrieben, die Eigentümer das plötzlich verboten hatten, oder der Standort wegen eines zu harten Untergrunds nicht beprobt werden konnte.

Mit dem Auftraggeber wurde abgestimmt, dass die Ringversuchsflächen auf 1000 m² zu begrenzen und eindeutig zu markieren sind, da die Teilflächen gemäß BBodSchV (vom 12. Juli 1999) auch diese Größe haben sollten.

BBodSchV vom 12. Juli 1999, Abschnitt 2.1.1 Wirkungspfad Boden – Mensch: „Ist aufgrund vorliegender Erkenntnisse davon auszugehen, dass die Schadstoffe in der beurteilungsrelevanten Bodenschicht annähernd gleichmäßig über eine Fläche verteilt sind, kann auf Flächen bis 10 000 m² für jeweils 1000 m², mindestens aber von 3 Teilflächen, eine Mischprobe entnommen werden. Die Mischprobe soll aus 15 bis 25 Einzelproben einer Beprobungstiefe gewonnen werden. Bei Flächen unter 500 m² sowie in Hausgärten oder sonstigen Gärten entsprechender Nutzung kann auf eine Teilung verzichtet werden. Für Flächen über 10 000 m² sollen mindestens jedoch 10 Teilflächen beprobt werden.“

Es gab auch keine Hinweise darauf, dass es auf diesen Flächen sogenannte Hotspots, also partiell hoch kontaminierte Bereiche gibt. Das hat sich auch nicht bei der Probennahme der Flächen visuell und bei der Bodenansprache bestätigt. Die 25 Bohrkern pro Fläche waren sich relativ ähnlich; es gab keine besonderen Auffälligkeiten in einzelnen Bohrkernen, wie extrem schwarze oder ölige Bereiche. Damit kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass die Bodenbelastungen mit Blei und/oder Benzo[a]pyren annähernd gleichmäßig über eine Fläche verteilt sind.

Bei den Flächen lagen folgende, z. T. mit Voruntersuchungen belegte Bodenbelastungen vor:

Buch Rieselfelder

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 vom 9. Juli 2021 liegen diese Gehalte in Prüfwertnähe. Die Fläche ist für den Ringversuch geeignet.

Düsseldorf Heerd

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 eine Unterschreitung der Prüfwerte für den Pfad Boden – Mensch auf Kinderspielflächen und Wohngebieten von Blei um ca. die Hälfte für Kinderspielflächen. Die Unterschreitung von B[a]P sind diesbezüglich nur knapp. Gemäß der aktuellen Novelle der BBodSchV vom 9. Juli 2021 liegen diese Blei-Gehalte über dem Prüfwert von Kinderspielflächen. Die Fläche ist für den Ringversuch geeignet.

Versuchsfläche Hilbersdorf

Es handelt sich um eine frische Mähwiese in einem historischen Bergbaug Gebiet, wo Erz noch händisch aus selbst gegrabenen Schächten und Stollen geschürft wurde. An den umliegenden Bodensenken sind die alten Schächte noch zu erahnen. Hier liegen geogene und durch den Bergbau bedingte Belastungen mit Schwermetallen, u. a. Blei vor. Die Voruntersuchung hat die hohen Blei-Belastungen bestätigt. Es wurden aber auch prüfwertrelevante B[a]P-Gehalte gefunden. Die Fläche ist auch sehr gut voruntersucht. Deshalb ist auch diese Fläche für den Ringversuch geeignet.

Pulvermühle Kempten

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 altlastenbehaftet. Die aktuellen Voruntersuchungen zum Ringversuch fanden in der die Pulvermühlenruine umgebenden Aue statt. Die im Oberboden sehr humose und im Untergrund kiesige Versuchsfläche weist erwartungsgemäß nur geringe Blei-Belastungen auf. Eine Probe mit einem „Ausreißerwert“ wurde nachgemessen und korrigiert. Es wurden aber trotz des hohen Alters der Kontaminationsursache noch B[a]P Gehalte nachgewiesen, die den aktuellen Prüfwert der BBodSchV (vom 12. Juli 1999) und den ggf. zukünftigen Prüfwert der Novelle der BBodSchV (vom 9. Juli 2021) von Kinderspielflächen überschreiten. Hier kann allerdings mit Ausreißerwerten seitens der Probennahme und der Analytik gerechnet werden, die möglicherweise die Fundamentalvariabilitätstheorie stützen. Deshalb wird diese Fläche auch für den Ringversuch empfohlen.

Kleingartenanlage Lübeck

Es handelt sich um Kleingartenparzellen, die teilweise rückgebaut waren. Es gab Prüfwertüberschreitungen von Blei und B[a]P im Bereich der Prüfwerte für den Pfad Boden – Mensch auf Kinderspielflächen und Wohngebieten. Bei der aktuellen Untersuchung wurde das bestätigt. Die Fläche ist für den Ringversuch geeignet.

Schießplatz Sauenpark Springe

Der Wurftaubenschießplatz wurde seit „Kaisers Zeiten“ bis ca. vor 20 Jahren betrieben. Danach erfolgte eine aufwändige Sanierung des ehemaligen Steinbruchs 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 haben diese Belastungen abgenommen, liegen aber genau im zu betrachtenden Konzentrationsbereich für Kinderspielflächen und Wohngebiete. Die Fläche ist für den Ringversuch geeignet.

Celle Herrenwiese

Vor der Nutzung der Wiese als „Hundewiese“ war das Gelände militärisch genutzt. Es wurden starke Belastungen mit B[a]P auf den umliegenden Grundstücken nachgewiesen. Die aktuellen Untersuchungen ergaben aber keine relevanten Gehalte. Die Fläche ist deshalb für den Ringversuch ungeeignet.

Kleingartenanlagen Kempten

Der Bereich der vorgesehenen Ringversuchsfläche befindet sich in einem ehemaligen weiteren Streubereich einer stillgelegten Wurftaubenschießanlage. Es handelt sich um eine Wiese. Diese Wiese ist umgeben von Kleingärten. Die Wiese galt bezüglich kleingärtnerischer Nutzung als nicht verpachtbar, weil hier bei Bodenuntersuchungen zum Teil extreme Gehalte an Blei und B[a]P nachgewiesen wurden. Die aktuelle Voruntersuchung zum Ringversuch bestätigt die früheren Befunde nicht. Die Gehalte an Blei und B[a]P liegen unterhalb des Prüfwertes für Kinderspielflächen. Die Fläche ist deshalb für den Ringversuch eher ungeeignet.

Auf Basis der Voruntersuchungen wurden die folgenden sechs Flächen als Ringversuchsflächen empfohlen und ausgewählt:

- ▶ Buch Rieselfelder
- ▶ Düsseldorf Heerd
- ▶ Versuchsfläche Hilbersdorf
- ▶ Pulvermühle Kempten
- ▶ Kleingartenanlage Lübeck
- ▶ Schießplatz Sauenpark Springe

Diese Flächen sind alle ausreichend groß (ca. 1000 m²) und entsprechende Belastungen mit Blei und / oder B[a]P liegen vor. Außerdem sind sie verkehrssicher zu erreichen und zu nutzen, so dass die Probennahmen und die damit verbundene Begutachtungen ordnungsgemäß ablaufen können.

3.2 Ringversuchsvorbereitung

Mit Beteiligung der Notifizierungsstellen der Bundesländer wurden die Ringversuchsteilnehmer ausgewählt oder zur Teilnahme verpflichtet. Über die DAkkS-Datenbank der akkreditierten Untersuchungsstellen für Probennahme im Umweltbereich wurden auch gezielt Ringversuchsteilnehmer angesprochen, die z. B. in der Nähe der Ringversuchsflächen ansässig sind.

Im Rahmen des Projektes war pro Standort die Teilnahme von sechs Probenehmern bzw. probenehmende Untersuchungsstellen vorgesehen. Den Teilnehmern wurde die Möglichkeit gegeben, ein Aliquot der Proben im eigenen Labor untersuchen zu lassen.

Für den Ringversuch wurde für jede Ringversuchsfläche eine Einladung mit spezifiziertem Probennahmeplan erstellt. Als Beispiel befindet sich in 4.1.1 eine Einladung für die „Ringuntersuchung zur Ermittlung der Probennahmeunsicherheit und Umgang mit der Messunsicherheit im Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ mit Probennahmeplan.

Aufgrund der geplanten Sanierung im April/Mai der Fläche in Düsseldorf musste die Probennahme bereits am 22.03.2021 durchgeführt werden.

4 Durchführung der Probennahmeringuntersuchung

4.1 Statistische Konzeption und Einrichtung der Probennahmestellen

Nachdem die Probennahmestandorte endgültig festgelegt waren, wurden die Teilnehmer koordiniert. Folgende sechs Standort wurden im Ringversuch beprobt:

- ▶ Buch Rieselfelder
- ▶ Düsseldorf Heerd
- ▶ Versuchsfläche Hilbersdorf
- ▶ Pulvermühle Kempten
- ▶ Kleingartenanlage Lübeck
- ▶ Schießplatz Sauenpark Springe

Zur statistischen Auswertung sind pro Fläche mindestens sechs Datensätze, d.h. Daten von sechs unterschiedlichen Teilnehmern / Probennehmern notwendig. Die Datensätze bestehen aus Analysenergebnissen und Ergebnissen der Begutachtung vor Ort.

Diese Daten wurden in einer eigens dafür entwickelten Dokumentation in Form von Nachweisblättern vor Ort bei der Begutachtung erhoben, welche in der Auswertungsphase in eine Datenbank überführt wurden. Zusätzlich kommen noch die Daten der Voruntersuchung des Veranstalters (Probennahmedaten und Analysenergebnisse) hinzu.

Um noch mehr Analysenergebnisse zu erhalten, als im Projekt geplant waren, wurden besonders Laboratorien gebeten, selbst von ihnen zusätzlich aliquotierte Proben zu analysieren.

Nach einer aufwändigen Auswahl und Koordination standen die Teilnehmer fest. Für die Standorte Kempten und Sauenpark Springe erfolgte die Probennahme sogar von mehr als sechs verschiedenen Ringversuchsteilnehmern. Für den Standort Pulvermühle Kempten stehen Daten von zehn Teilnehmern zur Verfügung, und für den Standort Sauenpark Springe von sieben Teilnehmern.

Nachfolgend ist jeweils das Datum der Beprobung aufgelistet. Die Terminabstimmung erfolgte in enger Zusammenarbeit mit den Flächeneigentümern.

An die Teilnehmer wurde eine Einladung mit Probennahmeplan nach DIN ISO 18400-101 (Grundzüge der Vorbereitung und Anwendung eines Probennahmeplans) versendet.

Düsseldorf-Heerd, Beprobung am 22.03.2021

Pulvermühle Kempten, Beprobung am 05.07.2021

Versuchsfläche Hilbersdorf, Beprobung am 06.07.2021

Buch Rieselfelder, Beprobung am 07.07.2021

Schießplatz Sauenpark Springe, Beprobung am 08.07.2021

Lübeck, Beprobung am 09.07.2021

4.1.1 Aufgabenstellung für die Teilnehmer (exemplarisch)

Erläuterung und Aufgabenstellung für die Teilnehmer der Ringuntersuchung zur Ermittlung der Probennahmeunsicherheit und Umgang mit der Messunsicherheit im Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung

1. Einführung

Für die Beurteilung von Bodenbelastungen sind Bodenuntersuchungsverfahren anzuwenden, um u. a. die Über- oder Unterschreitung von Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmewerten zu ermitteln. Die Ergebnisse der Bodenuntersuchungen gehen mit Messunsicherheiten einher, die sich aus den Teilbereichen der Probennahme, Probenvorbehandlung und der chemischen Analytik zur Bestimmung des Messwertes zusammensetzen. Für die Berücksichtigung der Probennahmeunsicherheit gibt es derzeit jedoch nur unzureichende statistisch abgesicherte Erkenntnisse und Methoden.

Die Kenntnis der Probennahmeunsicherheit ist zudem Voraussetzung für die Beurteilung der Kompetenz bei der Probennahme und damit wichtige Voraussetzung für die Notifizierung von Sachverständigen und Untersuchungsstellen in Zusammenhang mit dem Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz - BBodSchG). In § 18 werden dort Anforderungen an Sachverständige und Untersuchungsstellen vorgegeben, wonach diese die für die Aufgaben erforderliche Sachkunde und Zuverlässigkeit besitzen müssen sowie über die erforderliche gerätetechnische Ausstattung verfügen sollen. Darüber hinaus werden die Länder ermächtigt, weitere Einzelheiten der Anforderungen an Sachverständige und Untersuchungsstellen zu regeln.

Die Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) hat mit dem Fachmodul Boden und Altlasten (Stand: 16. August 2012) den Ablauf für ein Verfahren zur Notifizierung und zum Kompetenznachweis von Untersuchungsstellen im bodenschutzrechtlich geregelten Umweltbereich entwickelt und veröffentlicht. Darin wird u.a. gefordert, dass die Untersuchungsstelle ein ihrem Aufgabenumfang angemessenes Qualitätsmanagementsystem nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08 zu betreiben hat. Dazu gehören gemäß der DIN-Norm im Punkt 5.9 „Sicherung der Qualität von Prüf- und Kalibrierergebnissen“ geforderte Teilnahmen an Programmen von Vergleichen zwischen Laboratorien oder von Eignungsprüfungen (sog. Ringuntersuchungen). Mit der aktualisierten DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 ist die Ermittlung der Messunsicherheit (Kapitel 7.6) als zusätzliche Anforderung hinzugekommen. In der Praxis erweist sich die Umsetzung dieser Anforderung für den Bereich Probennahme noch als sehr schwierig. Bei Versuchen, ob solche Vergleichstests überhaupt machbar sind, wurden auch Abschätzungen auf Probennahmeunsicherheiten durchgeführt. Diese konnten aber nicht statistisch gesichert ausgewertet werden, da die Tests nicht auf die Ermittlung der Probennahmeunsicherheit ausgerichtet waren und Fehler auftraten, die einer statistischen Auswertung entgegenstanden.

2. Zielstellung

Durch diese Vergleichsprobennahmen von Oberböden wird die Unsicherheit der Probennahme an konkreten Standorten ermittelt. Es sollen möglichst viele Einflussfaktoren auf die Probennahmeunsicherheit im praktischen Vergleichstest ermittelt werden. Dazu gehören neben der Durchführung der Probennahme selbst, die Nutzung der untersuchten Bodenflächen, die Flächengröße, die Bodenverhältnisse (Bodenarten, Heterogenität) und die Belastungssituation.

Die Ergebnisse werden statistisch ausgewertet und dienen zusätzlich der Validierung der Untersuchungsergebnisse des Vorhabens „Umgang mit der Messunsicherheit bei der

Überschreitung von Prüf- und Maßnahmewerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ (FKZ 3715 74 299 0, UBA Texte 84/2020).

Auf der Grundlage der durchgeführten Ringuntersuchung werden typische Messunsicherheiten für die Probennahme von Oberböden für den Vollzug der BBodSchV vom 12. Juli 1999 ermittelt.

3. Durchführung und Begutachtung der Probennahme

Zum vereinbarten Zeitpunkt erscheinen die Teilnehmer, werden eingewiesen und führen die Probennahme durch. Die Probennahme erfolgt nach den Anforderungen der zum Zeitpunkt der Untersuchung gültigen Vorgaben gemäß der BBodSchV vom 12. Juli 1999, Abschnitt 2.1.1 Wirkungspfad Boden – Mensch. Weiterhin sind die Empfehlungen des Fachbeirates Bodenuntersuchungen (FBU) zu beachten. Es müssen dem Fachbegutachter zwei Bodenmischproben, bestehend aus jeweils 25 Einzelproben aus 0,0 m – 0,1 m und 0,1 m – 0,35 m Tiefe einschließlich der firmeneigenen Probennahmeprotokolle vor Ort übergeben werden. Die Teilnehmer können Aliquote der gewonnenen Proben auch selbst auf eigene Kosten untersuchen lassen. Das Probennahmeprotokoll ist dem Fachbegutachter vor Ort im Original zu übergeben. Die Probennahme wird durch einen Fachbegutachter nach den Grundsätzen des Fachmoduls Boden und Altlasten (Stand: 16. August 2012) begutachtet. Ein „Nachweisblatt Vor-Ort“ und ggf. Abweichungsberichte werden durch den Fachbegutachter geführt und den Teilnehmern mit dem Teilnahmezertifikat zeitnah übersandt.

4. Untersuchung der Bodenproben

Die Bodenproben werden vom Fachbegutachter einem nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 akkreditierten Labor zu Untersuchung übergeben. Für die Probenvorbehandlung ist die Verfahrensweise nach DIN 19747:2009-07 erforderlich. Bei organischen Parametern ist darauf zu achten, dass die Untersuchung spätestens 48 h nach der Probennahme erfolgen muss.

Die Untersuchungsergebnisse sind auch mit den Untersuchungsergebnissen der Teilnehmer, die ggf. ihre Proben selbst untersucht haben, auszuwerten.

Mit dem Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben können sich die Teilnehmer über ihre Untersuchungsergebnisse informieren. Dazu können Sie die bei der Probennahme vor Ort vergebene Teilnehmernummer verwenden, da die Teilnehmer dadurch anonymisiert werden.

5. Aufgabenstellung / Probennahmeplan

Aufgabe	Beschreibung
Standort	Kohlenstraße, 09627 Bobritzsch-Hilbersdorf (Versuchsfläche Hilbersdorf: dreieckige Grünfläche am "Damm") UTM-Koordinaten (WGS84) 33U 387869.144 5639793.855 Grad Minuten (WGS84) N 50° 53' 56.058 E 13° 24' 19.5228 Dezimalgrad (WGS84) N 50.898905 E 13.405423
Termin / Treffzeitpunkt am Standort	06.07.2021 10:00 Uhr
Untersuchungsbereich	Siehe Lageplan und Einweisung durch den Fachbegutachter
Arbeitsschutz	Der Standort ist geogen bedingt oberhalb der Prüfwerte für Park- u. Freizeitanlagen der BBodSchV mit Blei belastet. Es sind, wenn der Boden nicht mit bloßen Händen angefasst wird keine besonderen Anforderungen an den Arbeitsschutz in kontaminierten Bereichen zu beachten.
Größe des Untersuchungsbereichs	ca. 1000 m ²
Besondere Hinweise zu den Bodenverhältnissen	Schwach sandiger Schluff mit wenig Grusen
Anzahl der Mischproben	2 (sind dem Fachbegutachter nach der Probennahme zu übergeben)
Anzahl der Einzelproben pro Mischprobe	25
Volumen einer Mischprobe	0,5 l
Probengefäß	0,5 l Schraubdeckel-Braunglas
Abfüllung der Mischprobe in das Probengefäß	Randvoll, gestopft
Probennahmeintervall für die Mischproben	0,0 bis 0,1 m und 0,1 m bis 0,35 m unter Geländeoberkante
Probennahmegeräte	Gemäß BBodSchV und Fachmodul Boden für die Beprobung von Flächen (Die Probennahmegeräte und der Durchmesser des Handbohrers sind im Probennahmeprotokoll ausdrücklich zu vermerken.)
Beschriftung der Probennahmegefäße	Erfolgt durch den Fachbegutachter
Probennahmeprotokolle	Pro Mischprobe ist ein Probennahmeprotokoll, welches auch im Unternehmen für die Bodenprobennahme genutzt wird, dem Fachbegutachter vor Ort zu übergeben. Das Beprobungsmuster ist auf dem Probennahmeprotokoll zu skizzieren.
Ende der Probennahme	Die Probenehmer müssen sich mit der Übergabe der beiden Mischproben und der Probennahmeprotokolle beim Fachbegutachter

Aufgabe	Beschreibung
	abmelden. Der Fachbegutachter wird mit einer kurzen Zusammenfassung seiner Feststellungen und mit Hinweisen die Probennahme beenden und sich bei den Teilnehmern bedanken.

Abbildung 1: Lageplan



Quellen: Bild oben: <https://www.koordinaten-umrechner.de>
Bild unten: Google Earth Pro

4.2 Durchführung der Begutachtung der Probennahme

Die Durchführung der Begutachtung vor Ort erfolgte durch Begutachter des Begutachterpools der Bundesländer nach den Anforderungen des Fachmodul Boden und Altlasten (Stand: 16. August 2012). Leitender Begutachter und Fachbegutachter war Dr. Frank Küchler. Zur Sicherung des Vier-Augen-Prinzips wurde eine weitere Fachbegutachterin gleicher Qualifikation, Frau Carmen Jaggi, eingesetzt.

Vor Beginn der eigentlichen Probennahme wurde die Fläche mittels der bei der Vorbeprobung eingemessenen Passpunkte ausgepflockt und so eindeutig für die Teilnehmer markiert.

Nach dem Eintreffen der Teilnehmer wurden diese eingewiesen und die Probennahme wurde von ihnen begonnen. Dabei erfolgte die individuelle Begutachtung der Ringversuchsteilnehmer. Die Dokumentation der Probennahmebegutachtung erfolgte teilnehmerweise auf Nachweisblättern, die vom Inhalt her die Anforderungen an die Fachbegutachtung für die Notifizierung / Akkreditierung erfüllen und inhaltlich sowie durch ein Punktesystem diese übertreffen (Anhang 1). Weiterhin wurden damit die Abweichungen dokumentiert, die vor Ort festgestellt wurden.

Nachdem die Probenehmer die Probennahme beendet hatten, wurden von den Begutachtern die Proben entgegengenommen (zwei Bodenmischproben als Doppelbeprobung gemäß der gültigen BBodSchV (vom 12. Juli 1999) aus Beprobungstiefen 0-10 cm und 10-35 cm). Die Proben wurden sofort in elektrischen Kühlboxen kühl gelagert (5°C +/- 2 °C). Am Nachmittag/Abend wurden die Proben zum vereinbarten Termin von einem Kurier des Labors abgeholt.

Es gab auch Teilnehmer, die Aliquote der gewonnenen Proben in ihr eigenes Labor mitnahmen, um diese selbst zu untersuchen.

4.3 Untersuchung der Bodenproben

Die Proben wurden von der Eurofins Umwelt West GmbH (Wesseling) analysiert. Alle chemischen Parameter sind nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018 DAkkS D-PL-14078-01-00 akkreditiert.

Spätestens 48 h nach der Probennahme wurden die Untersuchungen der Proben begonnen (Schwerpunkt Organik).

Es wurde mit dem Labor vereinbart, dass die Untersuchung der Proben (zumindest standortweise) unter Wiederholbedingungen erfolgt, um mögliche Quellen von laborwechselbedingten Messunsicherheiten auszuschließen.

Gemäß der geltenden BBodSchV vom 12. Juli 1999 wurden bei den Proben prozentual die Kornfraktionen klein und größer 2 mm angegeben. Außerdem wurden parameterweise die Bestimmungsgrenze und die Messunsicherheit angegeben. Jede Probe wurde, incl. Probenvorbereitung, doppelt bestimmt.

Zudem wurden die vom Labor eingesetzten Volumina / Massen für die Probenvorbereitung durch den Auftragnehmer abgefragt und dokumentiert.

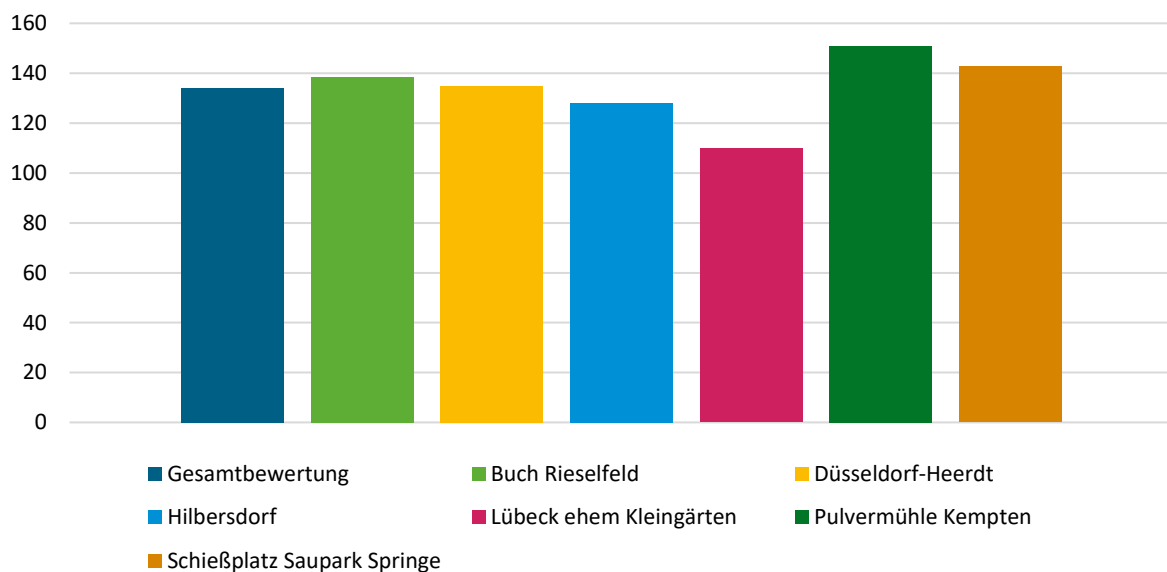
4.4 Dokumentation der Probennahmeringuntersuchung

Die im Rahmen der Voruntersuchungen ausgefüllten Probennahmeprotokolle wurden dem Auftraggeber übermittelt. An jedem Standort wurde für jeden Teilnehmer fortlaufend ein „Nachweisblatt Bodenprobennahme“ geführt. Die Daten und Bewertungen sind in der Spalte „Auswertung (Durchschnitt / Stück)“ zusammengefasst. Es wurde aus den erreichten Punkten

der Teilnehmer in dieser Spalte der Durchschnitt ermittelt. Dann wurden die insgesamt erreichten Punkte der einzelnen Teilnehmer spaltenweise summiert. In der Spalte Auswertung (Durchschnitt / Stück) wird davon Standort-übergreifend der Durchschnitt dargestellt. Teilnehmerweise wurden außerdem die kritischen (ergebnisrelevante) und nichtkritischen (ergebnisunrelevante) Abweichungen in der Spalte „Auswertung (Durchschnitt / Stück)“ summiert. Ausgewählte Bilder der Fotodokumentation wurden dem Auftraggeber übermittelt.

Die Ergebnisse der standortbezogenen Auswertung der Probennahme wurden dem Auftraggeber übermittelt. Diese Ergebnisse können z. B. Indizien für standortprägende Probleme bei der Probennahme an den Standorten sein. Sie können in der späteren Auswertung möglicherweise Rückschlüsse auf standorttypische Einflüsse auf die Ergebnisunsicherheit ermöglichen. Diese standörtlichen Einflüsse müssen sowohl bei der Kontaminationstheorie, bei der Probennahmeplanung, als auch bei der Bewertung der Untersuchungsergebnisse beachtet werden. Man kann diese Effekte in Abbildung 2 erkennen, muss aber detailliert die Ursachen ermitteln. Theoretisch leicht zu beprobende Flächen, wie die Kleingärten Lübeck und die Wiese Hilbersdorf, ergaben die niedrigsten Punktzahlen. Die höchsten Punktzahlen ergeben der Auenwald der Pulvermühle Kempten und die Probennahmefläche vom Schießplatz Springe, die ein relativ bewegtes Relief hatte. Beide Standorte waren mit einem relativ hohen Aufwand zu beproben.

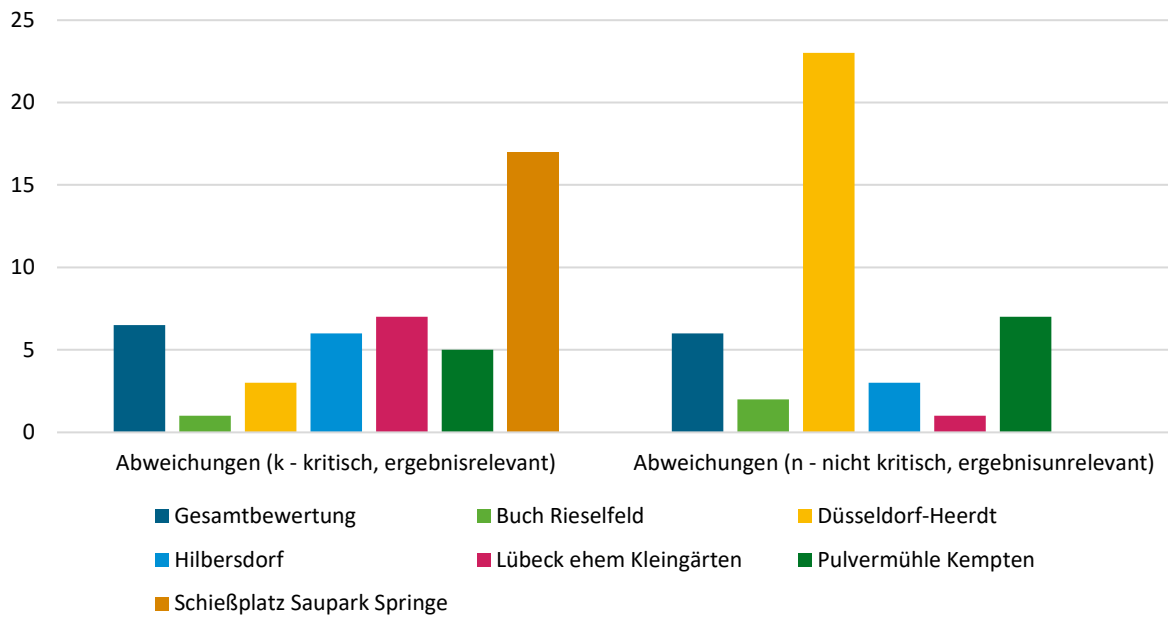
Abbildung 2: Summe der standortweise erreichten durchschnittlichen Punktebewertung



Quelle: eigene Darstellung, Umwelt Projekt Consult.

Die meisten kritischen, also ergebnisrelevanten Abweichungen wurden bei den Probenehmerteams auf dem Schießplatz Saupark Springe und den Kleingärten Lübeck festgestellt (Abbildung 3). Die meisten nicht kritischen Abweichungen, die nicht unmittelbar ergebnisrelevant sind, wurden auf der teilsanierten Industriefläche Düsseldorf-Heerdt beobachtet.

Abbildung 3: Anzahl der standortweise ermittelten kritischen und nichtkritischen Abweichungen mit Mittelwert der Standorte (Gesamtbewertung)



Quelle: eigene Darstellung, Umwelt Projekt Consult.

5 Mathematisch-statistische Auswertung

Die Daten der Probennahmeringuntersuchung wurden Parameter- und Standort-spezifisch als auch Standort-übergreifend mathematisch-statistisch ausgewertet.

Je Standort wurde von mindestens sechs Probenehmern jeweils eine Mischprobe für die Entnahmetiefe 0 – 10 cm, sowie eine weitere Mischprobe für die Entnahmetiefe 10 – 35 cm entnommen. Im Labor erfolgte anschließend eine Zweifachbestimmung der Parameter Blei und B[a]P, d.h. jede Mischprobe wurde zweimal unabhängig voneinander untersucht. Dabei erfolgte die Analyse im selben Labor unter Wiederholbedingungen (gleicher Bearbeiter, gleiche Reagenzien / Chargen, gleiches Equipment, kurzer Zeitraum).

In Abbildung 4 sind exemplarisch die Ergebnisse für den Parameter Blei, Standort Buch in Form einer Einzeldarstellung gezeigt. Auf der linken Seite sind die Ergebnisse für die Tiefe 0 – 10 cm (blau) und auf der rechten Seite für die Tiefe 10 – 35 cm (orange) zu sehen. Die Einzelergebnisse sind als Rauten dargestellt. Je Probenehmer sind aufgrund der Doppelbestimmung zwei Ergebnisse vorhanden, deren Streuung durch die Balken dargestellt ist. Zusätzlich war es den Teilnehmern gestattet, einen Teil der Mischprobe zu behalten und im eigenen Labor zu untersuchen. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4 als graue Rauten/Balken dargestellt. Die mittleren Bleigehalte für die zwei Tiefenklassen sind als horizontale Linien über den gesamten Bildbereich eingezeichnet.

Die Streuung der Ergebnisse der Doppelbestimmung kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Im Rahmen dieser Auswertung wurden die drei nachfolgend beschriebenen Unsicherheitsquellen in Betracht gezogen und bei der Auswertung berücksichtigt:

- ▶ Zufällige Streuung von Messergebnissen unter Wiederholbedingungen,
- ▶ Fundamentalvariabilität:
Selbst bei perfekter Durchmischung der Laborprobe hängt es vom Zufall ab, ob bzw. wie viele Schadstoff-belastete Partikel in einer daraus entnommenen Teilprobe enthalten sind. Nun hängt es von der Anzahl der Schadstoffpartikel und dem Gehalt von Partikel zu Partikel ab, wie groß die Abweichungen des Schadstoffgehaltes zwischen den Teilproben einer Laborprobe ausfallen. Im Rahmen dieser Auswertung werden zwei Situationen unterschieden:
 - Fundamentalvariabilität aufgrund signifikanter Einzelpartikel:
Diese kommt zum Tragen, wenn es wenige höher belastete Schadstoffpartikel in der Laborprobe gibt. Fundamentalvariabilität aufgrund signifikanter Einzelpartikel zeigt sich insbesondere darin, dass es scheinbare Ausreißer gibt, d. h. einzelne Werte stark nach oben abweichen. Dies führt dazu, dass eine Normalverteilung der Messwerte nicht länger angenommen werden kann.
 - Fundamentalvariabilität ohne signifikante Einzelpartikel:
Gibt es viele Schadstoff-belastete Partikel in einer Laborprobe mit unterschiedlichem Schadstoffanteil, so wird der Gehalt von Teilprobe zu Teilprobe zwar schwanken, jedoch werden keine offensichtlichen Ausreißer auftreten.

Zur Verdeutlichung des Fundamenteffektes durch signifikante Einzelpartikel soll nochmals Abbildung 4 (links, Entnahmetiefe 0 – 0,1 m) betrachtet werden. Für Probenehmer 4 liegen die beiden Messwerte der Doppelbestimmung auffällig weit auseinander. Für die anderen Probenehmer hingegen ist eine sehr geringe Abweichung festzustellen. Die Abweichung für

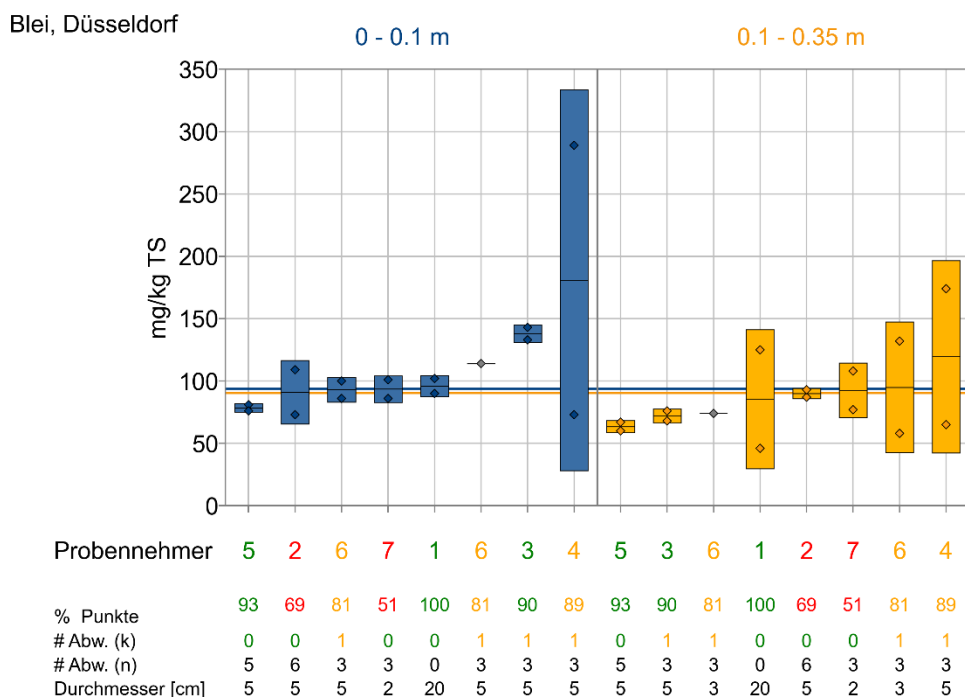
Probenehmer 4 deutet darauf hin, dass im spezifischen Fall Fundamentaleffekte auftreten können. Betrachtet man hingegen die Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m (Abbildung 4, rechts) so fällt auf, dass die Spanne der Doppelbestimmung für Probenehmer 1, 4 und 6 deutlich größer ausfallen als für die Probenehmer 2, 3, 5 und 7. Dies deutet auf Fundamentaleffekte ohne signifikante Einzelpartikel hin.

Ergänzend sei an dieser Stelle angemerkt, dass auch andere Ursachen für eine erhöhte Streuung der Doppelbestimmung in Frage kommen. So kann auch beispielsweise eine nicht vollständige Vermischung und Homogenisierung der Laborprobe zu einer erhöhten Streuung führen.

Die Streuung der Ergebnisse zwischen Probenehmern kann im Wesentlichen auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

- Zufällige und systematische Abweichungen, die sich aus der Probengewinnung bzw. -entnahme, Probenkonservierung, -transport und -lagerung ergeben.
Nachfolgend bezeichnet als Unsicherheit der Probenentnahme
- Räumlich heterogene Verteilung der Schadstoffe im zu beprobenden Bodenvolumen.

Abbildung 4: Einzeldarstellung für den Parameter Blei am Standort Düsseldorf



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Im Zuge der mathematisch-statistischen Auswertung der Probennahmeringuntersuchung wurde ein neuer Berechnungsansatz entwickelt, um Probenehmer- und Fundamentaleffekte mittels REML zu schätzen. Klassische statistische Verfahren, wie z.B. in ISO 5725-2 beschrieben, können nicht angewendet werden, weil diese eine Normalverteilung der Messwerte voraussetzen. Die besondere Herausforderung bestand somit darin, ein geeignetes Modell und ein geeignetes Berechnungsverfahren zu entwickeln, welches angewendet werden kann, wenn die Messdaten nicht einer Normalverteilung folgen. Dies ist insbesondere der Fall, wenn Fundamentaleffekte durch signifikante Einzelpartikel auftreten.

Das entwickelte Modell kombiniert eine Normalverteilung für Probenehmereffekte und eine kontaminierte Normalverteilung für die Messabweichungen unter Wiederholbedingungen. Im entwickelten Berechnungsansatz ist aufgrund des Designs der Probennahmeringuntersuchung nur eine kombinierte Schätzung der Unsicherheit der Probenentnahme und der Unsicherheit durch räumlich heterogene Verteilung der Schadstoffe in der Fläche möglich. Im ursprünglichen Projektansatz waren Untersuchungen der räumlichen Verteilung der Schadstoffe vorgeschlagen worden. Es wurde dieser Teil aufgrund seines erheblichen Aufwandes zunächst nicht weiterverfolgt. In der orientierenden Untersuchung gemäß BBodSchV vom 12. Juli 1999 werden für den Pfad Boden – Mensch die im Projekt praktizierten Mischproben herangezogen. Die Untersuchung von Schadstoffverteilungen kann im Weiteren bei der Detailuntersuchung eine Rolle spielen, die nicht Gegenstand dieses Projektes war.

Die Wiederholstandardabweichung der Analysenmethode wurden auf Basis der Erkenntnisse aus dem UBA-Vorhaben 126871 geschätzt („Weiterentwicklung und Aktualisierung der Methodik zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf der Grundlage der durchgeführten Ringuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“, (UBA Texte 56/2021)). Dabei sei angemerkt, dass im Rahmen der berücksichtigten Ringversuche überwiegend fein vermahltes Bodenmaterial durch die Labore untersucht wurde. Somit werden zufällige Abweichungen bedingt durch z.B. Verjüngungs- und Vermahlungseffekte nicht berücksichtigt. In der Routine kann demzufolge die laborspezifische Wiederholstandardabweichung größer ausfallen als es die Ringversuchsdaten vermuten lassen.

Auch die Laborstandardabweichung der Analysenmethode, welche bei der Berechnung der Standardabweichung des Gesamtverfahrens, d.h. von der Probennahme bis hin zur Analytik, Berücksichtigung findet, wurde auf Basis der Erkenntnisse aus dem UBA-Vorhaben 126871 (UBA Texte 56/2021) geschätzt.

Übersteigt die beobachtete Messabweichung unter Wiederholbedingungen die Wiederholstandardabweichung auf Basis der Ergebnisse von Ringversuchen (UBA-Vorhaben 126871 (UBA Texte 56/2021)), so wird die Überdispersion als Heterogenität der Laborprobe und Fundamentaleffekt aufgrund signifikanter Einzelpartikel quantifiziert.

In erster Linie sollte die Laborprobenheterogenitäts-Standardabweichung den Fundamentaleffekt ohne signifikante Einzelpartikel widerspiegeln, also die Streuung, die dadurch bedingt wird, dass der Schadstoffgehalt von Partikel zu Partikel variieren kann, ohne dass signifikante Einzelpartikel vorhanden sind. Selbst bei perfekter Durchmischung der Laborprobe ergeben sich Abweichungen im Schadstoffgehalt von wiederholt entnommenen Teilproben. Jedoch gibt es auch andere Unsicherheitsquellen, die einen Beitrag zur Laborprobenheterogenitäts-Standardabweichung leisten. So kann eine unzureichende Durchmischung und Homogenisierung der Laborprobe ebenfalls zu einer erhöhten Streuung der Doppelbestimmung führen. Weiterhin ist es möglich, dass die laborspezifische Wiederholstandardabweichung größer ausfällt als die mittlere Wiederholstandardabweichung aus Ringversuchen (UBA-Vorhaben 126871 (UBA Texte 56/2021)). Diese über die Streuung aus

Ringversuchsdaten hinaus gehende Wiederholstreuung wird dann ein Teil der Laborprobenheterogenitäts-Standardabweichung.

Zusammenfassend wurden somit die folgenden Unsicherheitskomponenten als absolute und relative Standardabweichung 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 (bedingt durch signifikante Einzelpartikel) (Fundamentaleffekt-Standardabweichung)
- ▶ Unsicherheit des Analysenverfahrens unter Wiederholbedingungen (Wiederhol-Standardabweichung)
- ▶ Unsicherheit des Analysenverfahrens bedingt durch systematische Abweichungen zwischen Laboren (Labor-Bias)

Nachfolgend sind je Standort die Ergebnisse für Blei und Benzo[a]pyren dargestellt, zusammen mit einer Aus- und Bewertung unter Einbeziehung von Standort- und Bodeneigenschaften.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Standortgenese und der starken Abhängigkeit der Unsicherheitskomponenten Probenehmer, Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vom Standort, d.h. vom Einzelfall, ist eine Standort-übergreifende und damit pauschale Modellierung dieser Unsicherheitskomponenten problematisch.

Für die Teilnehmer der Probennahmeringuntersuchung wurden Zertifikate für die erfolgreiche Teilnahme vorbereitet und bereits 2021 versendet.

Nach Veröffentlichung des Abschlussberichtes erhalten alle Teilnehmer Ihren Laborcode, um eine Zuordnung von Ergebnissen zu gewährleisten.

5.1 Standort-spezifische Auswertung

Für die Parameter Blei und Benzo[a]pyren sind die Ergebnisse in Form von Einzeldarstellungen wie zuvor gezeigt dargestellt (siehe z.B. Abbildung 5).

Die Probenehmer sind in der Abbildung über Nummern von 1 bis 10 codiert und nach dem Ampelprinzip farblich hervorgehoben. Die Farbe richtet sich dabei nach der Punktebewertung, die im Rahmen der Begutachtung erfolgte:

- ▶ Grün: $\geq 90\%$
- ▶ Gelb: ≥ 70 und $< 90\%$
- ▶ Rot: $< 70\%$.

Zudem ist die Anzahl kritischer und unkritischer Abweichungen ergänzt, wobei folgende Farbgebung gewählt wurde:

- ▶ Grün: keine kritischen Abweichungen
- ▶ Gelb: 1 oder 2 kritische Abweichungen
- ▶ Rot: ≥ 3 kritische Abweichungen

Zuletzt ist in der Einzeldarstellung in der letzten Zeile der Durchmesser (cm) des Probennahmegerätes ergänzt.

Zusätzlich sind in tabellarischer Form Standort- und Tiefen-spezifisch der mittlere Bleigehalt und die geschätzten Unsicherheitskomponenten sowohl absolut als auch relativ angegeben (siehe z.B. Tabelle 1). Dies umfasst auch die Standardabweichung des Gesamtverfahrens.

Der Blei- bzw. PaP-Gehalt ist einerseits als arithmetischer Mittelwert über alle Einzelwerte (bezeichnet als Gehalt mit Fundamentanteil) gegeben, und andererseits ohne Berücksichtigung von Fundamenteffekten (bezeichnet als Gehalt ohne Fundamentanteil) (Tabelle 1).

Gegebenenfalls vorhandene Fundamenteffekte aufgrund signifikanter Einzelpartikel sind ebenso in tabellarischer Form zusammengefasst (siehe z.B. Tabelle 2). Sofern für einen Standort ein signifikanter Fundamenteffekt festgestellt wurde, so ist die mittlere Anzahl an Einzelpartikeln je Einwaage, die mittlere Kontamination je Einzelpartikel (mg) und der Anteil des Gehaltes, der auf Einzelpartikel entfällt, in der Tabelle angegeben. Dieser Kalkulation liegt die Annahme zu Grunde, dass ein Schadstoffpartikel aus 10% Schadstoff besteht. Je nach Eintragssituation können jedoch auch andere Annahmen getroffen werden.

Nachfolgend werden je Standort die Ergebnisse beschrieben und diskutiert. Ergänzend sei an dieser Stelle auf die Prüfwerte der aktuell noch gültigen BBodSchV (vom 12. Juli 1999) und der am 1. August 2023 in Kraft tretenden BBodSchV (vom 9. Juli 2021) von Blei für Kinderspielflächen von 200 mg/kg TS und für Wohngebiete von 400 mg/kg TS verwiesen.

Für Benzo[a]pyren liegen die Prüfwerte der am 1. August 2023 in Kraft tretenden BBodSchV (vom 9. Juli 2021) für Kinderspielflächen bei 0,5 mg/kg TS und für Wohngebiete bei 1 mg/kg TS. Gemäß der aktuell noch gültigen BBodSchV (vom 12. Juli 1999) liegen die Prüfwerte für Kinderspielflächen bei 2 mg/kg TS und für Wohngebiete bei 4 mg/kg TS.

Zudem sei darauf hingewiesen, dass für Benzo[a]pyren eine mathematisch-statistische Auswertung nur für vier von sechs Standorten möglich war. Für die Mischproben der Standorte Hilbersdorf und Kempten lag der B[a]P-Gehalt überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze.

5.1.1 Buch

Ergebnisse für Blei

Der mittlere Bleigehalt liegt am Standort Buch (Abbildung 5, Tabelle 1) bei 289 bzw. 199 mg/kg TS (0-10 cm und 10-35 cm Entnahmetiefe) und somit im Bereich der Prüfwerte für die sensible Nutzung (Kinderspielflächen und Wohngebiete).

Die Probenehmer-Stdabw. (Tabelle 1) liegt für die Tiefe 0-10 cm bei 0% und für die Tiefe 10-35 cm bei 10%. Der Wert von 0% für die Probenehmer-Stdabw. ergibt sich dadurch, dass die Laborprobenheterogenitäts- und Wiederhol-Stdabw. verhältnismäßig groß ausfallen, und damit etwaige Probenehmereffekte überdeckt werden.

Es sind keine Fundamentaleffekte aufgrund signifikanter Einzelpartikel zu verzeichnen (Tabelle 1, Stdabw. durch Fundamentaleffekt; Tabelle 2), d.h. es gibt keine erhebliche Abweichung der Doppelbestimmung, die wie ein Ausreißer wirkt. Das steht im Einklang mit der Entstehung der Bodenbelastung in einem Rieselfeld, wo sich durch flächige Versickerung von Abwässern die Schadstoffe im Boden gleichmäßig anreicherten.

Die Streuung der Doppelbestimmung überschreitet die zu erwartende Wiederhol-Stdabw. aus Ringversuchen (4%), und es ergibt sich für beide Tiefen eine Stdabw. von 9% aufgrund der Heterogenität der Laborprobe.

Die Standardabweichung des Gesamtverfahrens, d.h. von der Probennahme bis zur Analyse ergibt sich zu 11% (0-10 cm) und 15% (10-35 cm) und fällt damit sehr gering aus.

Ergebnisse für Benzo[a]pyren

Der mittlere B[a]P-Gehalt liegt am Standort Buch (Abbildung 5, Tabelle 1) bei 0,42 bzw. 0,30 mg/kg TS (0-10 cm und 10-35 cm Entnahmetiefe) und somit unterhalb der Prüfwerte für eine sensible Nutzung. Einzelne Ergebnisse überschreiten aber den Prüfwert von 0,5 mg/kg TS für Kinderspielflächen gemäß der am 1. August 2023 in Kraft tretenden BBodSchV (vom 9. Juli 2021). Bei zwei Probennahmeteams liegt der Mittelwert der Doppelbestimmung aus 0-10 cm auch über dem Prüfwert von 0,5 mg/kg TS für Kinderspielflächen, was im Vollzug in mindestens zwei Fällen zu anderen Entscheidungen führen kann. Zukünftig sind in der BBodSchV (vom 9. Juli 2021) auch keine Doppelbestimmungen mehr vorgeschrieben, was bei drei Ergebnissen der Probenehmer sowohl zur Überschreitung, aber auch zur Unterschreitung des Prüfwertes für Kinderspielflächen führen kann. Bei Teilnehmer 6 fällt auf, dass das im eigenen Labor ermittelte Ergebnis unterhalb des Bereichs der Doppelbestimmung des Labors des Veranstalters liegt. Bei den Teilnehmern 7 und 4, die ebenfalls eigene Laboranalysen durchgeführt haben, war das nicht in diesem Maße der Fall.

Hinsichtlich der Probenehmer-Stdabw. ist für die Tiefe 0-10 cm kein Probenehmereffekt vorhanden, wohingegen für die Tiefe 10-35 cm eine Stdabw. von 26% festzustellen ist.

Es sind keine Fundamentaleffekte aufgrund signifikanter Einzelpartikel zu verzeichnen (Tabelle 1, Tabelle 2). Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen für den Parameter Blei für diesen Standort.

Die Streuung der Doppelbestimmung überschreitet die zu erwartende Wiederhol-Stdabw. aus Ringversuchen (12% bzw. 9%), und es ergibt sich für die Tiefe 0-10 cm eine Stdabw. durch Laborprobenheterogenität von 29%. Für die Tiefe 10-35 cm hingegen kann ein solcher Effekt nicht beobachtet werden. Betrachtet man Probenehmereffekte und Heterogenität der Laborprobe zusammen, so fällt die Unsicherheit in etwa gleich aus.

Die Standardabweichung des Gesamtverfahrens ergibt sich zu 38% (0-10 cm) und 36% (10-35 cm) und fällt damit etwas höher aus.

Zusammenfassung

Für den Standort Buch ist weder für Blei noch für B[a]P ein Fundamentaleffekt zu verzeichnen. Aufgrund der deutlichen Streuung der Doppelbestimmungen sind etwaige Probenehmereffekte für die Entnahmetiefe 0 – 0,1 m nicht signifikant. Betrachtet man die Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m so sind deutliche Probenehmereffekte mit 10% und 26% zu verzeichnen. Zudem ist auffällig, dass die Streuung der Doppelbestimmung für die Tiefe 0,1 – 0,35 m deutlich geringer ausfällt als für die Tiefe 0 – 0,1 m.

Im vorliegenden Fall ist die Schätzung des Beitrags des Fundamentalfehlers mit einer hohen Unsicherheit verbunden. Mit einem alternativen Schätzverfahren ergab sich für den Anteil des Gehaltes, der auf Einzelpartikel entfällt, ca. 3%. Die Abgrenzung zwischen dem Beitrag von Einzelpartikeln und der Laborprobenheterogenitäts-Stdabw. ist in solchen Grenzfällen nicht immer eindeutig. Für die Ermittlung der Gesamtunsicherheit spielt diese Abgrenzung aber keine Rolle.

Die Bodenverhältnisse innerhalb eines Rieselfeldbeckens sind auf die Fläche bezogen relativ gleichbleibend. Das belegt auch das Ausbleiben von deutlichen Fundamentaleffekten. Die Streuung der Doppelbestimmungen, die besonders im Probennahmebereich von 0 – 0,1 m deutlich ist, resultiert aus mikroskopisch ungleichmäßigen Bioakkumulationseffekten am hier noch vorhandenen und vererdenden Klärschlamm sediment (u. a. Wurzelfilz unterschiedlicher Zersetzungsgrade). Hier ist der Schluff- und besonders der Humusgehalt höher als im darunter liegenden Probennahmebereich von 0,1 bis 0,35 m Tiefe, wo nur noch Versickerungseffekte und vorwiegend gleichmäßigere Anlagerungsprozesse an das Korngerüst der Böden eine Rolle spielen.

Die Hauptkornfraktion in beiden Probennahmebereichen ist stark feinsandiger Mittelsand. Dieser lässt sich im Bereich von 0 – 0,1 m aufgrund des höheren Schluff- und Humusgehaltes vor Ort und im Labor schlechter mischen. Das kann auch zur größeren Streuung der Untersuchungsergebnisse geführt haben.

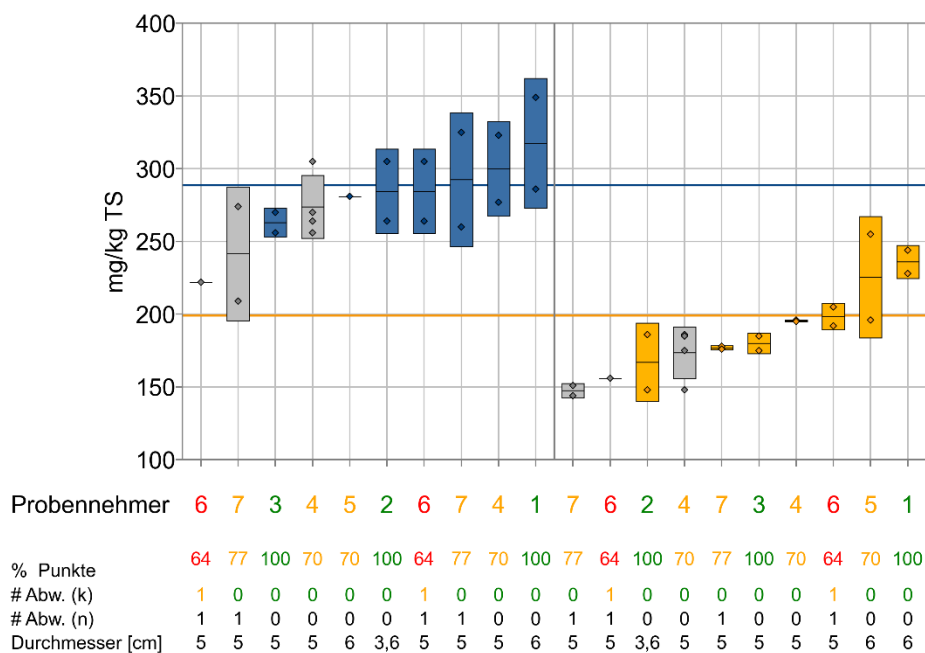
Das Verhalten der Probenehmer kann auch zu Streuungen der Untersuchungsergebnisse und Fehlern führen. So war das eigene Ergebnis von Teilnehmer 6 bei Pb und bei B[a]P auffällig, da es außerhalb des Streubereiches der Doppelbestimmung des Labors des Veranstalters lag. Es wurde folgende kritische Abweichung festgestellt: „Die Probenteilung und -verjüngung wurde nicht durchgeführt.“

Der Durchmesser des Bohrgerätes scheint an diesem Standort auf die Untersuchungsergebnisse keinen Einfluss zu haben.

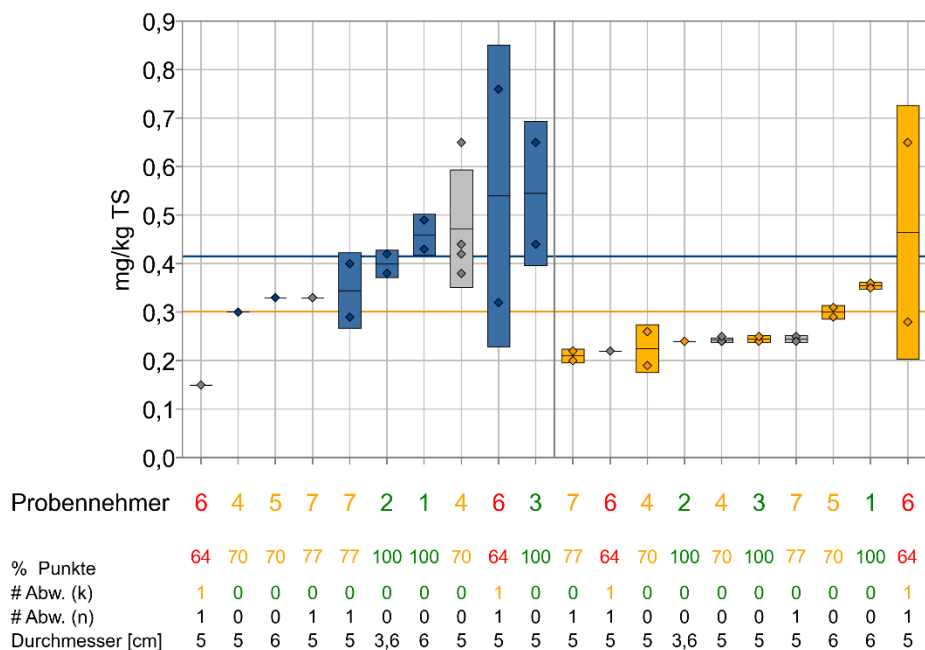
Abbildung 5: Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Buch.

Blaue Rauten entsprechen den Ergebnissen für die Entnahmetiefe 0 – 0,1 m und orangefarbene Rauten der Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m. Die Balken spiegeln die Streuung der Doppelbestimmung wider. Grau hervorgehoben sind eigene Laboranalysen der Teilnehmer. Die in blau und orange markierten Werte resultieren durch Analyse der Proben in einem Labor unter Wiederholbedingungen. Prüfwerte Blei (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 200 und 400 mg/kg TS. Prüfwerte B[a]P (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 0,5 und 1 mg/kg TS.

Blei, Buch



Benzo[a]pyren, Buch



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Tabelle 1: Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Buch.

Kennwert mg/kg TS (%)	Blei Buch 0 – 0,1 m	Blei Buch 0,1 – 0,35 m	B[a]P Buch 0 – 0,1 m	B[a]P Buch 0,1 – 0,35 m
Gehalt mit Fundamentalanteil ¹ [mg/kg TS]	289	197	0,42	0,29
Gehalt ohne Fundamentalanteil ² [mg/kg TS]	289	199	0,42	0,30
Probenehmer-Stdabw. ³ [mg/kg TS] bzw. %	0 (0%)	20 (10%)	0 (0%)	0,08 (26%)
Stdabw. durch Fundamenteffekt ⁴ [mg/kg TS] bzw. %	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
Stdabw. durch Laborprobenheterogenität ⁵ [mg/kg TS] bzw. %	25 (9%)	18 (9%)	0,12 (29%)	0 (0%)
Wiederhol-Stdabw. Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	11 (4%)	7 (4%)	0,05 (12%)	0,03 (9%)
Stdabw. Labor-Bias Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	18 (6%)	13 (7%)	0,09 (21%)	0,07 (24%)
Stdabw. des Gesamtverfahrens ⁷ [mg/kg TS] bzw. %	33 (11%)	30 (15%)	0,16 (38%)	0,11 (36%)

1 – Arithmetischer Mittelwert über alle Messwerte

2 – Mittlerer Bleigehalt ohne Berücksichtigung von Einzelpartikeln, die Fundamenteffekte hervorrufen. Wurde kein signifikanter Fundamenteffekt festgestellt, so ist der Bleigehalt mit und ohne Fundamentalanteil nahezu identisch.

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

4 – Durch signifikante Einzelpartikel verursachte Streuung der Doppelbestimmung

5 – 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.

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

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

Tabelle 2: Fundamenteffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Buch.

Kennwert	Blei Buch 0 – 0,1 m	Blei Buch 0,1 – 0,35 m	B[a]P Buch 0 – 0,1 m	B[a]P Buch 0,1 – 0,35 m
Einwaage / Probenportion [g]	60	60	12,5	12,5
Mittlere Anzahl von Einzelpartikeln pro Einwaage *	0	0	0	0
Welcher Anteil des Gehaltes entfällt auf Einzelpartikel?	0%	0%	0%	0%
Mittlere Kontamination je Einzelpartikel ** [mg]	0	0	0	0

* Diese Angabe bezieht sich auf kontaminierte Einzelpartikel, die einen Fundamenteffekt verursachen. Ist die mittlere Anzahl kontaminierter Einzelpartikel 0, so ist kein Fundamenteffekt zu verzeichnen.

** Annahme: 10% eines Partikels besteht aus dem Schadstoff

5.1.2 Düsseldorf

Ergebnisse für Blei

Am Standort Düsseldorf (Abbildung 6, Tabelle 3) liegt der mittlere Bleigehalt bei 94 bzw. 88 mg/kg TS. Die Werte liegen etwas unterhalb der Prüfwerte für eine sensible Nutzung.

Die Probenehmer-Stdabw. liegt für beide Tiefen bei 0%. Die Laborprobenheterogenitäts- und Wiederhol-Stdabw. überdecken hier mögliche Probenehmereffekte.

Für die Tiefe 0-10 cm ist ein signifikanter Fundamentaleffekt zu beobachten (Tabelle 3, Tabelle 4). Dieser Fundamentaleffekt liegt sehr wahrscheinlich an den Folgen des Brandes einer Lagerhalle. Die Brandrückstände haben sich nicht nur in gelöster Form, u. a. durch das Löschwasser, sondern offenbar auch partikulär in Form von Ruß und Asche ungleichmäßig im Boden verteilt. Für die Tiefe 0-10 cm und den Probenehmer 4 ist der Fundamentaleffekt sehr gut ersichtlich. Die Ergebnisse der Doppelbestimmung liegen mit Werten von 73 und 289 mg/kg erheblich auseinander, was wieder ein Zeichen für die partikulären Bodenverunreinigungen durch Brandrückstände ist. Die Ergebnisse der anderen Probenehmer schwanken hingegen nicht so stark. Für den Beprobungsbereich 10-35 cm ist dagegen kein Fundamentaleffekt vorhanden.

Auch hier überschreitet die Streuung der Doppelbestimmung die zu erwartende Wiederhol-Stdabw. aus Ringversuchen (4%), und es ergibt sich eine Stdabw. von 9% (0-10 cm) bzw. 38% (10-35 cm) aufgrund der Heterogenität der Laborprobe.

Die Standardabweichung des Gesamtverfahrens ergibt sich zu 33% (0-10 cm) und 39% (10-35 cm).

Ergebnisse für Benzo[a]pyren

Am Standort Düsseldorf (Abbildung 6, Tabelle 3) liegt der mittlere B[a]P-Gehalt bei 1,91 bzw. 1,61 mg/kg TS. Die Werte liegen etwas oberhalb der Prüfwerte für eine sensible Nutzung gemäß der am 1. August 2023 in Kraft tretenden BBodSchV (vom 9. Juli 2021). Sie liegen aber noch unterhalb der Prüfwerte für Industrie- und Gewerbegrundstücke.

Die Probenehmer-Stdabw. liegt bei 24% (0-10 cm) und 37% (10-35 cm). Es sind keine Fundamentaleffekte aufgrund signifikanter Einzelpartikel zu verzeichnen.

Auch hier überschreitet die Streuung der Doppelbestimmung die zu erwartende Wiederhol-Stdabw. aus Ringversuchen (11%), und es ergibt sich eine Stdabw. von 8% (0-10 cm) bzw. 6% (10-35 cm) aufgrund der Heterogenität der Laborprobe.

Die Standardabweichung des Gesamtverfahrens ergibt sich zu 34% (0-10 cm) und 43% (10-35 cm).

Zusammenfassung

Für den Standort Düsseldorf ist nur für Blei und der Entnahmetiefe 0 – 0,1 m ein Fundamentaleffekt zu verzeichnen (siehe Teilnehmer 4). Probenehmereffekte sind vor allem für B[a]P festzustellen (beide Entnahmetiefen). Für Blei hingegen fällt die Streuung der Doppelbestimmung im Mittel so groß aus, dass etwaige Probenehmereffekte unterhalb der statistischen Wahrnehmbarkeit liegen.

Die Hauptkornfraktion am Standort ist Mittelsand. Mit vorwiegend gröberen Sand- und Grobfraktionen war mit einer höheren Ergebnisunsicherheit zu rechnen. Aufgrund der heterogenen Verteilung, u. a. der Brandrückstände, die auch Blei und B[a]P enthalten, kommt es

zu Streuungen der Ergebnisse zwischen den Teilnehmern als auch innerhalb des Probenmaterials.

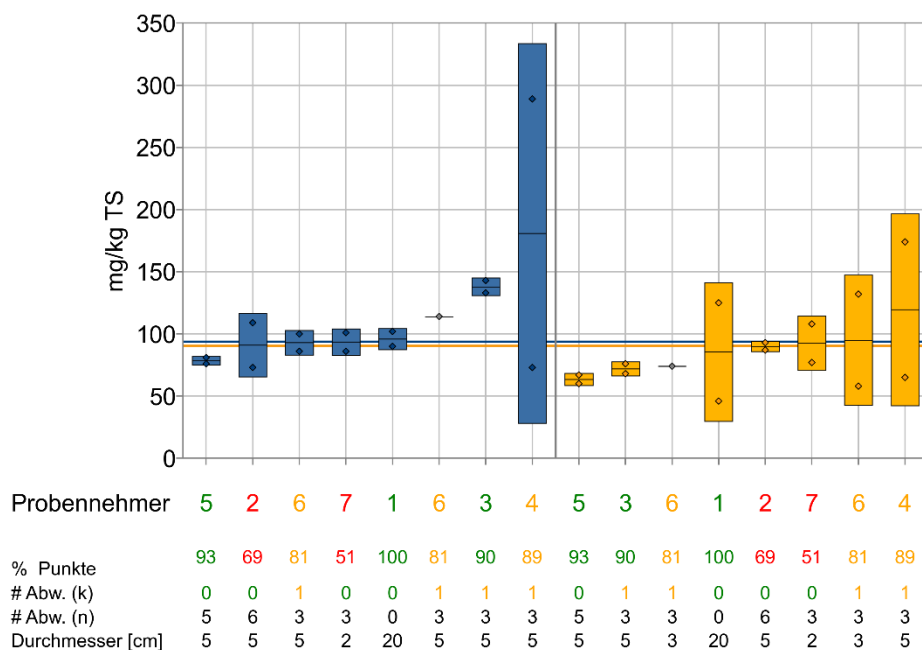
Die beiden kritischen Abweichungen stellten sich nicht als ergebnisrelevant heraus (schwarze Maurereimer als Mischgefäße und Abstreifen mit verschmutzten Arbeitshandschuhen). Die nicht kritischen Abweichungen, auch bei Häufungen waren ebenfalls nicht ergebnisrelevant.

Die unterschiedlichen Bohrdurchmesser und der Einsatz vom Spaten als Probennahmegerät können nicht in den Zusammenhang mit der Ergebnisunsicherheit gebracht werden.

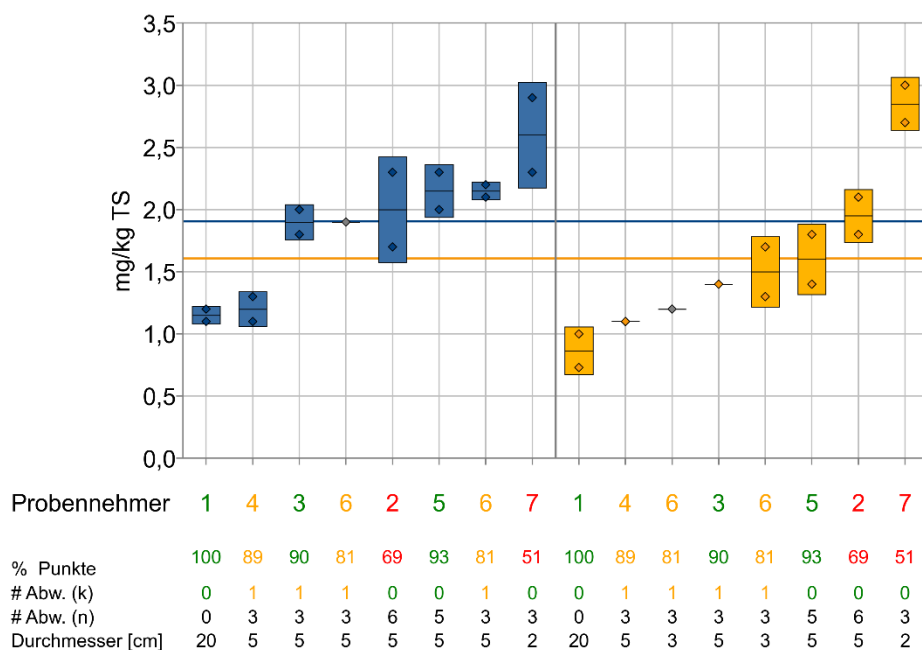
Abbildung 6: Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Düsseldorf.

Blaue Rauten entsprechen den Ergebnissen für die Entnahmetiefe 0 – 0,1 m und orangefarbene Rauten der Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m. Die Balken spiegeln die Streuung der Doppelbestimmung wider. Grau hervorgehoben sind eigene Laboranalysen der Teilnehmer. Die in blau und orange markierten Werte resultieren durch Analyse der Proben in einem Labor unter Wiederholbedingungen. Prüfwerte Blei (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 200 und 400 mg/kg TS. Prüfwerte B[a]P (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 0,5 und 1 mg/kg TS.

Blei, Düsseldorf



Benzo[a]pyren, Düsseldorf



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Tabelle 3: Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Düsseldorf.

Kennwert mg/kg TS (%)	Blei Düsseldorf 0 – 0,1 m	Blei Düsseldorf 0,1 – 0,35 m	B[a]P Düsseldorf 0 – 0,1 m	B[a]P Düsseldorf 0,1 – 0,35 m
Gehalt mit Fundamentalanteil ¹ [mg/kg TS]	110	90	1,88	1,61
Gehalt ohne Fundamentalanteil ² [mg/kg TS]	94	88	1,91	1,61
Probenehmer-Stdabw. ³ [mg/kg TS] bzw. %	0 (0%)	0 (0%)	0,46 (24%)	0,59 (37%)
Stdabw. durch Fundamentaleffekt ⁴ [mg/kg TS] bzw. %	33 (30%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
Stdabw. durch Laborprobenheterogenität ⁵ [mg/kg TS] bzw. %	10 (9%)	34 (38%)	0,16 (8%)	0,10 (6%)
Wiederhol-Stdabw. Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	4 (4%)	4 (4%)	0,20 (11%)	0,17 (11%)
Stdabw. Labor-Bias Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	8 (7%)	6 (7%)	0,35 (19%)	0,30 (19%)
Stdabw. des Gesamtverfahrens ⁷ [mg/kg TS] bzw. %	36 (33%)	34 (39%)	0,63 (34%)	0,69 (43%)

1 – Arithmetischer Mittelwert über alle Messwerte

2 – Mittlerer Bleigehalt ohne Berücksichtigung von Einzelpartikeln, die Fundamentaleffekte hervorrufen. Wurde kein signifikanter Fundamentaleffekt festgestellt, so ist der Bleigehalt mit und ohne Fundamentalanteil nahezu identisch.

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

4 – Durch signifikante Einzelpartikel verursachte Streuung der Doppelbestimmung

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

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

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

Tabelle 4: Fundamentaleffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Düsseldorf.

Kennwert	Blei Düsseldorf 0 – 0,1 m	Blei Düsseldorf 0,1 – 0,35 m	B[a]P Düsseldorf 0 – 0,1 m	B[a]P Düsseldorf 0,1 – 0,35 m
Einwaage / Probenportion [g]	60	60	12,5	12,5
Mittlere Anzahl von Einzelpartikeln pro Einwaage *	0,24	0	0	0
Welcher Anteil des Gehaltes entfällt auf Einzelpartikel?	15%	0%	0%	0%
Mittlere Kontamination je Einzelpartikel ** [mg]	4	0	0	0

* Diese Angabe bezieht sich auf kontaminierte Einzelpartikel, die einen Fundamentaleffekt verursachen. Ist die mittlere Anzahl kontaminierter Einzelpartikel 0, so ist kein Fundamentaleffekt zu verzeichnen.

** Annahme: 10% eines Partikels besteht aus dem Schadstoff

5.1.3 Hilbersdorf

Ergebnisse für Blei

Der mittlere Bleigehalt am Standort Hilbersdorf (Abbildung 7, Tabelle 5) liegt bei 1479 bzw. 1435 mg/kg TS (0-10 cm und 10-35 cm Entnahmetiefe) und somit deutlich oberhalb der Prüfwerte für eine sensible Nutzung. Der Prüfwert für Industrie- und Gewerbegrundstücke wird von keinem Untersuchungsergebnis überschritten.

Die Probenehmer-Stdabw. liegt für die Tiefe 0-10 cm bei 11% und für die Tiefe 10-35 cm bei 8%.

Es sind keine Fundamenteffekte aufgrund signifikanter Einzelpartikel zu verzeichnen (Tabelle 5, Tabelle 6). Die Schwermetallkonzentrationen u. a. von Blei sind typisch für die geogenen Grundgehalte der Region. Sie liegen hier offenbar diffus verteilt im Boden vor, was eher gegen einen Einfluss des Bergbaus spricht. Durch das Zerschlagen von Erz vor den Stolleneingängen hätten z.B. partikuläre Kontaminationen zu Fundamenteffekten führen können. Partiiell durchaus mögliche höhere Kontaminationen in der Probennahme-Fläche werden durch die Probennahmemethodik von 25 Einstichen und die Herstellung von Mischproben mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgehoben.

Die Streuung der Doppelbestimmung überschreitet die zu erwartende Wiederhol-Stdabw. aus Ringversuchen (3%), und es ergibt sich eine Stdabw. von 6% (0-10 cm) bzw. 8% (10-35 cm) aufgrund der Heterogenität der Laborprobe.

Die Standardabweichung des Gesamtverfahrens ergibt sich zu 14% (0-10 cm) und 13% (10-35 cm) und fällt damit sehr gering aus.

Ergebnisse für Benzo[a]pyren

Der Parameter Benzo[a]pyren konnte lediglich in einem Einzelfall detektiert werden, so dass eine weitere statistische Auswertung nicht möglich war.

Zusammenfassung

Für den Standort Hilbersdorf konnte nur der Parameter Blei im prüfwertrelevanten Bereich nachgewiesen werden. Hier ist ein Probenehmereffekt von 8% bis 11% zu verzeichnen.

Die Bleigehalte sind geogen und durch die altbergbauliche Nutzung am Standort bedingt. Die relativ hohe Standardabweichung im Gesamtverfahren hat mit Heterogenität des Oberbodens zu tun, was auch bei der Probennahme und bei der Laboruntersuchung deutlich wurde.

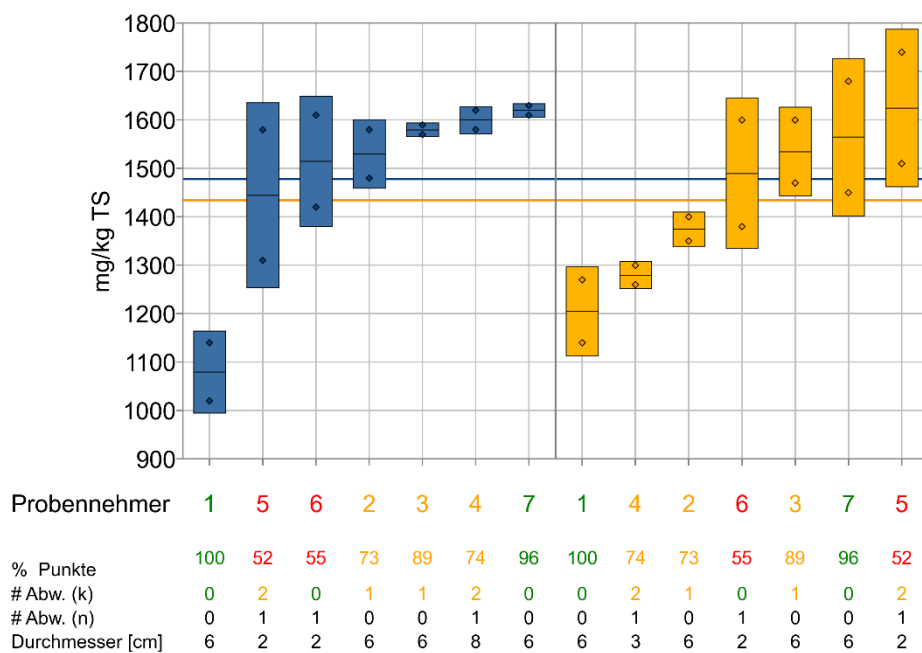
Feinstkörnige Böden mit zum Teil großer Bindigkeit führen zu Problemen bei der Homogenisierung der Einzelproben zur Mischprobe und bei der Aliquotierung im Labor. Bei der Probennahme wurden vor Ort entsprechende kritische Abweichungen festgestellt (Klumpen nicht zerkleinert und schlechte Homogenisierung). Diese Fehler sind jedoch nicht die alleinigen Ursachen für die Streubreite der Doppelbestimmungen. Mit den Streuungen können auch Konkretionen durch vereinzelt aufgetretene Oxydationsbänderungen zusammenhängen.

Die Durchmesser der Probennahmegeräte hat offenbar auch an diesem Standort keinen Einfluss.

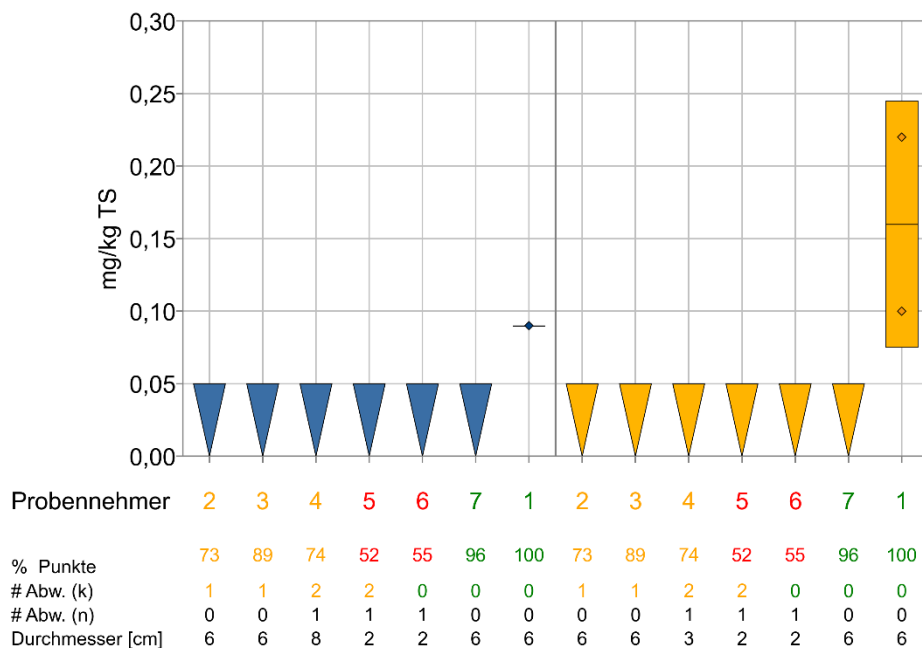
Abbildung 7: Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Hilbersdorf.

Blaue Rauten entsprechen den Ergebnissen für die Entnahmetiefe 0 – 0,1 m und orangefarbene Rauten der Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m. Die Balken spiegeln die Streuung der Doppelbestimmung wider. Grau hervorgehoben sind eigene Laboranalysen der Teilnehmer. Die in blau und orange markierten Werte resultieren durch Analyse der Proben in einem Labor unter Wiederholbedingungen. Prüfwerte Blei (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 200 und 400 mg/kg TS. Prüfwerte B[a]P (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 0,5 und 1 mg/kg TS.

Blei, Hilbersdorf



Benzo[a]pyren, Hilbersdorf



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Tabelle 5: Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Hilbersdorf.

Kennwert mg/kg TS (%)	Blei Hilbersdorf 0 – 0,1 m	Blei Hilbersdorf 0,1 – 0,35 m	B[a]P Hilbersdorf 0 – 0,1 m	B[a]P Hilbersdorf 0,1 – 0,35 m
Gehalt mit Fundamentalanteil ¹ [mg/kg TS]	1481	1439	--	--
Gehalt ohne Fundamentalanteil ² [mg/kg TS]	1479	1435	--	--
Probenehmer-Stdabw. ³ [mg/kg TS] bzw. %	156 (11%)	118 (8%)	--	--
Stdabw. durch Fundamenteffekt ⁴ [mg/kg TS] bzw. %	0 (0%)	0 (0%)	--	--
Stdabw. durch Laborprobenheterogenität ⁵ [mg/kg TS] bzw. %	85 (6%)	108 (8%)	--	--
Wiederhol-Stdabw. Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	48 (3%)	47 (3%)	--	--
Stdabw. Labor-Bias Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	83 (6%)	81 (6%)	--	--
Stdabw. des Gesamtverfahrens ⁷ [mg/kg TS] bzw. %	202 (14%)	185 (13%)	--	--

1 – Arithmetischer Mittelwert über alle Messwerte

2 – Mittlerer Bleigehalt ohne Berücksichtigung von Einzelpartikeln, die Fundamenteffekte hervorrufen. Wurde kein signifikanter Fundamenteffekt festgestellt, so ist der Bleigehalt mit und ohne Fundamentalanteil nahezu identisch.

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

4 – Durch signifikante Einzelpartikel verursachte Streuung der Doppelbestimmung

5 – 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.

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

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

Tabelle 6: Fundamenteffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Hilbersdorf.

Kennwert	Blei Hilbersdorf 0 – 0,1 m	Blei Hilbersdorf 0,1 – 0,35 m	B[a]P Hilbersdorf 0 – 0,1 m	B[a]P Hilbersdorf 0,1 – 0,35 m
Einwaage / Probenportion [g]	60	60	12,5	12,5
Mittlere Anzahl von Einzelpartikeln pro Einwaage *	0	0	--	--
Welcher Anteil des Gehaltes entfällt auf Einzelpartikel?	0%	0%	--	--
Mittlere Kontamination je Einzelpartikel ** [mg]	0	0	--	--

* Diese Angabe bezieht sich auf kontaminierte Einzelpartikel, die einen Fundamenteffekt verursachen. Ist die mittlere Anzahl kontaminierter Einzelpartikel 0, so ist kein Fundamenteffekt zu verzeichnen.

** Annahme: 10% eines Partikels besteht aus dem Schadstoff

5.1.4 Kempten

Ergebnisse für Blei

Am Standort Kempten (Abbildung 8, Tabelle 7) liegt der mittlere Bleigehalt bei 33 bzw. 30 mg/kg TS (0-10 cm und 10-35 cm Entnahmetiefe) und somit deutlich unterhalb der Prüfwerte für eine sensible Nutzung.

Die Probenehmer-Stdabw. fällt für die Tiefe 0-10 cm mit 0% und für die Tiefe 10-35 cm mit 8% recht niedrig aus. Probenehmereffekte können durch die Laborprobenheterogenitäts- und Wiederhol-Stdabw. überdeckt sein. Es sind keine Fundamentaleffekte durch signifikante Einzelpartikel zu verzeichnen (Tabelle 7, Tabelle 8).

Besonders erwähnenswert ist, dass die Streuung der Doppelbestimmung für alle Probenehmer deutlich oberhalb der zu erwartenden Wiederhol-Stdabw. von ca. 5% aus Ringversuchen liegt. Es ergibt sich folglich eine Stdabw. aufgrund der Heterogenität der Laborprobe von 13% (0-10 cm) bzw. 12% (10-35 cm). Die Streuungen der Doppelbestimmungen hängen mit hoher Wahrscheinlichkeit mit den Unsicherheitsbeiträgen der Aliquotierung für die Analysenproben, der Probenvorbereitung und der Messung zusammen. Bei der Voruntersuchung zur Standortauswahl kam es auch zu einem scheinbaren Ausreißer, der auf mögliche Fundamentalvariabilitäts- bzw. Ausreißereffekte hindeutete. Eine Wiederhol-Doppelbestimmung aus derselben Probe war unauffällig.

Die Standardabweichung des Gesamtverfahrens ergibt sich zu 16% (0-10 cm) und 17% (10-35 cm) und fällt damit sehr gering aus.

Ergebnisse für Benzo[a]pyren

Der Parameter Benzo[a]pyren konnte lediglich in einem Einzelfall detektiert werden, so dass eine weitere statistische Auswertung nicht möglich war.

Zusammenfassung

Für den Standort Hilbersdorf konnte nur der Parameter Blei nachgewiesen werden. Hier ist ein Probenehmereffekt von 8% für die Tiefe 0,1 – 0,35 m zu verzeichnen. Auffällig sind deutliche Schwankungen der Doppelbestimmung, die sich nicht allein durch zufällige Effekte unter Wiederholbedingungen erklären lassen.

Die Bleikonzentrationen, die unterhalb des Prüfwertes für Kinderspielflächen liegen, weisen bei der Doppelbestimmung bei den meisten Proben Spannweiten auf, die über der Schwankung der Mischproben der Probenehmer liegen. Damit sind Probenehmereffekte sehr wahrscheinlich überdeckt.

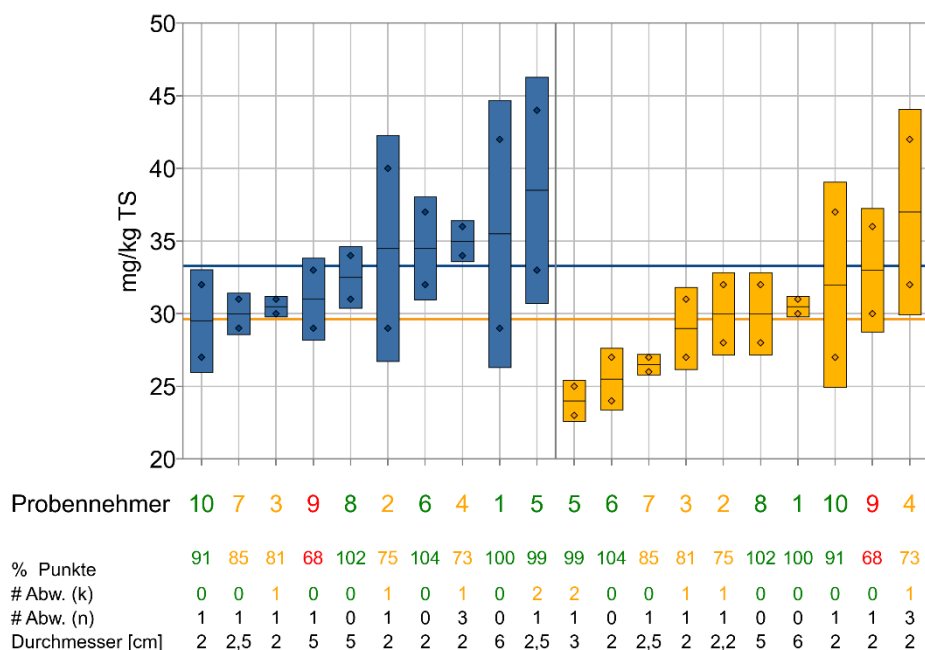
Die Hauptkornfraktion ist Schluff mit Ton. Das bedeutet, dass die Proben schlecht homogenisierbar sind. Flussauenbereiche, wie in diesem Fall, können durch die natürlichen Ablagerungsverhältnisse relativ homogen sein. Kontaminationen vom Brandereignis der Pulvermühle sind durch Ab- und Ausschwemmungen relativ gut verschwunden. Bei den Voruntersuchungen wurden diese noch festgestellt. Der Bleigehalt kann auch geogenen Ursprungs sein. In den Proben von 0 bis 0,35 m ist dieser im Mittel nur geringfügig niedriger. Die Proben selbst sind in sich relativ heterogen, möglicherweise auch bedingt durch die als kritische Abweichung festgestellte ungenügende Zerkleinerung von Klumpen und fehlerhafte Homogenisierung.

Ein ergebnisrelevanter Einfluss des Durchmessers der Probennahmegeräte war nicht festzustellen.

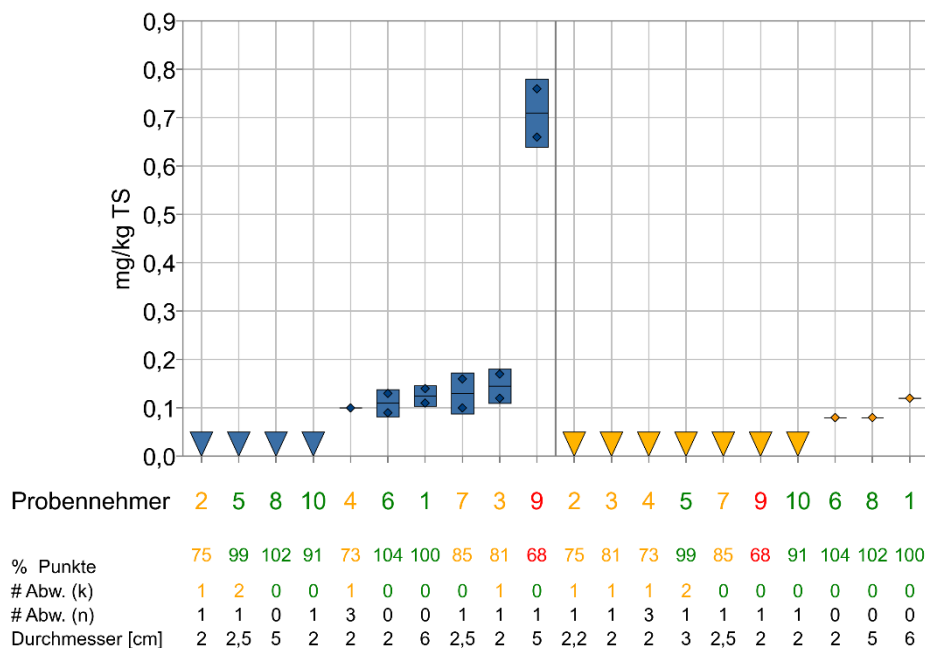
Abbildung 8: Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Kempten.

Blaue Rauten entsprechen den Ergebnissen für die Entnahmetiefe 0 – 0,1 m und orangefarbene Rauten der Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m. Die Balken spiegeln die Streuung der Doppelbestimmung wider. Grau hervorgehoben sind eigene Laboranalysen der Teilnehmer. Die in blau und orange markierten Werte resultieren durch Analyse der Proben in einem Labor unter Wiederholbedingungen. Prüfwerte Blei (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 200 und 400 mg/kg TS. Prüfwerte B[a]P (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 0,5 und 1 mg/kg TS.

Blei, Kempten



Benzo[a]pyren, Kempten



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Tabelle 7: Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Kempton.

Kennwert mg/kg TS (%)	Blei Kempton 0 – 0,1 m	Blei Kempton 0,1 – 0,35 m	B[a]P Kempton 0 – 0,1 m	B[a]P Kempton 0,1 – 0,35 m
Gehalt mit Fundamentalanteil ¹ [mg/kg TS]	33	30	--	--
Gehalt ohne Fundamentalanteil ² [mg/kg TS]	33	30	--	--
Probenehmer-Stdabw. ³ [mg/kg TS] bzw. %	0 (0%)	2 (8%)	--	--
Stdabw. durch Fundamenteffekt ⁴ [mg/kg TS] bzw. %	0 (0%)	0 (0%)	--	--
Stdabw. durch Laborprobenheterogenität ⁵ [mg/kg TS] bzw. %	4 (13%)	4 (12%)	--	--
Wiederhol-Stdabw. Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	2 (5%)	1 (5%)	--	--
Stdabw. Labor-Bias Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	3 (8%)	2 (8%)	--	--
Stdabw. des Gesamtverfahrens ⁷ [mg/kg TS] bzw. %	5 (16%)	5 (17%)	--	--

1 – Arithmetischer Mittelwert über alle Messwerte

2 – Mittlerer Bleigehalt ohne Berücksichtigung von Einzelpartikeln, die Fundamenteffekte hervorrufen. Wurde kein signifikanter Fundamenteffekt festgestellt, so ist der Bleigehalt mit und ohne Fundamentalanteil nahezu identisch.

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

4 – Durch signifikante Einzelpartikel verursachte Streuung der Doppelbestimmung

5 – 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.

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

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

Tabelle 8: Fundamenteffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Kempton.

Kennwert	Blei Kempton 0 – 0,1 m	Blei Kempton 0,1 – 0,35 m	B[a]P Kempton 0 – 0,1 m	B[a]P Kempton 0,1 – 0,35 m
Einwaage / Probenportion [g]	60	60	12,5	12,5
Mittlere Anzahl von Einzelpartikeln pro Einwaage *	0	0	--	--
Welcher Anteil des Gehaltes entfällt auf Einzelpartikel?	0%	0%	--	--
Mittlere Kontamination je Einzelpartikel ** [mg]	0	0	--	--

* Diese Angabe bezieht sich auf kontaminierte Einzelpartikel, die einen Fundamenteffekt verursachen. Ist die mittlere Anzahl kontaminierter Einzelpartikel 0, so ist kein Fundamenteffekt zu verzeichnen.

** Annahme: 10% eines Partikels besteht aus dem Schadstoff

5.1.5 Lübeck

Ergebnisse für Blei

Der mittlere Bleigehalt liegt am Standort Lübeck (Abbildung 9, Tabelle 9) bei 257 bzw. 260 mg/kg TS (0-10 cm und 10-35 cm Entnahmetiefe) und somit im Bereich der Prüfwerte für eine sensible Nutzung.

Die Probennehmer-Stdabw. liegt für die Tiefe 0-10 cm bei 0% und für die Tiefe 10-35 cm bei 5%. Auch hier ist es möglich, dass Probennehmereffekte durch die Laborprobenheterogenitäts- und Wiederhol-Stdabw. überdeckt werden.

Es sind deutliche Fundamentaleffekte zu verzeichnen (Tabelle 9, Tabelle 10). Für die Tiefe 0-10 cm liegt die Stdabw. durch Fundamentaleffekte bei 33% und bei der Tiefe 10-35 cm bei 59%. Die Fundamentaleffekte sind bei der Tiefe 0-10 cm gut am Beispiel des Probennehmers 2 und für die Tiefe 10-35 cm für den Probennehmer 4 zu erkennen. Die Messwerte der Doppelbestimmung liegen bei 240 und 639 mg/kg sowie bei 192 und 1100 mg/kg. Bei Kleingartennutzungen gibt es verschiedene Schadstoffeintragsmöglichkeiten. In diesem Fall sind die Böden möglicherweise auch durch Kriegseinwirkungen und den nahegelegenen Schießplatz befrachtet. Gerade für weitere Auswurfbereiche von Schießplätzen oder umgelagerte Böden aus diesen sind Fundamentaleffekte durch Bleischrote nicht ungewöhnlich. Deutliche Fundamentaleffekte sind fast immer ein Zeichen für partikuläre Schadstoffbefrachtungen.

Abgesehen von den deutlichen Fundamentaleffekten überschreitet die Streuung der Doppelbestimmung die zu erwartende Wiederhol-Stdabw. aus Ringversuchen (4%) und es ergibt sich eine Stdabw. von 17% (0-10 cm) und 8% (10-35 cm) aufgrund der Heterogenität der Laborprobe.

Aufgrund des hohen Fundamentalfehlers fällt die Standardabweichung des Gesamtverfahrens mit 38% (0-10 cm) und 60% (10-35 cm) sehr hoch aus.

Ergebnisse für Benzo[a]pyren

Der mittlere B[a]P-Gehalt liegt am Standort Lübeck (Abbildung 9, Tabelle 9) bei 1,11 bzw. 1,08 mg/kg TS (0-10 cm und 10-35 cm Entnahmetiefe) und somit im Bereich der Prüfwerte für eine sensible Nutzung gemäß der am 1. August 2023 in Kraft tretenden BBodSchV (vom 9. Juli 2021). Im Falle der noch gültigen BBodSchV (vom 12. Juli 1999) haben die Ergebnisse keine Prüfwertrelevanz.

Die Probennehmer-Stdabw. liegt für die Tiefe 0-10 cm bei 11% und für die Tiefe 10-35 cm bei 0%. Auch hier ist es möglich, dass Probennehmereffekte durch die Laborprobenheterogenitäts- und Wiederhol-Stdabw. überdeckt werden.

Es sind keine Fundamentaleffekte zu verzeichnen. Für den Parameter Blei hingegen wurde für diesen Standort ein deutlicher Fundamentaleffekt beobachtet. Das kann an der Art der Schadstoffbefrachtung der Böden liegen. B[a]P wird zwar partikulär (Ruß, Asche aus Kriegseinwirkungen, Grillasche usw.) eingetragen, aber durch Umgraben, Harken etc. feiner verteilt, wie es z. B. bei Geschossresten möglich ist.

Die Streuung der Doppelbestimmung überschreitet die zu erwartende Wiederhol-Stdabw. aus Ringversuchen (11%) und es ergibt sich eine Stdabw. von 25% (0-10 cm) und 13% (10-35 cm) aufgrund der Heterogenität der Laborprobe.

Die Standardabweichung des Gesamtverfahrens liegt bei 35% (0-10 cm) und 26% (10-35 cm).

Zusammenfassung

Für den Standort Lübeck ist für den Parameter Blei ein Fundamentaleffekt vorhanden. Dieser liegt bei 33% und 59%. Für B[a]P hingegen ist kein Fundamentaleffekt zu verzeichnen.

Signifikante Probenehmereffekte können nur für die Tiefe 0,1-0,35 m (Blei) und 0-0,1 m (B[a]P) beobachtet werden. Jedoch können diese für die anderen Tiefen durch Schwankungen der Doppelbestimmung überdeckt werden.

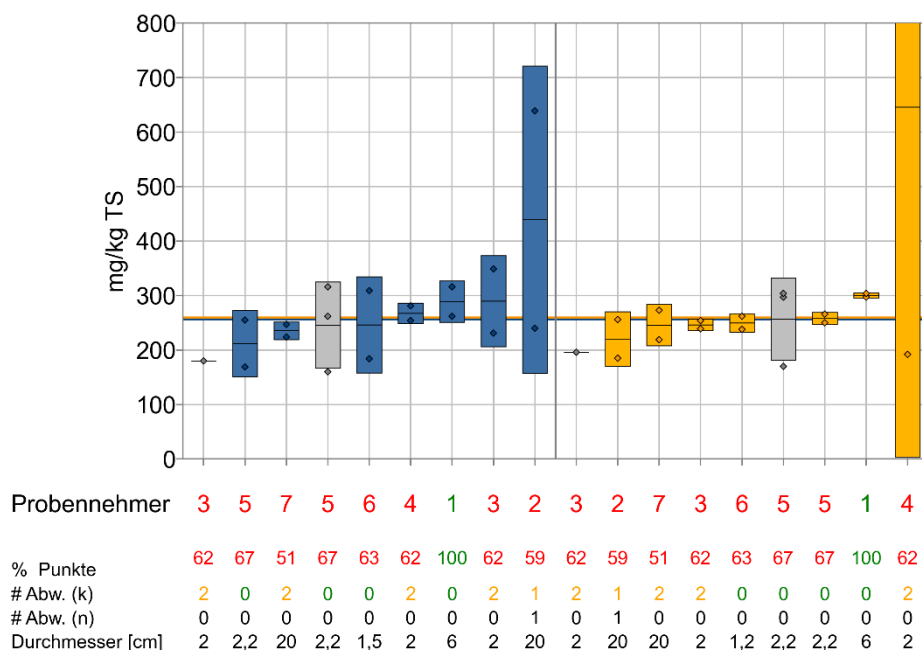
Die Hauptkornfraktion ist an diesem Standort Schluff mit einem relativ hohen Tongehalt, was bei der Probennahme eine relativ schlechte Homogenisierbarkeit durch Klumpenbildung nach sich zieht. Das wird auch in den Untersuchungsergebnissen deutlich. Das Problem geht mit der Nutzungshistorie des Standortes als Auffüllung mit Trümmern von Lübeck aus dem Krieg und Mutterbodenauffüllungen unbekannter Herkunft (Schießplatz?) einher. Hier trifft die Heterogenität des Standortes mit zusätzlichen Faktoren der Homogenität durch Kleingartennutzung (z. B. Grillasche in Beeten usw.) zusammen.

Ein Einfluss der Durchmesser der Probennahmewerkzeuge (Spaten, Handbohrer) ist nicht ableitbar.

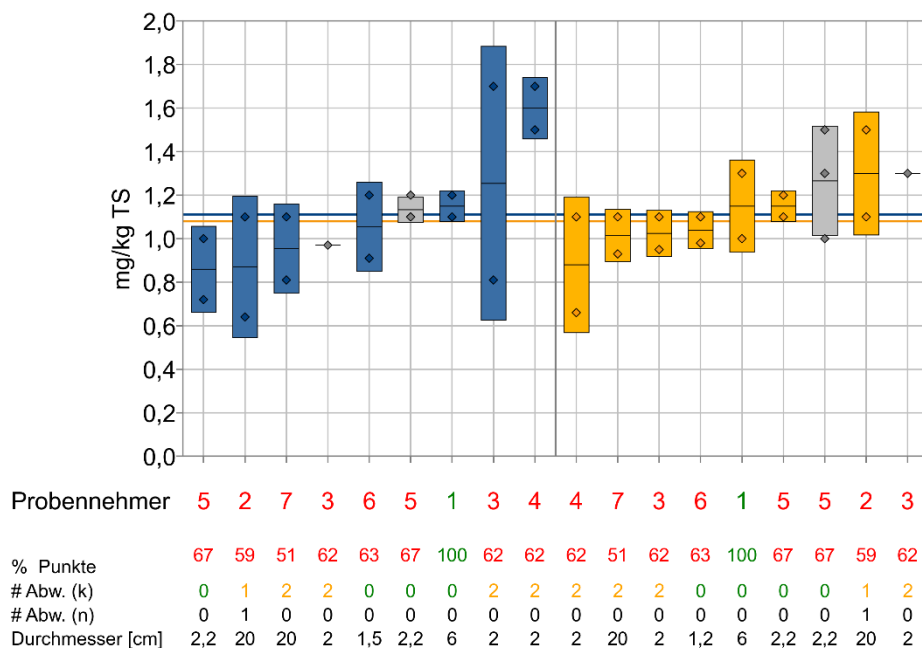
Abbildung 9: Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Lübeck.

Blaue Rauten entsprechen den Ergebnissen für die Entnahmetiefe 0 – 0,1 m und orangefarbene Rauten der Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m. Die Balken spiegeln die Streuung der Doppelbestimmung wider. Grau hervorgehoben sind eigene Laboranalysen der Teilnehmer. Die in blau und orange markierten Werte resultieren durch Analyse der Proben in einem Labor unter Wiederholbedingungen. Prüfwerte Blei (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 200 und 400 mg/kg TS. Prüfwerte B[a]P (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 0,5 und 1 mg/kg TS.

Blei, Lübeck



Benzo[a]pyren, Lübeck



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Tabelle 9: Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Lübeck.

Kennwert mg/kg TS (%)	Blei Lübeck 0 – 0,1 m	Blei Lübeck 0,1 – 0,35 m	B[a]P Lübeck 0 – 0,1 m	B[a]P Lübeck 0,1 – 0,35 m
Gehalt mit Fundamentalanteil ¹ [mg/kg TS]	283	310	1,11	1,08
Gehalt ohne Fundamentalanteil ² [mg/kg TS]	257	260	1,11	1,08
Probenehmer-Stdabw. ³ [mg/kg TS] bzw. %	0 (0%)	16 (5%)	0,12 (11%)	0 (0%)
Stdabw. durch Fundamenteffekt ⁴ [mg/kg TS] bzw. %	94 (33%)	183 (59%)	0 (0%)	0 (0%)
Stdabw. durch Laborprobenheterogenität ⁵ [mg/kg TS] bzw. %	48 (17%)	25 (8%)	0,27 (25%)	0,14 (13%)
Wiederhol-Stdabw. Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	10 (4%)	11 (4%)	0,12 (11%)	0,12 (11%)
Stdabw. Labor-Bias Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	18 (6%)	19 (6%)	0,21 (19%)	0,21 (19%)
Stdabw. des Gesamtverfahrens ⁷ [mg/kg TS] bzw. %	108 (38%)	186 (60%)	0,39 (35%)	0,28 (26%)

1 – Arithmetischer Mittelwert über alle Messwerte

2 – Mittlerer Bleigehalt ohne Berücksichtigung von Einzelpartikeln, die Fundamenteffekte hervorrufen. Wurde kein signifikanter Fundamenteffekt festgestellt, so ist der Bleigehalt mit und ohne Fundamentalanteil nahezu identisch.

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

4 – Durch signifikante Einzelpartikel verursachte Streuung der Doppelbestimmung

5 – 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.

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

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

Tabelle 10: Fundamenteffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Lübeck.

Kennwert	Blei Lübeck 0 – 0,1 m	Blei Lübeck 0,1 – 0,35 m	B[a]P Lübeck 0 – 0,1 m	B[a]P Lübeck 0,1 – 0,35 m
Einwaage / Probenportion [g]	60	60	12,5	12,5
Mittlere Anzahl von Einzelpartikeln pro Einwaage *	0,07	0,07	0	0
Welcher Anteil des Gehaltes entfällt auf Einzelpartikel?	9%	16%	0%	0%
Mittlere Kontamination je Einzelpartikel ** [mg]	21	40	0	0

* Diese Angabe bezieht sich auf kontaminierte Einzelpartikel, die einen Fundamenteffekt verursachen. Ist die mittlere Anzahl kontaminierter Einzelpartikel 0, so ist kein Fundamenteffekt zu verzeichnen.

** Annahme: 10% eines Partikels besteht aus dem Schadstoff

5.1.6 Springe

Ergebnisse für Blei

Am Standort Springe (Abbildung 10, Tabelle 11) liegt der mittlere Bleigehalt ohne Berücksichtigung des Fundamentaleffektes bei 467 bzw. 89 mg/kg TS (0-10 cm und 10-35 cm Entnahmetiefe) und somit im Bereich der Prüfwerte für eine sensible Nutzung.

Die Probennehmer-Stdabw. fällt für die Tiefe 0-10 cm mit 8% und für die Tiefe 10-35 cm mit 9% recht niedrig aus.

Es sind erhebliche Fundamentaleffekte zu verzeichnen (Tabelle 11, Tabelle 12). Für die Tiefe 0-10 cm liegt die Stdabw. bei 105% und bei der Tiefe 10-35 cm bei 125%. Die Fundamentaleffekte sind bei der Tiefe 0-10 cm zum Beispiel anhand der Ergebnisse des Probennehmers 2 und für die Tiefe 10-35 cm anhand der Ergebnisse des Probennehmers 6 zu erkennen. Die Messwerte der Doppelbestimmung liegen bei 430 und 2440 mg/kg sowie bei 94 und 1470 mg/kg. Bei einer Streufläche von Schrot eines jahrhundertlang betriebenen Wurftaubenschießplatzes sind die festgestellten Fundamentaleffekte zu erwarten. Auch in die Tiefe von 10 bis 35 cm können Bleischrote durch die Wühltätigkeit von Wildschweinen, Kleinsäufern oder durch Erosionen geraten.

In Bezug auf die Heterogenität der Laborprobe ist nur für die Tiefe 10-35 cm ein Effekt zu verzeichnen (9% Stdabw.).

Die Standardabweichung des Gesamtverfahrens ist erheblich und wird vor allem durch den Fundamentalfehler dominiert. Es ergeben sich Werte von 105% (0-10 cm) und 125% (10-35 cm).

Ergebnisse für Benzo[a]pyren

Am Standort Springe (Abbildung 10, Tabelle 11) liegt der mittlere B[a]P-Gehalt ohne Berücksichtigung des Fundamentaleffektes bei 4,09 bzw. 0,44 mg/kg TS (0-10 cm und 10-35 cm Entnahmetiefe) und somit im Bereich der Prüfwerte für eine sensible Nutzung.

Die Probennehmer-Stdabw. fällt für die Tiefe 0-10 cm mit 62% sehr hoch aus, und für die Tiefe 10-35 cm mit 17% vergleichsweise niedrig.

Es sind erhebliche Fundamentaleffekte zu verzeichnen. Für die Tiefe 0-10 cm liegt die Stdabw. bei 24% und bei der Tiefe 10-35 cm bei 148%. Bereits für den Parameter Blei konnte ein erheblicher Fundamentalfehler beobachtet werden. Bei der visuellen Untersuchung der Böden des Probennahmebereichs wurden neben Bleischroten auch Wurfscheibensplitter gefunden. Diese „Tontauben“ sind auf einer Seite weiß und auf der anderen Seite schwarz. Die schwarze Seite bestand zumindest in früheren Zeiten aus teer- und rußhaltigen Farben. Damit sind die Splitter zum Teil extrem PAK-haltig. Die Splitter, die auch staubkorngroß sein können, machen sich sicherlich durch den Fundamentaleffekt bemerkbar.

Die Fundamentaleffekte sind bei der Tiefe 0-10 cm zum Beispiel anhand der Ergebnisse des Probennehmers 3 zu erkennen. Die Messwerte der Doppelbestimmung liegen bei 0,69 und 18 mg/kg TS. Der Wert von 77 mg/kg TS wurde von einem Teilnehmer selbst gemessen, und deutet auch auf erhebliche Fundamentaleffekte hin.

In Bezug auf die Heterogenität der Laborprobe ist für die Tiefe 0-10 cm ein Wert von 10% und für die Tiefe 10-35 cm ein Wert von 11% zu verzeichnen.

Die Standardabweichung des Gesamtverfahrens ist erheblich und wird vor allem durch den Fundamentalfehler dominiert. Es ergeben sich Werte von 71% (0-10 cm) und 152% (10-35 cm).

Zusammenfassung

Für den Standort Springe ist für den Parameter Blei ein Fundamentaleffekt vorhanden. Dieser liegt bei 33% und 59%. Für B[a]P hingegen ist kein Fundamentaleffekt zu verzeichnen.

Signifikante Probenehmereffekte können nur für die Tiefe 0,1-0,35 m (Blei) und 0-0,1 m (B[a]P) beobachtet werden. Jedoch können diese für die anderen Tiefen durch Schwankungen der Doppelbestimmung überdeckt werden.

Dieser Probennahmebereich verlief entlang des Streubereichs eines Wurftaubenschießplatzes, der über 100 Jahre betrieben wurde. Der Oberboden mit den B[a]P-haltigen „Tontaubenresten“ und den Bleischroten war nur zum Teil beseitigt worden. Insbesondere um die Bäume verblieb dieser stark belastete Boden. Dieser bietet eine zusätzliche Heterogenitätsquelle für die Mischprobennahme. Je nachdem ob die Probenehmer diesen Bereich in die Probe einbezogen, beeinflussten sie das Ergebnis.

Die Böden im Untersuchungsbereich bestanden vorwiegend aus Schluff mit Ton und unterschiedlichen Anteilen von Humus über beide Probennahmehorizonte. Die heterogene Verteilung der Kontaminanten (Tontaubensplitter und Bleischrote) und die schlechte Mischbarkeit des klumpenden Probenmaterials trug mutmaßlich ebenfalls zu den erheblich differierenden Streuungen der Doppelbestimmungen und Mischproben untereinander bei.

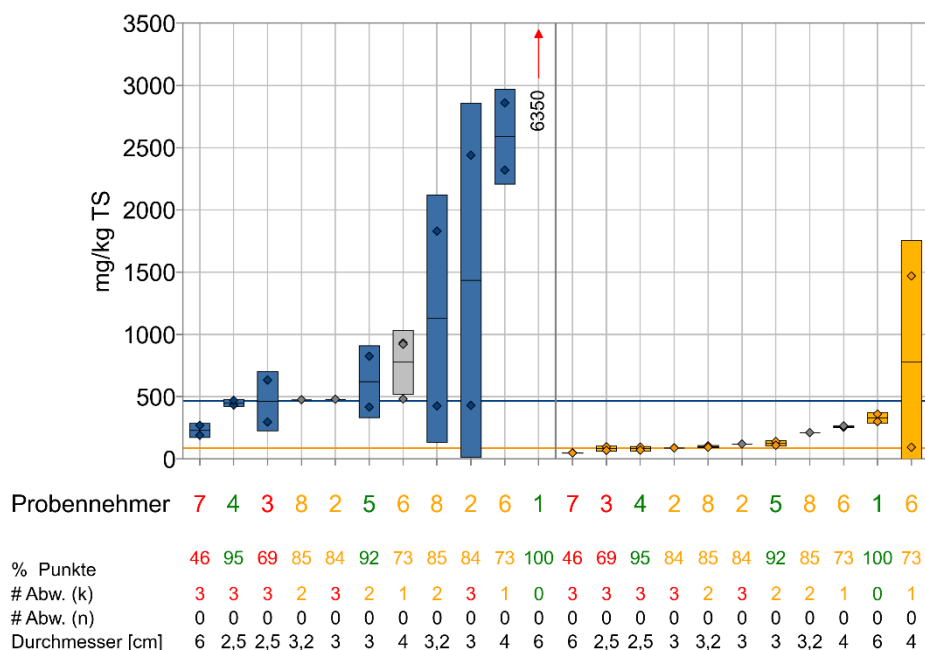
Neben den standörtlichen Verhältnissen als Quellen für eine hohe Ergebnisunsicherheit, die in einer sehr hohen Stdabw. des Gesamtverfahrens deutlich wird, kam es zu zahlreichen kritischen Abweichungen. Diese lassen sich aber nicht bezogen auf ihre Ergebnisunsicherheit auswerten, da die Wirkung der Heterogenität des Untersuchungsbereiches selbst deren Effekte überdeckt.

Ein Einfluss des Durchmessers der Probennahmegeräte ist nicht ableitbar.

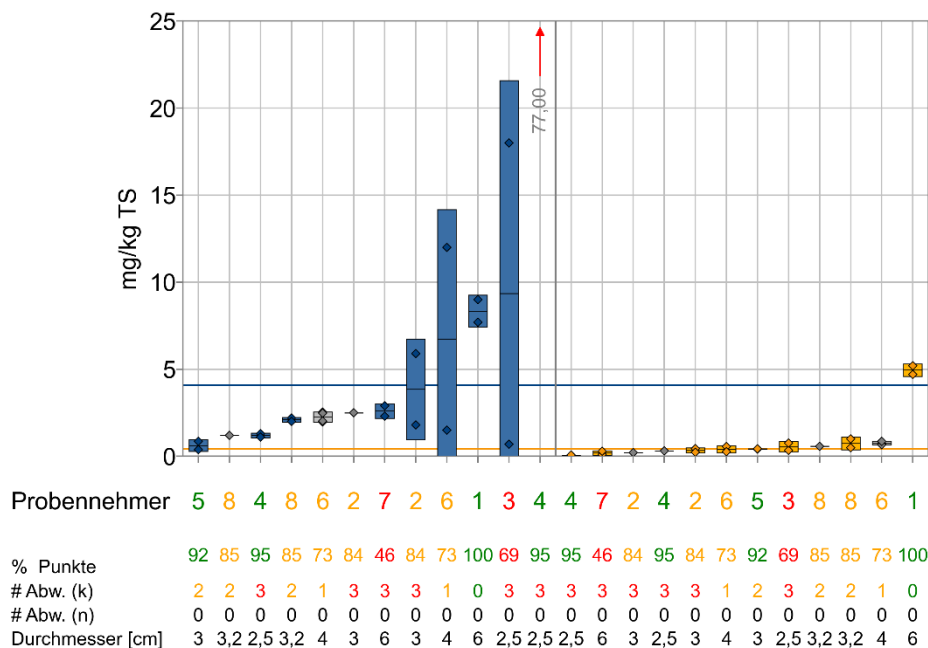
Abbildung 10: Einzeldarstellungen für den Parameter Blei (oben) und B[a]P (unten) am Standort Springe.

Blaue Rauten entsprechen den Ergebnissen für die Entnahmetiefe 0 – 0,1 m und orangefarbene Rauten der Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m. Die Balken spiegeln die Streuung der Doppelbestimmung wider. Grau hervorgehoben sind eigene Laboranalysen der Teilnehmer. Die in blau und orange markierten Werte resultieren durch Analyse der Proben in einem Labor unter Wiederholbedingungen. Prüfwerte Blei (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 200 und 400 mg/kg TS. Prüfwerte B[a]P (Kinderspielflächen, Wohngebiete): 0,5 und 1 mg/kg TS.

Blei, Springe



Benzo[a]pyren, Springe



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Tabelle 11: Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Springe.

Kennwert mg/kg TS (%)	Blei Springe 0 – 0,1 m	Blei Springe 0,1 – 0,35 m	B[a]P Springe 0 – 0,1 m	B[a]P Springe 0,1 – 0,35 m
Gehalt mit Fundamentalanteil ¹ [mg/kg TS]	1659	205	4,35	0,96
Gehalt ohne Fundamentalanteil ² [mg/kg TS]	467	89	4,09	0,44
Probenehmer-Stdabw. ³ [mg/kg TS] bzw. %	133 (8%)	18 (9%)	2,68 (62%)	0,17 (17%)
Stdabw. durch Fundamentaleffekt ⁴ [mg/kg TS] bzw. %	1738 (105%)	255 (124%)	1,02 (24%)	1,42 (148%)
Stdabw. durch Laborprobenheterogenität ⁵ [mg/kg TS] bzw. %	0 (0%)	18 (9%)	0,81 (10%)	0,15 (11%)
Wiederhol-Stdabw. Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	46 (3%)	8 (4%)	0,44 (10%)	0,11 (10%)
Stdabw. Labor-Bias Analysenverfahren ⁶ [mg/kg TS] bzw. %	96 (6%)	13 (7%)	0,76 (17%)	0,19 (20%)
Stdabw. des Gesamtverfahrens ⁷ [mg/kg TS] bzw. %	1746 (105%)	256 (125%)	3,11 (71%)	1,46 (152%)

1 – Arithmetischer Mittelwert über alle Messwerte

2 – Mittlerer Bleigehalt ohne Berücksichtigung von Einzelpartikeln, die Fundamentaleffekte hervorrufen. Wurde kein signifikanter Fundamentaleffekt festgestellt, so ist der Bleigehalt mit und ohne Fundamentalanteil nahezu identisch.

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

4 – Durch signifikante Einzelpartikel verursachte Streuung der Doppelbestimmung

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

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

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

Tabelle 12: Fundamentaleffekt auf Basis von kontaminierten Einzelpartikeln für die Parameter Blei und B[a]P am Standort Springe.

Kennwert	Blei Springe 0 – 0,1 m	Blei Springe 0,1 – 0,35 m	B[a]P Springe 0 – 0,1 m	B[a]P Springe 0,1 – 0,35 m
Einwaage / Probenportion [g]	60	60	12,5	12,5
Mittlere Anzahl von Einzelpartikeln pro Einwaage *	0,47	0,21	0,06	0,13
Welcher Anteil des Gehaltes entfällt auf Einzelpartikel?	72%	57%	6%	54%
Mittlere Kontamination je Einzelpartikel ** [mg]	152	34	0,05	0,05

* Diese Angabe bezieht sich auf kontaminierte Einzelpartikel, die einen Fundamentaleffekt verursachen. Ist die mittlere Anzahl kontaminierter Einzelpartikel 0, so ist kein Fundamentaleffekt zu verzeichnen.

** Annahme: 10% eines Partikels besteht aus dem Schadstoff

5.2 Standort-übergreifende Auswertung

Die Standort-übergreifenden Bereiche der ermittelten Unsicherheitskomponenten sind in Tabelle 13 für die Parameter Blei und Benzo[a]pyren zusammengestellt.

Die Probenehmer-Stdabw. liegt für Blei typischerweise bei ca. 10% und für B[a]P bei ca. 20%. Die Stdabw. durch Fundamentaleffekte auf Basis signifikanter Einzelpartikel kann je nach Standort erhebliche Werte annehmen und auch deutlich über 100% liegen. Das bedeutet, dass zur sicheren Charakterisierung einer Fläche eine Mischprobe, wie sie in beiden Fassungen der BBodSchV (vom 12. Juli 1999 bzw. Novelle vom 9. Juli 2021) 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 Stdabw. durch Laborprobenheterogenität liegt für Blei überwiegend im Bereich von 6% - 35% und für B[a]P im Bereich von 6% bis 29%. Wie bereits erwähnt, umfasst die Stdabw. durch Laborprobenheterogenität unterschiedliche Effekte: (1) Fundamentaleffekte aufgrund nicht signifikanter Einzelpartikel, (2) unzureichende Durchmischung und Homogenisierung der Laborprobe oder (3) eine im Vergleich zu Ringversuchsdaten höhere laborinterne Wiederholstandardabweichung. Insbesondere bei partikulären Schadstoffverteilungen können Fundamentaleffekte und eine ungenügende Homogenisierung der Laborprobe zu deutlichen Abweichungen zwischen Mehrfachbestimmungen führen.

Tabelle 13: Standort-übergreifende Bereiche der Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P.

Kennwert	Blei	B[a]P
Probenehmer-Stdabw. ³ (%)	0 - 11% typisch: 10%	0% bzw. 11% - 62% typisch: 20%
Stdabw. durch Fundamentaleffekt ⁴ (%)	0% bzw. 30% - 134%	0% bzw. 24% - 148%
Stdabw. durch Laborprobenheterogenität ⁵ (%)	0% bzw. 6% - 35%	0% bzw. 6% - 29%
Wiederhol-Stdabw. Analysenverfahren ⁶ (%)	3% - 5%	9% - 12%
Stdabw. Labor-Bias Analysenverfahren ⁶ (%)	6% - 8%	17% - 24%
Stdabw. des Gesamtverfahrens ⁷ (%), Standorte ohne Fundamentaleffekt	11% - 36%	26% - 43%
Stdabw. des Gesamtverfahrens ⁷ (%), Standorte mit Fundamentaleffekt	33% - 125%	71% - 152%

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

4 – Durch signifikante Einzelpartikel verursachte Streuung der Doppelbestimmung

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

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

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

Wenngleich die Unsicherheitskomponenten in Tabelle 13 Standort-übergreifend zusammengefasst wurden, ist hervorzuheben, dass insbesondere die Unsicherheitskomponenten Probenehmer, Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität sowohl Parameter- als auch Standort-spezifisch sind. Die Unsicherheitskomponenten je Standort und Parameter sind der besseren Veranschaulichung halber nochmals in Tabelle 16 und Tabelle 17 zusammengefasst.

Die hier dargestellten Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P resultieren aus diesem Ringversuchsprojekt und können der groben Orientierung für Probennahmen für den Wirkungspfad Boden – Mensch dienen, wenn die Vorgaben der BBodSchV (vom 12. Juli 1999) bei der Probennahme und Analytik vollständig erfüllt sind. Es ist jedoch grundsätzlich eine Einzelfall-bezogene Beurteilung erforderlich.

Um zu verdeutlichen, welchen Anteil die Komponenten Probenehmer, Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität an der Standardabweichung des Gesamtverfahrens haben, ist die Summe dieser Unsicherheitskomponenten zusammen mit den zufälligen und systematischen Abweichungen des Analysenverfahrens (gemäß Ringversuchsdaten) in Tabelle 14 für Blei und in Tabelle 15 für B[a]P zusammengefasst.

Für Blei liegt der Anteil der Varianz aus Probenehmer, Fundamentaleffekt und Laborprobenheterogenität an der Varianz des Gesamtverfahrens zwischen 60% und 100%. Diese 3 Komponenten dominieren für die hier untersuchten Standorte die Standardabweichung des Gesamtverfahrens.

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 Probenehmer, Fundamentaleffekt und Laborprobenheterogenität am Gesamtverfahren zwischen 51% und 98%.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, wie wichtig die Komponenten Probenehmer, 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. Auch die Mehrfachbestimmung einer Laborprobe erweist sich als 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.

Tabelle 14: Summe der Unsicherheitskomponenten zusammen mit den zufälligen und systematischen Abweichungen des Analysenverfahrens (gemäß Ringversuchsdaten) für den Parameter Blei.

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

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

Tabelle 15: Summe der Unsicherheitskomponenten zusammen mit den zufälligen und systematischen Abweichungen des Analysenverfahrens (gemäß Ringversuchsdaten) 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 Fundamentanteil [mg/kg TS]	B[a]P-Gehalt ohne Fundamentanteil [mg/kg TS]	Probenehmer-Stdabw., Fundamentaleffekt, Laborprobenheterogenität (%)	Wiederhol-Stdabw. und Labor-Bias des Analysenverfahrens (%)	Stdabw. des Gesamtverfahrens (%)	Anteil der Varianz aus Probenehmer, Fundamentaleffekt und Laborprobenheterogenität an der Varianz des Gesamtverfahrens
Buch	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	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	0,0-0,1	--	--	--	--	--	--
	0,1-0,35	--	--	--	--	--	--
Kempten	0,0-0,1	--	--	--	--	--	--
	0,1-0,35	--	--	--	--	--	--
Lübeck	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	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 16: Unsicherheitskomponenten für den Parameter Blei.

Der Prüfwert für Blei liegt gemäß BBodSchV (vom 12. Juli 1999) bei 200 bzw. 400 mg/kg TS (Kinderspielflächen bzw. Wohngebiete).

Standort	Entnahmetiefe [m]	Bleigehalt mit Fundamentalanteil [mg/kg TS]	Bleigehalt 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	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	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	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	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	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	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 17: Unsicherheitskomponenten für den Parameter Benzo[a]pyren.

Der Prüfwert für Benzo[a]pyren liegt gemäß BBodSchV (vom 12. Juli 1999) 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 Fundamenteffekt [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	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	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	0,0-0,1	--	--	--	--	--	--	--	--
	0,1-0,35	--	--	--	--	--	--	--	--
Kempten	0,0-0,1	--	--	--	--	--	--	--	--
	0,1-0,35	--	--	--	--	--	--	--	--
Lübeck	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	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%)

6 Ermittlung typischer Messunsicherheiten

6.1 Grundlagen

Messunsicherheit ist definiert als „nichtnegativer Parameter, der die Streuung derjenigen Werte kennzeichnet, die einer Messgröße Y auf der Grundlage der benutzten Informationen beigeordnet ist“ (Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 200:2012, Definition 2.26).

Messunsicherheit wird häufig als Standardabweichung ausgedrückt und zur Berechnung eines symmetrischen Unsicherheitsintervalls um das Messergebnis genutzt. Angenommen, bei einer bekannten Konzentration x bezeichnet $\sigma_{Ges}^2(x)$ die Standardabweichung des Gesamtverfahrens. Diese kann als Schätzwert für die Standardmessunsicherheit für die Messgröße Y als Funktion von x genutzt werden:

$$u(x) = \sqrt{\sigma_{Ges}^2(x)}$$

Die erweiterte Messunsicherheit ergibt sich dann wie folgt:

$$U(x) = k \cdot u(x)$$

Wobei der Erweiterungsfaktor mit k bezeichnet ist. Ein Wert von $k = 2$ entspricht dabei einem Überdeckungsintervall von ca. 95%. Die erweiterte Messunsicherheit wird häufig zur Berechnung eines symmetrischen Messunsicherheitsintervalls der Form $y \pm U$ genutzt.

Symmetrische Messunsicherheitsintervalle können jedoch im Fall von Heteroskadasitizität, d.h. ungleichen Streuungen im betrachteten Konzentrationsbereich irreführend sein. Das soll anhand des nachfolgenden Beispiels kurz erläutert werden (Uhlig et al. (2023)).

In diesem Beispiel wird davon ausgegangen, dass die relative Messunsicherheit bereits bekannt ist und über den relevanten Konzentrationsbereich konstant 35 % beträgt. Wenn das Messergebnis $y = 10 \mu\text{g/kg}$ ist, dann ergibt sich bei Anwendung des $y \pm U$ -Ansatzes mit $k = 2$ und mit der Standardunsicherheit, die sich aus dem bekannten 35 % RSD-Wert ergibt, ein Messunsicherheitsintervall von $[3, 17]$. Gemäß der JCGM-Definition der Messunsicherheit (Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 200:2012, Definition 2.26) bedeutet dies, dass der Wert $y = 3$ vernünftigerweise der Messgröße zugeschrieben werden könnte. Wäre das Messergebnis jedoch $y = 3 \mu\text{g/kg}$ (statt $y = 10 \mu\text{g/kg}$) gewesen, würde die Anwendung derselben 35 % relativen Messunsicherheit zu einem Unsicherheitsintervall von $[0,9, 5,1]$ führen. Da der ursprüngliche Wert von $y = 10$ nicht in diesem zweiten Intervall liegt, ist zu erkennen, dass der Ansatz $y \pm U$ in einer solchen Situation inkonsistent ist.

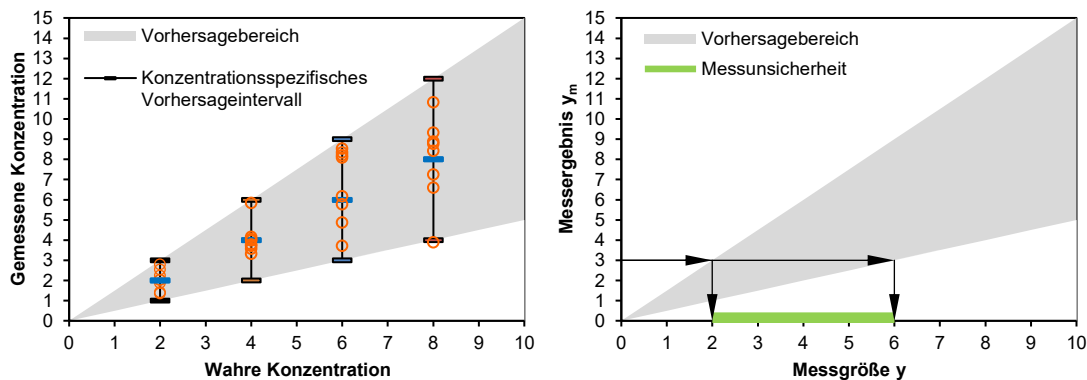
Im Bereich von chemischen Bodenuntersuchungsverfahren konnte gezeigt werden, dass die Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen konzentrationsabhängig ist (UBA-Projekt 126871 (UBA Texte 56/2021)). Die Ermittlung der Messunsicherheit auf Basis eines symmetrischen Ansatzes kann zu irreführenden Unsicherheitsintervallen führen. Aus diesem Grund wurden in diesem Vorhaben mathematisch-statistische Ansätze zur Ermittlung einer asymmetrischen Unsicherheit erarbeitet. Das mathematische Grundmodell wurde von den Autoren bereits im UFOPLAN-Vorhaben FKZ 3715 74299 0 entwickelt („Umgang mit der Messunsicherheit bei der Überschreitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“). Eine detaillierte Darstellung findet sich in Uhlig et al. (2023). Ferner hat das Modell Eingang gefunden in ISO/TS 23471:2022. Im Folgenden soll dieses Grundmodell hier kurz veranschaulicht werden:

Zunächst erfolgt in Schritt 1 die Konstruktion eines sog. Fehlerschwankungsbereichs (Prediction Range). Dieses Intervall spiegelt den Grad der Übereinstimmung von Prüfergebnissen bei einer

vorgegebenen Konzentration und unter festgelegten Bedingungen wider. Bei einem gewählten Wahrscheinlichkeitsniveau (z. B. $p = 95\%$) liegt ein nachfolgendes Testergebnis mit der Wahrscheinlichkeit p innerhalb des Vorhersageintervalls. Sobald der Vorhersagebereich berechnet wurde, kann das Messunsicherheitsintervall für ein Prüfergebnis (z. B. bei Routineprüfungen) ermittelt werden.

Der Ausgangspunkt für Schritt 2 ist ein Prüfergebnis, das auf der y_m -Achse angezeigt wird. Der Schnittpunkt des y_m -Wertes mit der oberen Vorhersagekurve wird auf die y -Achse projiziert, um die untere Messunsicherheitsgrenze zu erhalten. Für Messwerte unterhalb dieses y -Wertes ist zu erwarten, dass die Messergebnisse unter dem y_m -Wert liegen. Zweitens wird der Schnittpunkt des y_m -Wertes mit der unteren Vorhersagekurve auf die y -Achse projiziert, um die obere Messunsicherheitsgrenze zu erhalten. Für eine Messgröße oberhalb dieses y -Wertes ist zu erwarten, dass die Messergebnisse größer als der y_m -Wert sind. Das sich daraus ergebende Intervall der y -Achse (graues horizontales Band, das sich an die y -Achse schmiegt) entspricht somit den Werten, die "vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können".

Abbildung 11: Fehlerschwankungsbereich und Prinzip der Ermittlung der asymmetrischen Unsicherheit.



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

6.2 Ansätze zur Ermittlung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit

Im Rahmen des Projektes 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. Es sei explizit darauf hingewiesen, dass in diesem Vorhaben der Schwerpunkt auf der Ermittlung der Ergebnisunsicherheit lag.

Die hier erarbeitete Vorgehensweise zu Ermittlung der Ergebnisunsicherheit bei Bodenuntersuchungen kann dann Einsatz finden, wenn im Rahmen einer orientierenden oder Detailuntersuchung die Beprobung einer Fläche nach BBodSchV (vom 12. Juli 1999) erfolgte, und gutachterliche Informationen zur Belastungssituation (Kontaminationshypothese) und Probennahme sowie Informationen zur chemischen Analyse vorliegen. Es erfolgt die Berücksichtigung von Einzelfall-spezifischen Informationen im Rahmen der Ergebnisunsicherheitsberechnung. 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.

Für die in diesem Vorhaben untersuchten Standorte wurde einerseits die Ergebnisunsicherheit gemäß dem Ansatz aus FKZ 3715 74 299 0 (UBA Texte 84/2020) ermittelt. Annahmen zur Kontaminationshypothese und Belastung mit Fremdpartikeln beruhen auf der gutachterlichen Erfahrung der Auftragnehmer. Aus diesem Grund wird dieser Ansatz nachfolgend als gutachterliche Abschätzung der Ergebnisunsicherheit bezeichnet. Neben der Ergebnisunsicherheit wurde zudem die Indizienkraft berechnet. 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. Ab einem Wert von 0,95 liegt der Ergebnisunsicherheitsbereich vollständig oberhalb des Prüf- bzw. Maßnahmenwertes.

Andererseits wurde auf Basis der statistischen Auswertung der Ringversuchsdaten und den geschätzten Unsicherheitskomponenten der Ergebnisunsicherheitsbereich für die hier untersuchten Standorte berechnet. Diese Vorgehensweise ist im Rahmen des Forschungsvorhabens möglich, weil durch die Probennahme durch mehrere Teams, und die Mehrfachanalyse im Labor eine Schätzung der Einzelkomponenten der Ergebnisunsicherheit möglich war. Aus diesem Grund wird dieser Ansatz nachfolgend als statistisch abgeleitete Abschätzung der Ergebnisunsicherheit bezeichnet. In der Praxis, d.h. im Vollzug ist eine statistische Ableitung der Ergebnisunsicherheit nur in Ausnahmefällen möglich, weil insbesondere Fundamentaleffekte sehr stark vom jeweiligen Standort abhängig sind.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens erfolgte eine Gegenüberstellung der gutachterlich und statistisch abgeschätzten Ergebnisunsicherheit sowie der Indizienkraft in Bezug auf die Überschreitung der Prüfwerte für eine sensible Nutzung.

Auf Basis dieser Gegenüberstellung kann ein qualitativer Vergleich des gutachterlichen Ansatzes mit dem statistisch abgeleiteten Ansatz erfolgen. Dadurch kann der gutachterliche Ansatz einerseits plausibilisiert werden, und andererseits auch Möglichkeiten zur Weiterentwicklung aufgezeigt werden.

Ergänzend erfolgt die Betrachtung der speziellen Situation, dass weder Fundamentaleffekte aufgrund signifikanter Einzelpartikel noch Effekte durch Laborprobenheterogenität einen

signifikanten Beitrag zur Ergebnisunsicherheit liefern, und eine vereinfachte Schätzung möglich ist.

Alle zuvor skizzierten Herangehensweisen folgen den Prinzipien von ISO/TS 23471 in Bezug auf die Ermittlung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit. Jedoch gibt es Unterschiede in der Modellierung einzelner Unsicherheitskomponenten. Das mathematische Grundmodell gemäß ISO/TS 23471 unterstellt eine additive Varianzfunktion, d. h. es gibt

- ▶ eine konstante Fehlerkomponente und
- ▶ eine zur Konzentration proportionale Fehlerkomponenten.

Die Standardabweichung wird durch $\sigma = \sqrt{a + b \cdot c^2}$ mit beliebigen positiven Parametern a und b modelliert. Mit diesem Modellansatz wird das Grundrauschen des Messsystems berücksichtigt, denn bei einem Konzentrationswert von 0 ergibt sich für die absolute Standardabweichung der Wert a anstatt des Wertes 0. Der Nachteil besteht jedoch darin, dass bei höheren Konzentrationen keine weitere Reduzierung der relativen Standardabweichung beschrieben werden kann. Der letztgenannte Effekt ist jedoch speziell bei stark matrixbelasteten Proben nicht ungewöhnlich.

Nachfolgend sind für die gutachterlichen Herangehensweise, die statisch abgeleitete Herangehensweise und den Sonderfall, dass keine Fundamentaleffekte vorliegen, die berücksichtigten Unsicherheitskomponenten und zu Grunde liegende Varianzfunktion beschrieben. Additive Varianzfunktionen kommen dabei bei der statistisch abgeleiteten Herangehensweise zum Einsatz.

Ursprünglich vorgesehen war zudem die Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf Basis der Methodik von Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 106:2012, die auf einem Bayes'schen Ansatz basiert. Dieser Ansatz basiert auf der Idee, dass der Gutachter in der Regel schon vor der Messung eine Vorstellung von dem Kontaminationsniveau an dem Standort hat. Diese Vorstellung wird als a-priori Verteilung über den Bayes-Ansatz mit den tatsächlich gemessenen Werten verknüpft. In den im Rahmen dieses Vorhabens vorgenommenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass dieser Ansatz dann brauchbare und plausible Ergebnisse liefert, wenn die Vorstellung des Gutachters und die tatsächlichen Messergebnisse nicht allzu weit auseinander liegen. Bei stärkeren Diskrepanzen und insbesondere bei großen Fundamentaleffekten lieferten die gewählten Ansätze teilweise wenig plausible Ergebnisse, so dass auf eine detailliertere Betrachtung verzichtet wurde.

Nachfolgend werden die Unsicherheitskomponenten der vorgestellten Ansätze sowie deren Berechnungsansatz zusammengefasst. In den Kapiteln 6.3 und 6.4 werden die entsprechenden Ergebnisse für Blei und B[a]P dargestellt und diskutiert.

6.2.1 Gutachterlich abgeleitete Ermittlung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit gemäß Vorhaben FKZ 3715 74 299 0

Nachfolgend sind für die gutachterlich abgeleitete Ermittlung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit die einzelnen Unsicherheitskomponenten sowie deren Berechnungsansatz kurz erläutert.

Unsicherheitskomponenten:

- ▶ Unsicherheit durch räumlich heterogene Verteilung der Schadstoffe
- ▶ Unsicherheit der Probennahme (systematische und zufällige Abweichungen)
- ▶ Unsicherheit durch Fundamentalvariabilität
- ▶ Analytische Unsicherheit (systematische und zufällige Abweichungen)

Berechnungsansätze:

Die Unsicherheit durch räumlich heterogene Verteilung der Schadstoffe resultiert aus den gutachterlichen Annahmen zur Schadstoffverteilung in der Fläche sowie den Abweichungen zwischen Mischproben.

Die Unsicherheit der Probennahme bzw. des Probennahmeverfahrens wird mit einer systematischen und einer zufälligen Komponente über ein konzentrationsabhängiges Modell geschätzt.

Die Unsicherheit durch Fundamenteffekte basiert auf Simulationsberechnungen, und hängt ab vom Schadstoffgehalt der Fläche, der Korngröße von Boden- und Störpartikeln sowie den Volumina und dem Vermahlungsgrad bei der Probenvorbereitung.

Die analytische Unsicherheit wird über ein konzentrationsabhängiges Modell geschätzt, welches systematische und zufällige Abweichungen des Analysenverfahrens berücksichtigt. Die Modellierung erfolgt über eine HorRat korrigierte Horwitzfunktion. Die aus der Horwitzfunktion abgeleitete relative Standardabweichung errechnet sich gemäß

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

wobei c die Konzentration des Analyten in kg/kg bezeichnet (Horwitz (1982)). Für Konzentrationen < 120 ppb (120 µg/kg) wird die relative Standardabweichung auf 22% gesetzt.

Die Horwitzfunktion berücksichtigt jedoch nicht das Grundrauschen des Messsystems, d.h. bei der Konzentration 0 wird auch eine Standardabweichung von 0 erhalten. Die aus der HorRat-korrigierten Horwitzfunktion abgeleitete relative Standardabweichung errechnet sich gemäß

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

Der Horwitz-Ratio (HorRat) ist der Quotient aus Vergleichsstandardabweichung und Horwitzfunktion. Ein HorRat-Wert deutlich größer (kleiner) als 1 bedeutet, dass die erreichte Vergleichsstandardabweichung deutlich größer (kleiner) als die zu erwartende theoretische Standardabweichung ist.

HorRat-Werte wurden auf Basis des UBA-Vorhabens 126871 (UBA Texte 56/2021) berechnet.

6.2.2 Statistisch abgeleitete Ermittlung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit

Nachfolgend sind für die statistisch abgeleitete Ermittlung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit die einzelnen Unsicherheitskomponenten sowie deren Berechnungsansatz kurz erläutert.

Unsicherheitskomponenten:

- ▶ **Probenehmer-Standardabweichung**
Kombinierte Unsicherheit aus Probenentnahme und räumlich heterogener Verteilung der Schadstoffe in der Fläche
- ▶ **Laborprobenheterogenitäts-Standardabweichung**
Unsicherheit bedingt durch heterogene Schadstoffverteilung innerhalb der Laborprobe
- ▶ **Fundamentaleffekt-Standardabweichung**
Unsicherheit bedingt durch Fundamentaleffekte (bedingt durch signifikante Einzelpartikel)
- ▶ **Wiederhol-Standardabweichung**
Unsicherheit des Analysenverfahrens unter Wiederholbedingungen
- ▶ **Labor-Bias**
Unsicherheit des Analysenverfahrens bedingt durch systematische Abweichungen zwischen Laboren

Berechnungsansätze:

Für die Berechnung der Probenehmer-Stdabw, der Laborprobenheterogenitäts-Stdabw. und der Fundamentaleffekt-Stdabw. wurden das in Kapitel 5 beschriebene Verfahren entwickelt und angewendet. Für den Parameter B[a]P wird für alle drei Komponenten eine konstante relative Standardabweichung unterstellt.

Die analytische Unsicherheit wird über eine additive Varianzfunktion mit einer konstanten und einer proportionalen Fehlerkomponente wie folgt modelliert: $\sigma = \sqrt{a + b \cdot c^{1,85}}$. Dies entspricht dem Vorgehen aus dem UBA-Projekt 126871 (UBA Texte 56/2021).

Für den Parameter Blei erfolgte eine kombinierte Modellierung der analytischen Unsicherheit und Laborprobenheterogenität dem Modellansatz $\sigma = \sqrt{a + b \cdot c^{1,85}}$.

6.2.3 Ermittlung der asymmetrischen Ergebnisunsicherheit, wenn Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind

Nachfolgend sind für den Sonderfall, dass Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind, die Unsicherheitskomponenten sowie deren Berechnungsansatz kurz erläutert.

Unsicherheitskomponenten:

- ▶ **Probenehmer-Standardabweichung**
Kombinierte Unsicherheit aus Probenentnahme und räumlich heterogener Verteilung der Schadstoffe in der Fläche
- ▶ **Wiederhol-Standardabweichung**
Unsicherheit des Analysenverfahrens unter Wiederholbedingungen
- ▶ **Labor-Bias**
Unsicherheit des Analysenverfahrens bedingt durch systematische Abweichungen zwischen Laboren

Berechnungsansätze:

Die Berechnung der Probenehmer-Stdabw. basiert auf den Ausführungen in Kapitel 5. Es wird eine konstante relative Standardabweichung unterstellt.

Die analytische Unsicherheit wird über eine additive Varianzfunktion mit einer konstanten und einer proportionalen Fehlerkomponente wie folgt modelliert: $\sigma = \sqrt{a + b \cdot c^{1,85}}$. Dies entspricht dem Vorgehen aus dem UBA-Projekt 126871 (UBA Texte 56/2021).

6.3 Ergebnisunsicherheit für den Parameter Blei

6.3.1 Gutachterlich abgeleitete asymmetrische Ergebnisunsicherheit

Für die Ermittlung der gutachterlich abgeleiteten Ergebnisunsicherheit gemäß Vorhaben FKZ 3715 74 299 0 (UBA Texte 84/2020) wurden die Begutachtungsergebnisse des Auftragnehmers herangezogen. Das sind einerseits Informationen zur Standortgenese, Bodenart, Belastung mit Fremdpartikeln als auch Verteilung innerhalb der Fläche (siehe Kapitel 3). Je nach Standort und Entnahmetiefe ergeben sich somit Einzelfall-bezogene Randbedingungen.

Zudem wurde die Anzahl Einstiche je Mischprobe berücksichtigt und Informationen zur chemischen Analyse (Volumina/Einwaagen, Vermahlungsgrad) vom Labor abgefragt und einbezogen. Zur Abschätzung der analytischen Unsicherheit wurde eine HorRat-korrigierte Horwitzfunktion genutzt (siehe UBA-Projekt 126871 (UBA Texte 56/2021)). Zudem wurde berücksichtigt, dass eine Doppelbestimmung unter Wiederholbedingungen erfolgte. Da sowohl die Anzahl der Einstiche je Mischprobe vorgegeben war als auch die chemische Analyse einheitlich erfolgte, ergeben sich für diese Informationen die gleichen Werte für alle Standorte. Lediglich der HorRat-Wert ist als konzentrationsabhängige Größe spezifisch für die Standorte.

Die genutzten Informationen für die Abschätzung der gutachterlich abgeleiteten asymmetrischen Ergebnisunsicherheit sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Es wurde einheitlich von einer Flächengröße von ca. 1000 m² ausgegangen.

Der Ergebnisunsicherheitsbereich jeweils für den kleinsten und größten Probennehmer-spezifischen Mittelwert ist in Tabelle 19 zusammengestellt. Ergänzend ist in Abbildung 12 für jeden Standort der Ergebnisunsicherheitsbereich für den mittleren Bleigehalt je Probennehmer dargestellt. Der arithmetische Gesamtmittelwert ist als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Für eine qualitative Bewertung der gutachterlich abgeleiteten Herangehensweise zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit wurde zudem ermittelt, wie viel Prozent der Probennehmer-spezifischen Unsicherheitsbereiche den arithmetischen Gesamtmittelwert, d.h. den wahren Wert, enthalten. Je höher dieser Anteil ist, desto plausibler sind die gewählte Herangehensweise und die getroffenen Annahmen.

Für die Standorte Buch, Hilbersdorf und Kempten überdecken alle Ergebnisunsicherheitsbereiche den arithmetischen Gesamtmittelwert. Die getroffenen Annahmen zur Belastungssituation und Verteilung der Schadstoffe im zu betrachtenden Bodenvolumen können als plausibel angesehen werden. Für diese Standorte wurde eine hohe Homogenität der Schadstoffverteilung (80% – 95%) unterstellt sowie davon ausgegangen, dass keine signifikanten Effekte durch Einzel- und Fremdpartikel vorhanden sind.

Für den Standort Düsseldorf liegt der arithmetische Gesamtmittelwert in 86% der Fälle innerhalb der Probennehmer-spezifischen Ergebnisunsicherheitsbereiche. Die Annahmen zur Belastungssituation und Verteilung der Schadstoffe erscheinen hier plausibel. Für die Entnahmetiefe 0-0,1 m wurde eine geringe Homogenität (50%) unterstellt. Zudem wurde angenommen, dass Fremdpartikel einen geringen Anteil an der Gesamtbelastung verursachen.

Für die Standorte Lübeck und Springe wurde aufgrund der Standortgenese und der Begutachtung vor Ort angenommen, dass die Schadstoffe sehr inhomogen in der Fläche verteilt sind (50%). Zudem wurde angenommen, dass Schadstoffe nicht nur an Bodenpartikeln anhaften, sondern auch in Form von Fremdpartikeln (z.B. Tontaubensplitter im Fall von Springe) vorliegen. Es wurde von einem worst-case Szenario ausgegangen und ein Durchmesser von 2,0 mm für Fremdpartikel unterstellt. Für Lübeck wurde unterstellt, dass Fremdpartikel einen Anteil von 20% an der Gesamtbelastung ausmachen, und für Springe sogar 80% bzw. 70%.

Betrachtet man für Lübeck nun den Anteil Probenehmer, bei denen der arithmetische Mittelwert im Ergebnisunsicherheitsintervall liegt, so resultiert ein Wert von 86%. Die getroffenen Annahmen können also als plausibel angesehen werden.

Der Anteil Probenehmer, bei denen der arithmetische Mittelwert im Ergebnisunsicherheitsintervall liegt, fällt für den Standort Springe hingegen mit 25% für die Entnahmetiefe 0-0,1 m klein aus. Für die Entnahmetiefe 0,1-0,35 m liegt der Anteil immerhin bei 75%.

Überdeckt der arithmetische Gesamtmittelwert nicht den Probenehmer-spezifischen Ergebnisunsicherheitsbereich so ist das ein Hinweis darauf, dass die Abschätzung zu konservativ war und der Ergebnisunsicherheitsbereich zu klein ausfällt. Im Rahmen des Ringversuchs konnten starke Fundamentaleffekte am Standort Springe beobachtet werden (siehe Kapitel 5). Es liegt nahe, dass mittels der Simulationsrechnungen diese Effekte nicht im tatsächlichen Ausmaß abgebildet werden konnten und somit der Ergebnisunsicherheitsbereich kleiner ausfällt als er tatsächlich ist.

Die im Rahmen von FKZ 3715 74 299 0 (UBA Texte 84/2020) erarbeitete Herangehensweise zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit unterstellt zunächst, dass 10% des Partikels aus Schadstoff besteht. Das kann dazu führen, dass Fundamentaleffekte unterschätzt werden.

Um Fundamentaleffekte mittels Simulationsrechnungen besser abzubilden, ist es notwendig weitere Annahmen zur Belastung von Partikeln mit Schadstoffen zu integrieren. Das betrifft einerseits den Schadstoffanteil je Partikel als auch die Verteilung der Schadstoffe von Partikel zu Partikel.

Tabelle 18: Randbedingungen der gutachterlichen Bewertung für den Parameter Blei.

Mittelsand (0,63 mm); Ton/Schluff (0,063 mm)

Standort	Entnahmetiefe [m]	Homogenität der Schadstoffverteilung in der Fläche (100% = homogen)	Durchmesser Bodenpartikel [mm]	Durchmesser Fremdpartikel [mm]	Anteil an Gesamtbelastung, die durch Fremdpartikel verursacht wird	Anzahl Einstiche je Mischprobe	Volumen Laborprobe [L]	Vermahlene Masse [g]	Durchmesser nach Vermahlung [mm]	Masse Analysenportion [g]	HorRat
Buch	0,0-0,1	95%	0,63 mm			25	3	60	0,01	1,5	1,1
	0,1-0,35	95%	0,63 mm			25	3	60	0,01	1,5	1,1
Düsseldorf	0,0-0,1	50%	0,63 mm	1,6	15%	25	3	60	0,01	1,5	1,0
	0,1-0,35	85%	0,63 mm			25	3	60	0,01	1,5	1,0
Hilbersdorf	0,0-0,1	80%	0,063 mm			25	3	60	0,01	1,5	1,2
	0,1-0,35	80%	0,063 mm			25	3	60	0,01	1,5	1,2
Kempten	0,0-0,1	80%	0,063 mm			25	3	60	0,01	1,5	1,0
	0,1-0,35	80%	0,063 mm			25	3	60	0,01	1,5	1,0
Lübeck	0,0-0,1	50%	0,063 mm	2,0	20%	25	3	60	0,01	1,5	1,1
	0,1-0,35	50%	0,063 mm	2,0	20%	25	3	60	0,01	1,5	1,1
Springe	0,0-0,1	50%	0,063 mm	2,0	80%	25	3	60	0,01	1,5	1,4
	0,1-0,35	50%	0,063 mm	2,0	70%	25	3	60	0,01	1,5	1,1

Tabelle 19: Ergebnisunsicherheit für den Parameter Blei gemäß dem gutachterlichen Ansatz.

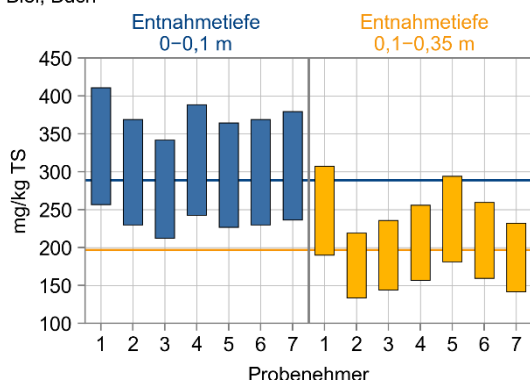
PN = Probenehmer

Standort	Entnahmetiefe [m]	Arithmetischer Mittelwert [mg/kg]	Min. bzw. max. PN-spezifischer mittlerer Bleigehalt [mg/kg]	Ergebnisunsicherheit (90%)	Anteil PN, bei denen der arith. Mittelwert im Ergebnisunsicherheitsintervall liegt
Buch	0,0-0,1	289	263	212 - 342	100%
	0,0-0,1	289	318	257 - 411	100%
	0,1-0,35	197	167	134 - 219	100%
	0,1-0,35	197	236	190 - 308	100%
Düsseldorf	0,0-0,1	110	79	50 - 166	86%
	0,0-0,1	110	181	118 - 373	86%
	0,1-0,35	88	64	49 - 90	86%
	0,1-0,35	88	120	92 - 167	86%
Hilbersdorf	0,0-0,1	1481	1080	826 - 1545	100%
	0,0-0,1	1481	1620	1243 - 2305	100%
	0,1-0,35	1439	1205	922 - 1721	100%
	0,1-0,35	1439	1625	1247 - 2312	100%
Kempten	0,0-0,1	33	30	22 - 45	100%
	0,0-0,1	33	39	29 - 57	100%
	0,1-0,35	30	24	18 - 36	100%
	0,1-0,35	30	37	28 - 55	100%
Lübeck	0,0-0,1	283	212	136 - 446	86%
	0,0-0,1	283	440	286 - 903	86%
	0,1-0,35	310	221	141 - 463	86%
	0,1-0,35	310	646	423 - 1316	86%
Springe	0,0-0,1	1659	231	137 - 531	25%
	0,0-0,1	1659	6350	4198 - 12782	25%
	0,1-0,35	205	49	23 - 141	75%
	0,1-0,35	205	782	504 - 1617	75%

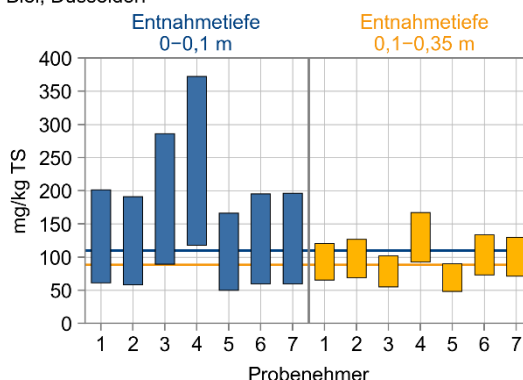
Abbildung 12: Ergebnisunsicherheit für den Probenehmer-spezifischen mittleren Bleigehalt.

Der Ergebnisunsicherheitsbereich für die Entnahmetiefe 0 – 0,1 m ist in blau dargestellt, und für die Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m in orange. Der Gesamtmittelwert ist als blaue bzw. orange Linie eingezeichnet.

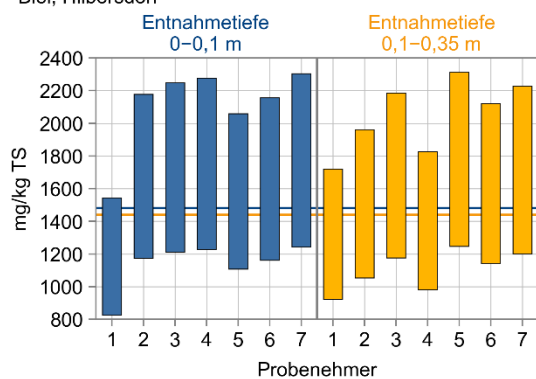
Blei, Buch



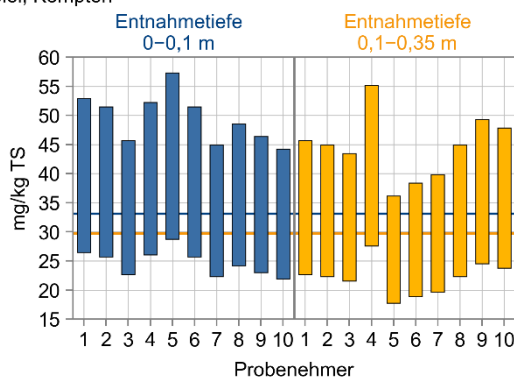
Blei, Düsseldorf



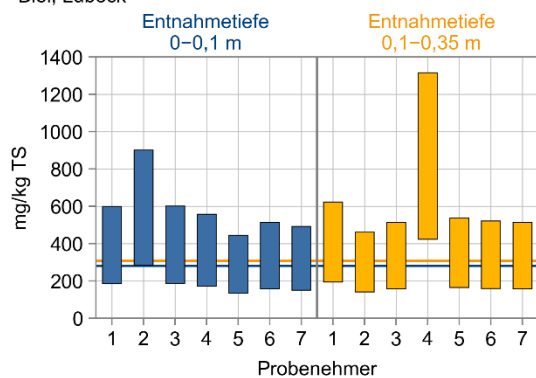
Blei, Hilbersdorf



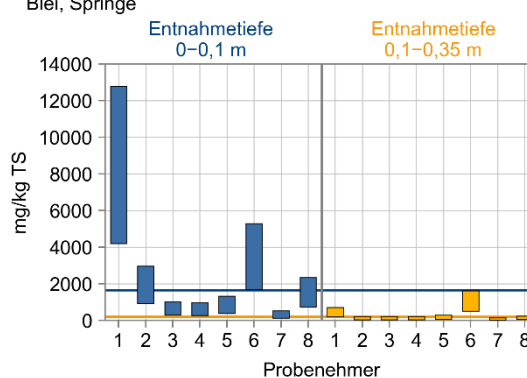
Blei, Kempton



Blei, Lübeck



Blei, Springe



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

6.3.2 Statistisch abgeleitete asymmetrische Ergebnisunsicherheit

Für die Ermittlung der statistisch abgeleiteten Ergebnisunsicherheit wurden die Unsicherheitskomponenten wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben berechnet. Dabei sei nochmal darauf hingewiesen, dass die Probennehmer-Stdabw. und Fundamentaleffekt-Stdabw. Standort-spezifisch als konstante relative Abweichung modelliert werden. Die analytische Unsicherheit und Laborprobenheterogenität werden über eine konzentrationsabhängige Funktion berechnet.

Der Ergebnisunsicherheitsbereich jeweils für den kleinsten und größten Probennehmer-spezifischen Mittelwert ist in Tabelle 20 zusammengestellt. Ergänzend ist in Abbildung 13 für jeden Standort der Ergebnisunsicherheitsbereich für den mittleren Bleigehalt je Probennehmer dargestellt. Der arithmetische Gesamtmittelwert ist als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Für die Standorte Lübeck (Entnahmetiefe 0,1-0,35 m) und Springe ist festzuhalten, dass der Ergebnisunsicherheitsbereiche aufgrund der erheblichen Fundamentaleffekte nach oben unbeschränkt sind. Es lässt sich lediglich die Untergrenze angeben. In Tabelle 20 ist in diesen Fällen in der Spalte „Ergebnisunsicherheit (90%)“ die Angabe „> Untergrenze“ eingetragen. In Abbildung 13 ist der Unsicherheitsbereich aus Gründen der Darstellung bei einem Wert von 1000 (Lübeck 0,1-0,35 m) bzw. 4000 mg/kg Blei (Springe) abgeschnitten.

Für eine qualitative Bewertung der Ermittlung der Ergebnisunsicherheit wurde zudem ermittelt, wie viel Prozent der Probennehmer-spezifischen Unsicherheitsbereiche den arithmetischen Gesamtmittelwert, d.h. den wahren Wert, enthalten. Je höher dieser Anteil ist, desto plausibler ist der Berechnungsansatz.

Mit Ausnahme von Düsseldorf (Entnahmetiefe 0-0,1 m) ist der Anteil Probennehmer, bei denen der arithmetische Gesamtmittelwert im Ergebnisunsicherheitsintervall liegt, zwischen 86% und 100%.

Für den Standort Düsseldorf, Entnahmetiefe 0,1-0,35 m ist jedoch festzuhalten, dass der Anteil nur bei 57% liegt. In diesem Fall ist die Laborprobenheterogenität deutlich größer ausgefallen als mittels Varianzmodell geschätzt. Dadurch resultiert eine Unterschätzung des Beitrags dieser Unsicherheitskomponente und der Ergebnisunsicherheitsbereich fällt zu eng aus.

Insgesamt betrachtet kann festgehalten werden, dass die Berechnungsmethode für die Ergebnisunsicherheit als plausibel betrachtet werden kann. Im Fall der kombinierten Schätzung von Laborprobenheterogenität und analytischer Unsicherheit ist es jedoch möglich, dass in einigen Fällen eine Unterschätzung erfolgt, d.h. die Unsicherheit kann auch deutlich größer ausfallen.

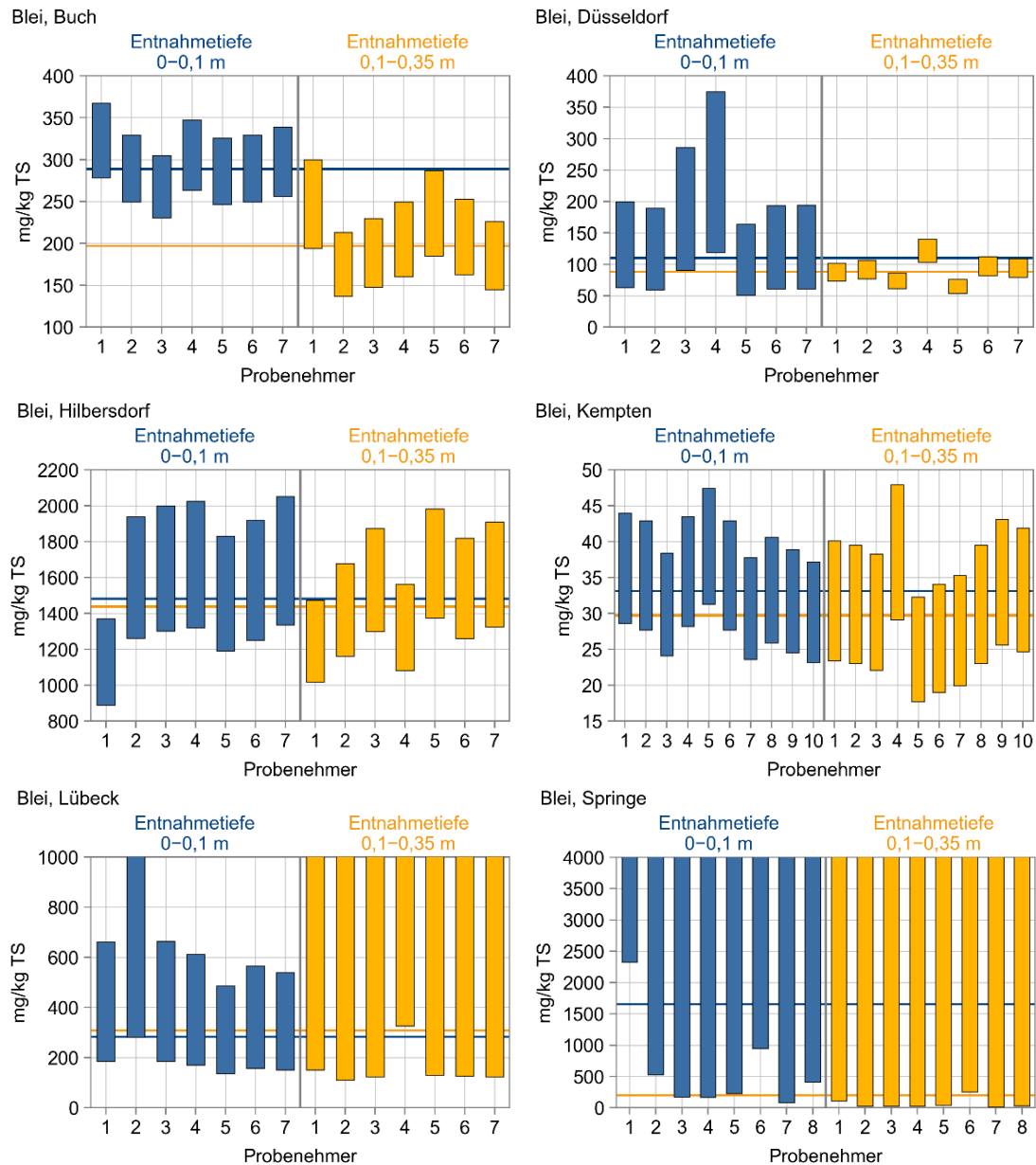
Tabelle 20: Ergebnisunsicherheit für den Parameter Blei gemäß dem statistischen Ansatz.

PN = Probenehmer. Ein Wert von „>“ bedeutet, dass die Ergebnisunsicherheit nach oben unbeschränkt ist.

Standort	Entnahmetiefe [m]	Arithmetischer Mittelwert [mg/kg]	Min. bzw. max. PN-spezifischer mittlerer Bleigehalt [mg/kg]	Ergebnisunsicherheit (90%)	Anteil PN, bei denen der arith. Mittelwert im Ergebnisunsicherheitsintervall liegt
Buch	0,0-0,1	289	263	230 - 305	100%
	0,0-0,1	289	318	279 - 367	100%
	0,1-0,35	197	167	137 - 213	100%
	0,1-0,35	197	236	194 - 300	100%
Düsseldorf	0,0-0,1	110	79	51 - 164	86%
	0,0-0,1	110	181	119 - 375	86%
	0,1-0,35	88	64	54 - 76	57%
	0,1-0,35	88	120	103 - 141	57%
Hilbersdorf	0,0-0,1	1481	1080	889 - 1371	86%
	0,0-0,1	1481	1620	1336 - 2051	86%
	0,1-0,35	1439	1205	1018 - 1472	100%
	0,1-0,35	1439	1625	1375 - 1981	100%
Kempten	0,0-0,1	33	30	23 - 37	100%
	0,0-0,1	33	39	31 - 47	100%
	0,1-0,35	30	24	18 - 32	100%
	0,1-0,35	30	37	29 - 48	100%
Lübeck	0,0-0,1	283	212	135 - 486	100%
	0,0-0,1	283	440	281 - 1004	100%
	0,1-0,35	310	221	> 111	86%
	0,1-0,35	310	646	> 326	86%
Springe	0,0-0,1	1659	231	> 84	88%
	0,0-0,1	1659	6350	> 2324	88%
	0,1-0,35	205	49	> 16	88%
	0,1-0,35	205	782	> 256	88%

Abbildung 13: Ergebnisunsicherheit für den Probenehmer-spezifischen mittleren Bleigehalt.

Der Ergebnisunsicherheitsbereich für die Entnahmetiefe 0 – 0,1 m ist in blau dargestellt, und für die Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m in orange. Der Gesamtmittelwert ist als blaue bzw. orange Linie eingezeichnet.



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

6.3.3 Vergleich zwischen gutachterlich und statistisch abgeleitetem Herangehen zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit

Ein Vergleich der beiden Herangehensweisen, d.h. der gutachterlich und statistisch abgeleiteten Ermittlung der Ergebnisunsicherheit erfolgt auf Basis der Indizienkraft für die Überschreitung der Prüfwerte für Kinderspielflächen und Wohngebiete.

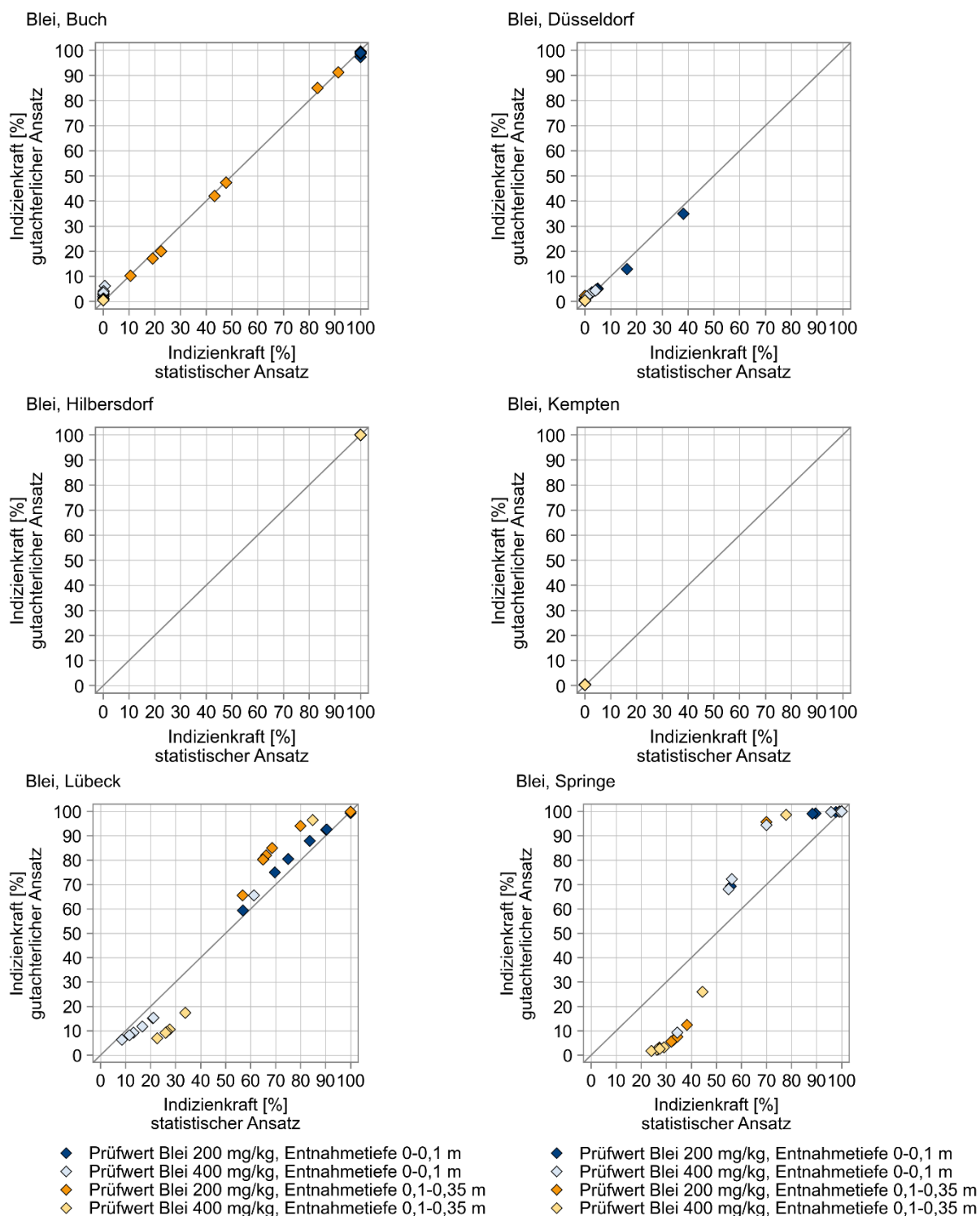
Die Indizienkraft gibt für ein Untersuchungsergebnis an, wie plausibel eine Überschreitung des Prüf- bzw. Maßnahmenwertes ist. Je höher die Indizienkraft ausfällt, desto sicherer kann angenommen werden, dass eine Überschreitung vorliegt. Die Indizienkraft nimmt Werte zwischen 0 und 1 an, wobei ein Wert von 1 bedeutet, dass eine Überschreitung sicher vorliegt. Ab einem Wert von 0,95 liegt der Ergebnisunsicherheitsbereich vollständig oberhalb des Prüf- bzw. Maßnahmenwertes.

In Abbildung 14 ist Standort-spezifisch die Indizienkraft auf Basis des statistischen und des gutachterlichen Ansatzes gegenübergestellt. Die unterschiedlichen Entnahmetiefen und Prüfwerte sind farblich gekennzeichnet. Liefern beide Ansätze identische oder sehr ähnliche Ergebnisse, so liegen die Datenpunkte (Rauten) entweder auf oder nahe an der Identitätslinie (Winkelhalbierende). Je weiter die Rauten von der Identitätslinie entfernt sind, desto größer sind die Unterschiede zwischen den Ansätzen. Liegen die Rauten unterhalb (oberhalb) der Linie so fällt die Gesamtunsicherheit für den statistisch (gutachterlich) abgeleiteten Ansatz größer aus.

Für die Standorte Buch, Düsseldorf, Hilbersdorf und Kempten ist eine sehr gute Übereinstimmung beider Ansätze festzustellen. Für die Standorte, an denen erhebliche Fundamentaleffekte aufgetreten sind, sind Abweichungen zwischen beiden Ansätzen zu erkennen. Am ausgeprägtesten ist dies am Standort Springe.

Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass mit dem gutachterlichen Ansatz in der aktuellen Fassung Fundamentaleffekte unterschätzt werden. Die Weiterentwicklung des gutachterlichen Ansatzes im Hinblick auf die Modellierung und Erfassung von Fundamentaleffekten ist zu empfehlen.

Abbildung 14: Gegenüberstellung der Indizienkraft für die Überschreitung der Bleiprüfwerte für Kinderspielflächen und Wohngebiete für den statistisch und gutachterlich abgeleiteten Ansatz zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit.



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

6.3.4 Asymmetrische Ergebnisunsicherheit, wenn Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind

In diesem Abschnitt soll der Sonderfall betrachtet werden, dass Fundamentaleffekte aufgrund signifikanter Einzelpartikel als auch Effekte durch Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind. In diesem Fall tragen die Komponenten Probenehmer-Stdabw. und Stdabw. des Analysenverfahrens wesentlich zur Unsicherheit des Gesamtverfahrens bei.

Weitere Voraussetzungen für die hier beschriebene Vorgehensweise ist einerseits eine konstante relative Stdabw. des Gesamtverfahrens über alle Konzentrationen und andererseits, dass keine systematischen Abweichungen vorhanden sind. In diesem speziellen Fall kann die asymmetrische Ergebnisunsicherheit gemäß dem Vorgehen aus Uhlig et al. (2023) berechnet werden.

In Tabelle 21 ist exemplarisch für verschiedene mittlere Bleigehalte die kombinierte Standardabweichung aus Probenehmer und Analysenverfahren sowie der Ergebnisunsicherheitsbereich zusammengefasst. Für die Probenehmer-Stdabw. wurde pauschal ein Wert von 10% unterstellt. Die analytische Unsicherheit ergibt sich gemäß UBA-Projekt 126871 (UBA Texte 56/2021).

Tabelle 21: Ergebnisunsicherheit für den Parameter Blei unter der Voraussetzung, dass Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind, und eine konstante relative Stdabw. für die wesentlichen Unsicherheitskomponenten unterstellt werden kann.

Mittlerer Bleigehalt [mg/kg]	Stdabw. Probenehmer und Analysenverfahren	Ergebnisunsicherheit (90%)
24	14,3%	19 - 31
30	13,9%	24 - 38
37	13,6%	30 - 48
39	13,5%	32 - 49
167	12,6%	138 - 210
236	12,5%	196 - 297
263	12,4%	219 - 330
318	12,4%	264 - 398
1080	12,0%	903 - 1344
1205	12,0%	1007 - 1499
1620	11,9%	1356 - 2012
1625	11,9%	1360 - 2018

6.4 Ergebnisunsicherheit für den Parameter Benzo[a]pyren

6.4.1 Gutachterlich abgeleitete asymmetrische Ergebnisunsicherheit

Für den Parameter B[a]P erfolgte das gleiche Vorgehen wie für den Parameter Blei. Für die Ermittlung der gutachterlich abgeleiteten Ergebnisunsicherheit gemäß Vorhaben FKZ 3715 74 299 0 (UBA Texte 84/2020) wurden die Begutachtungsergebnisse des Auftragnehmers herangezogen (Informationen zur Standortgenese, Bodenart, Belastung mit Fremdpartikeln, Verteilung innerhalb der Fläche (siehe Kapitel 3)). Je nach Standort und Entnahmetiefe ergeben sich somit Einzelfall-bezogene Randbedingungen.

Zudem wurde die Anzahl Einstiche je Mischprobe berücksichtigt und Informationen zur chemischen Analyse. Für Benzo[a]pyren erfolgt keine Vermahlung der Probe, so dass lediglich das Volumen der Laborprobe und die Masse der Analysenportion relevant sind. Zur Abschätzung der analytischen Unsicherheit wurde eine HorRat-korrigierte Horwitzfunktion genutzt (siehe UBA-Projekt 126871 (UBA Texte 56/2021)). Zudem wurde berücksichtigt, dass eine Doppelbestimmung unter Wiederholbedingungen erfolgte. Da sowohl die Anzahl der Einstiche je Mischprobe vorgegeben war als auch die chemische Analyse einheitlich erfolgte, ergeben sich für diese Informationen die gleichen Werte für alle Standorte. Lediglich der HorRat-Wert ist als konzentrationsabhängige Größe spezifisch für die Standorte.

Die genutzten Informationen für die Abschätzung der gutachterlich abgeleiteten asymmetrischen Ergebnisunsicherheit sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Es wurde einheitlich von einer Flächengröße von 1000 m² ausgegangen.

Der Ergebnisunsicherheitsbereich jeweils für den kleinsten und größten Probenehmer-spezifischen Mittelwert ist in Tabelle 23 zusammengestellt. Ergänzend ist in Abbildung 15 für jeden Standort der Ergebnisunsicherheitsbereich für den mittleren B[a]P-Gehalt je Probenehmer dargestellt. Der arithmetische Gesamtmittelwert ist als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Für eine qualitative Bewertung der gutachterlich abgeleiteten Herangehensweise zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit wurde zudem ermittelt, wie viel Prozent der Probenehmer-spezifischen Unsicherheitsbereiche den arithmetischen Gesamtmittelwert, d.h. den wahren Wert, enthalten. Je höher dieser Anteil ist, desto plausibler sind die gewählte Herangehensweise und die getroffenen Annahmen.

Für die vier betrachteten Standorte ist der Anteil Probenehmer, bei denen der arithmetische Gesamtmittelwert im Ergebnisunsicherheitsintervall liegt, zwischen 86% und 100%. Darunter fällt auch der Standort Springe, für den Fundamentaleffekte beobachtet werden konnten.

Insgesamt betrachtet kann festgehalten werden, dass die getroffenen Annahmen zur Belastungssituation und Verteilung der Schadstoffe im zu betrachtenden Bodenvolumen sowie das Berechnungsverfahren als plausibel angesehen werden können.

Tabelle 22: Randbedingungen der gutachterlichen Bewertung für den Parameter B[a]P.

Mittelsand (0,63 mm); Ton/Schluff (0,063 mm)

Standort	Entnahmetiefe [m]	Homogenität der Schadstoffverteilung in der Fläche (100% = homogen)	Durchmesser Bodenpartikel [mm]	Durchmesser Fremdpartikel [mm]	Anteil an Gesamtbelastung, die durch Fremdpartikel verursacht wird	Anzahl Einstiche je Mischprobe	Volumen Laborprobe [L]	Vermahlene Masse [g]	Durchmesser nach Vermahlung [mm]	Masse Analysenportion [g]	HorRat
Buch	0,0-0,1	80%	0,63 mm			25	3	--	--	12,5	1,3
	0,1-0,35	80%	0,63 mm			25	3	--	--	12,5	1,3
Düsseldorf	0,0-0,1	50%	0,63 mm			25	3	--	--	12,5	1,5
	0,1-0,35	50%	0,63 mm			25	3	--	--	12,5	1,5
Lübeck	0,0-0,1	50%	0,063 mm			25	3	--	--	12,5	1,5
	0,1-0,35	50%	0,063 mm			25	3	--	--	12,5	1,5
Springe	0,0-0,1	50%	0,063 mm	1,2	6%	25	3	--	--	12,5	1,7
	0,1-0,35	50%	0,063 mm	0,8	54%	25	3	--	--	12,5	1,6

Tabelle 23: Ergebnisunsicherheit für den Parameter B[a]P gemäß dem gutachterlichen Ansatz.

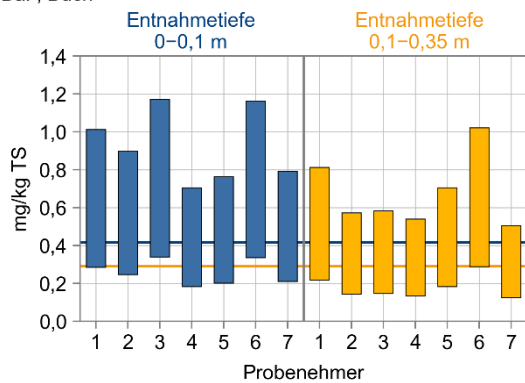
PN = Probenehmer

Standort	Entnahmetiefe [m]	Arithmetischer Mittelwert [mg/kg]	Min. bzw. max. PN-spezifischer mittlerer Bleigehalt [mg/kg]	Ergebnisunsicherheit (90%)	Anteil PN, bei denen der arith. Mittelwert im Ergebnisunsicherheitsintervall liegt
Buch	0,0-0,1	0,42	0,30	0,18 - 0,71	100%
	0,0-0,1	0,42	0,55	0,34 - 1,17	100%
	0,1-0,35	0,29	0,21	0,13 - 0,51	100%
	0,1-0,35	0,29	0,47	0,29 - 1,02	100%
Düsseldorf	0,0-0,1	1,88	1,15	0,67 - 3,39	100%
	0,0-0,1	1,88	2,60	1,53 - 7,0	100%
	0,1-0,35	1,61	0,87	0,50 - 2,64	86%
	0,1-0,35	1,61	2,85	1,68 - 7,61	86%
Lübeck	0,0-0,1	1,11	0,86	0,51 - 2,59	100%
	0,0-0,1	1,11	1,60	0,95 - 4,49	100%
	0,1-0,35	1,08	0,88	0,52 - 2,65	100%
	0,1-0,35	1,08	1,30	0,77 - 3,73	100%
Springe	0,0-0,1	4,35	0,62	0,12 - 5,63	88%
	0,0-0,1	4,35	9,35	4,85 - 27,67	88%
	0,1-0,35	0,96	0,07	0 - 8,8	88%
	0,1-0,35	0,96	4,95	1,74 - 21,82	88%

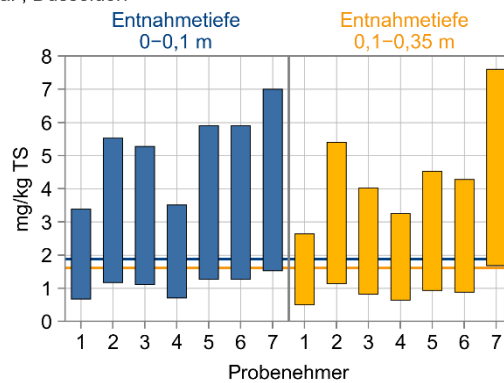
Abbildung 15: Ergebnisunsicherheit für den Probenehmer-spezifischen mittleren B[a]P-Gehalt.

Der Ergebnisunsicherheitsbereich für die Entnahmetiefe 0 – 0,1 m ist in blau dargestellt, und für die Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m in orange. Der Gesamtmittelwert ist als blaue bzw. orange Linie eingezeichnet.

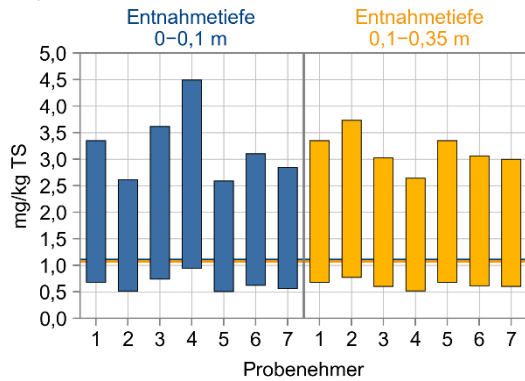
BaP, Buch



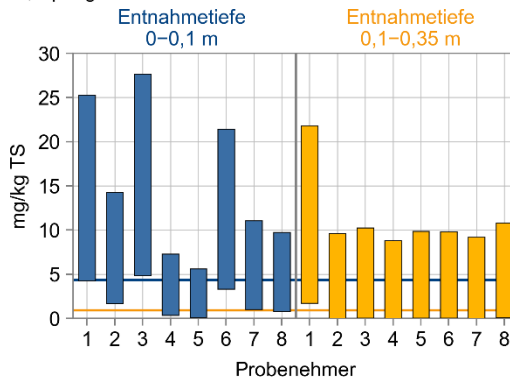
BaP, Düsseldorf



BaP, Lübeck



BaP, Springe



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

6.4.2 Statistisch abgeleitete asymmetrische Ergebnisunsicherheit

Für die Ermittlung der statistisch abgeleiteten Ergebnisunsicherheit wurden die Unsicherheitskomponenten wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben berechnet.

Die Probennehmer-Stdabw. Fundamentaleffekt-Stdabw. und Laborprobenheterogenitäts-Stdabw. werden Standort-spezifisch als konstante relative Abweichung modelliert. Die analytische Unsicherheit wird über eine konzentrationsabhängige Funktion berechnet.

Der Ergebnisunsicherheitsbereich jeweils für den kleinsten und größten Probennehmer-spezifischen Mittelwert ist in Tabelle 24 zusammengestellt. Ergänzend ist in Abbildung 16 für jeden Standort der Ergebnisunsicherheitsbereich für den mittleren B[a]P-Gehalt je Probennehmer dargestellt. Der arithmetische Gesamtmittelwert ist als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Für den Standorte Springe ist festzuhalten, dass der Ergebnisunsicherheitsbereiche aufgrund der erheblichen Fundamentaleffekte nach oben unbeschränkt sind. Es lässt sich lediglich die Untergrenze angeben. In Tabelle 24 ist in diesen Fällen in der Spalte „Ergebnisunsicherheit (90%)“ die Angabe „> Untergrenze“ eingetragen. In Abbildung 16 ist der Unsicherheitsbereich aus Gründen der Darstellung bei einem Wert von 10 mg/kg B[a]P (Springe) abgeschnitten.

Für eine qualitative Bewertung der Ermittlung der Ergebnisunsicherheit wurde zudem ermittelt, wie viel Prozent der Probennehmer-spezifischen Unsicherheitsbereiche den arithmetischen Gesamtmittelwert, d.h. den wahren Wert, enthalten. Je höher dieser Anteil ist, desto plausibler ist der Berechnungsansatz.

Für alle Standorte ist der Anteil Probennehmer, bei denen der arithmetische Gesamtmittelwert im Ergebnisunsicherheitsintervall liegt, zwischen 86% und 100%. Insgesamt betrachtet kann festgehalten werden, dass die Berechnungsmethode für die Ergebnisunsicherheit als plausibel betrachtet werden kann.

Tabelle 24: Ergebnisunsicherheit für den Parameter B[a]P gemäß dem statistischen Ansatz.

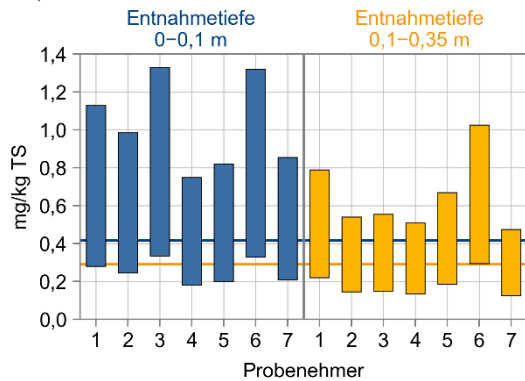
PN = Probenehmer. Ein Wert von „>“ bedeutet, dass die Ergebnisunsicherheit nach oben unbeschränkt ist.

Standort	Entnahmetiefe [m]	Arithmetischer Mittelwert [mg/kg]	Min. bzw. max. PN-spezifischer mittlerer B[a]P-Gehalt [mg/kg]	Ergebnis- Unsicherheit (90%)	Anteil PN, bei denen der arith. Mittelwert im Ergebnis- unsicherheitsintervall liegt
Buch	0,0-0,1	0,42	0,30	0,18 - 0,75	100%
	0,0-0,1	0,42	0,55	0,34 - 1,33	100%
	0,1-0,35	0,29	0,21	0,13 - 0,48	86%
	0,1-0,35	0,29	0,47	0,30 - 1,03	86%
Düsseldorf	0,0-0,1	1,88	1,15	0,74 - 2,47	100%
	0,0-0,1	1,88	2,60	1,69 - 5,45	100%
	0,1-0,35	1,61	0,87	0,51 - 2,78	86%
	0,1-0,35	1,61	2,85	1,68 - 8,81	86%
Lübeck	0,0-0,1	1,11	0,86	0,55 - 1,92	100%
	0,0-0,1	1,11	1,60	1,02 - 3,51	100%
	0,1-0,35	1,08	0,88	0,62 - 1,46	100%
	0,1-0,35	1,08	1,30	0,92 - 2,13	100%
Springe	0,0-0,1	4,35	0,62	> 0,28	100%
	0,0-0,1	4,35	9,35	> 4,31	100%
	0,1-0,35	0,96	0,07	> 0,02	88%
	0,1-0,35	0,96	4,95	> 1,42	88%

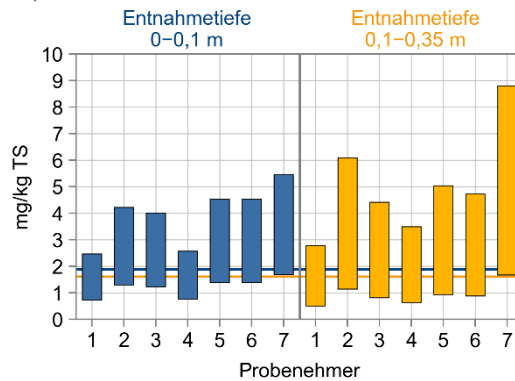
Abbildung 16: Ergebnisunsicherheit für den Probenehmer-spezifischen mittleren B[a]P-Gehalt.

Der Ergebnisunsicherheitsbereich für die Entnahmetiefe 0 – 0,1 m ist in blau dargestellt, und für die Entnahmetiefe 0,1 – 0,35 m in orange. Der Gesamtmittelwert ist als blaue bzw. orange Linie eingezeichnet.

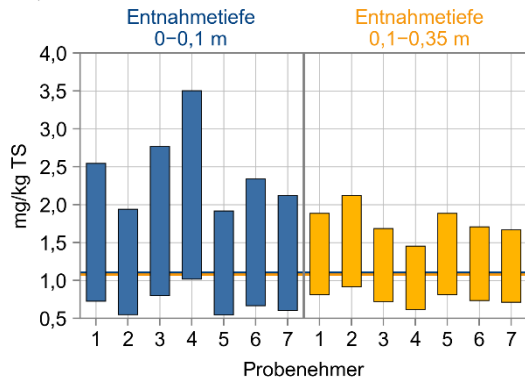
BaP, Buch



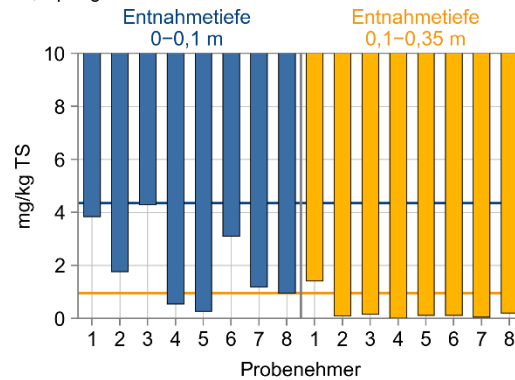
BaP, Düsseldorf



BaP, Lübeck



BaP, Springe



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

6.4.3 Vergleich zwischen gutachterlich und statistisch abgeleitetem Herangehen zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit

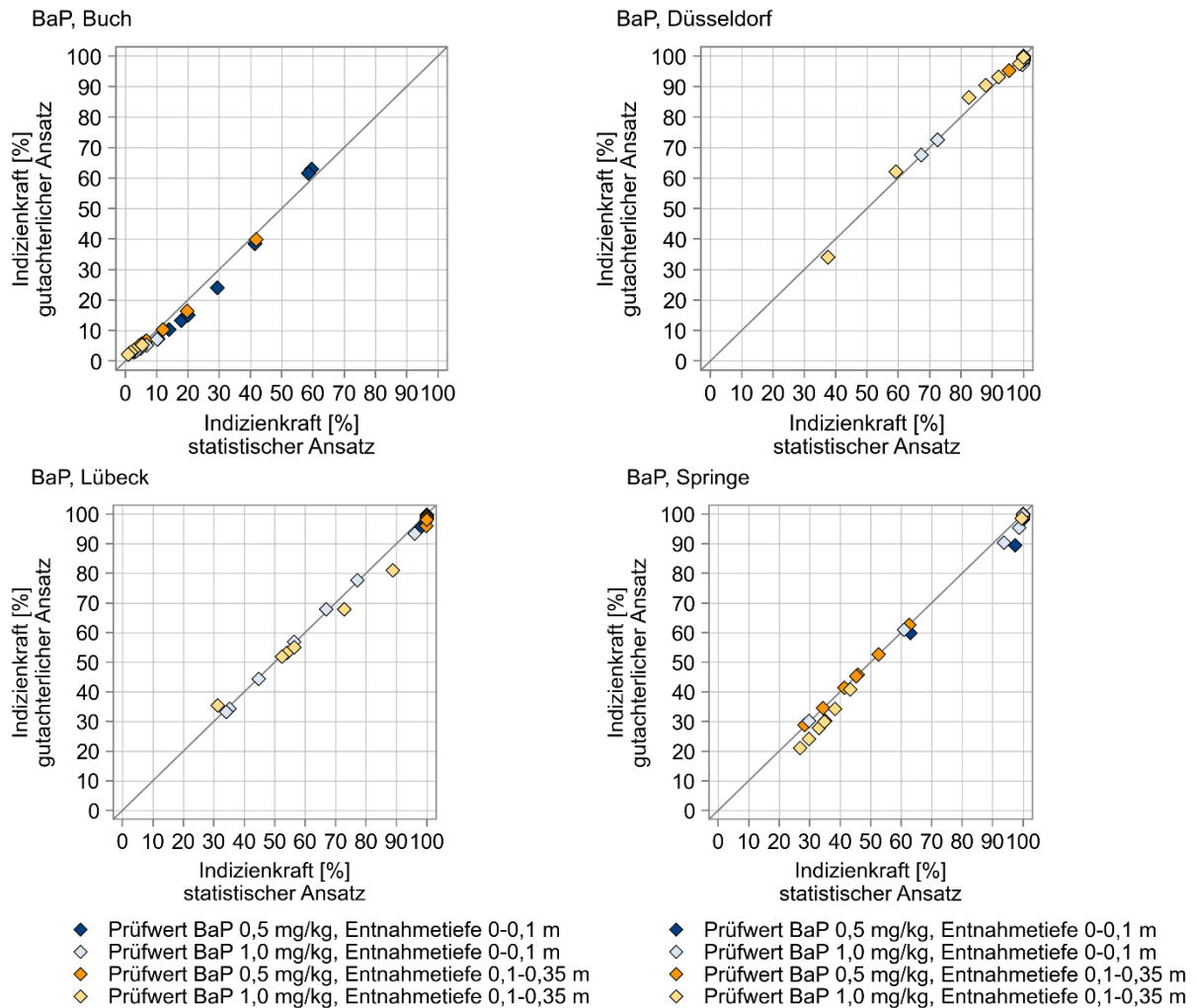
Ein Vergleich der beiden Herangehensweisen, d.h. der gutachterlich und statistisch abgeleiteten Ermittlung der Ergebnisunsicherheit erfolgt auf Basis der Indizienkraft für die Überschreitung der Prüfwerte für Kinderspielflächen und Wohngebiete.

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. Ab einem Wert von 0,95 liegt der Ergebnisunsicherheitsbereich vollständig oberhalb des Prüf- bzw. Maßnahmenwertes.

In Abbildung 17 ist Standort-spezifisch die Indizienkraft auf Basis des statistischen und des gutachterlichen Ansatzes gegenübergestellt. Die unterschiedlichen Entnahmetiefen und Prüfwerte sind farblich gekennzeichnet. Liefern beide Ansätze identische oder sehr ähnliche Ergebnisse, so liegen die Datenpunkte (Rauten) entweder auf oder nahe an der Identitätslinie (Winkelhalbierende). Je weiter die Rauten von der Identitätslinie entfernt sind, desto größer sind die Unterschiede zwischen den Ansätzen. Liegen die Rauten unterhalb (oberhalb) der Linie so fällt die Gesamtunsicherheit für den statistisch (gutachterlich) abgeleiteten Ansatz größer aus.

Für die Standorte Buch, Düsseldorf, Lübeck und Springe ist eine sehr gute Übereinstimmung beider Ansätze festzustellen.

Abbildung 17: Gegenüberstellung der Indizienkraft für die Überschreitung der B[a]P-Prüfwerte für Kinderspielflächen und Wohngebiete für den statistisch und gutachterlich abgeleiteten Ansatz zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit.



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

6.4.4 Asymmetrische Ergebnisunsicherheit, wenn Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind

In diesem Abschnitt soll der Sonderfall betrachtet werden, dass Fundamentaleffekte aufgrund signifikanter Einzelpartikel als auch Effekte durch Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind. In diesem Fall tragen die Komponenten Probenehmer-Stdabw. und Stdabw. des Analysenverfahrens wesentlich zur Unsicherheit des Gesamtverfahrens bei.

Weitere Voraussetzungen für die hier beschriebene Vorgehensweise ist einerseits eine konstante relative Stdabw. des Gesamtverfahren über alle Konzentrationen und andererseits, dass keine systematischen Abweichungen vorhanden sind. In diesem speziellen Fall kann die asymmetrische Ergebnisunsicherheit gemäß dem Vorgehen aus Uhlig et al. 2023 berechnet werden.

In Tabelle 25 ist exemplarisch für verschiedene mittlere B[a]P-Gehalte die kombinierte Standardabweichung aus Probenehmer und Analysenverfahren sowie der Ergebnisunsicherheitsbereich zusammengefasst. Für die Probenehmer-Stdabw. wurde pauschal ein Wert von 20% unterstellt. Die analytische Unsicherheit ergibt sich gemäß UBA-Projekt 126871 (UBA Texte 56/2021).

Tabelle 25: Ergebnisunsicherheit für den Parameter B[a]P unter der Voraussetzung, dass Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind, und eine konstante relative Stdabw. für die wesentlichen Unsicherheitskomponenten unterstellt werden kann.

Mittlerer B[a]P-Gehalt [mg/kg]	Stdabw. Probenehmer und Analysenverfahren	Ergebnisunsicherheit (90%)
0,21	33,2%	0,14 - 0,46
0,30	32,2%	0,20 - 0,64
0,47	31,3%	0,31 - 0,95
0,55	31,0%	0,36 - 1,11
0,86	30,3%	0,57 - 1,71
0,87	30,3%	0,58 - 1,72
0,88	30,3%	0,59 - 1,75
1,15	29,9%	0,77 - 2,26
1,30	29,7%	0,87 - 2,54
1,60	29,5%	1,08 - 3,10
2,60	28,9%	1,76 - 4,94
2,85	28,8%	1,94 - 5,40

7 Zusammenfassung

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

Aufgrund bisher unzureichend statistisch abgesicherter Erkenntnisse und Methoden für die Berücksichtigung der Probennahmeunsicherheit sollte im Rahmen dieses ReFoPlan-Vorhabens eine Vergleichsprobennahme von Oberböden im Rahmen eines Ringversuchs durchgeführt und die Ergebnisse statistisch ausgewertet werden. Auf dieser Grundlage sollten typische Messunsicherheiten für die Probennahme von Oberböden für den Vollzug der BBodSchV vom 12. Juli 1999 ermittelt werden. Zusätzlich dienen die Ergebnisse der Validierung der Untersuchungsergebnisse des Vorhabens „Umgang mit der Messunsicherheit bei der Überschreitung von Prüf- und Maßnahmewerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ (FKZ 3715 74 299 0, UBA Texte 84/2020).

Für den Probennahmeringversuch wurden sechs geeignete Standorte auf Basis von Vorerkundungen und Voruntersuchungen ausgewählt. Die Schadstoffgehalte von Benzo[a]pyren und Blei lagen für die überwiegende Anzahl an Standorten im Bereich der Prüfwerte für Kinderspielflächen oder Wohngebiete.

Nachdem die Probennahmestandorte endgültig festgelegt waren, wurden Teilnehmer mit Beteiligung der Notifizierungsstellen der Bundesländer akquiriert. Pro Fläche wurden mindestens sechs Probenehmer ausgewählt. Für zwei Flächen konnten sogar mehr als sechs Ringversuchsteilnehmer gewonnen werden.

Nach einer aufwändigen Auswahl und Koordination erfolgte die Durchführung der Vergleichsprobennahme. Die Probennahme erfolgt nach den Anforderungen der zum Zeitpunkt der Untersuchung gültigen Vorgaben gemäß der BBodSchV vom 12. Juli 1999, Abschnitt 2.1.1 Wirkungspfad Boden – Mensch. Weiterhin waren die Empfehlungen des Fachbeirates Bodenuntersuchungen (FBU) zu beachten.

Jeder Probenehmer musste dem Fachbegutachter zwei Bodenmischproben, bestehend aus jeweils 25 Einzelproben aus 0,0 m – 0,1 m und 0,1 m – 0,35 m Tiefe einschließlich der firmeneigenen Probennahmeprotokolle vor Ort übergeben. Die Ringversuchsteilnehmer konnten Aliquote der gewonnenen Proben auch selbst auf eigene Kosten untersuchen lassen. Das Probennahmeprotokoll wurde dem Fachbegutachter vor Ort im Original übergeben. Die Probennahme wurde durch einen Fachbegutachter nach den Grundsätzen des Fachmoduls Boden und Altlasten (Stand: 16. August 2012) begutachtet.

Die Bodenproben wurden vom Fachbegutachter einem nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 akkreditierten Labor zu Untersuchung übergeben. Im Labor erfolgte anschließend eine Zweifachbestimmung der Parameter Blei und B[a]P, d.h. jede Mischprobe wurde zweimal unabhängig voneinander untersucht. Dabei erfolgte die Analyse im selben Labor unter Wiederholbedingungen (gleicher Bearbeiter, gleiche Reagenzien / Chargen, gleiches Equipment, kurzer Zeitraum).

Gemäß der geltenden BBodSchV vom 12. Juli 1999 wurden bei den Proben prozentual die Kornfraktionen klein und größer 2 mm angegeben. Außerdem wurden parameterweise die Bestimmungsgrenze und die Messunsicherheit angegeben. Jede Probe wurde, incl. Probenvorbereitung, doppelt bestimmt.

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 zu schätzen. Zusammenfassend wurden die folgenden Unsicherheitskomponenten als absolute und relative Standardabweichung 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 (bedingt 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))

Im Hinblick auf die geschätzten Standardabweichungen (Unsicherheitskomponenten) lässt sich folgendes festhalten:

- ▶ Die Probenehmer-Stdabw. liegt für Blei typischerweise bei ca. 10% und für B[a]P bei ca. 20%.
- ▶ Die Stdabw. durch Fundamentaleffekte auf Basis signifikanter Einzelpartikel ist stark abhängig vom Einzelfall und kann je nach Standort erhebliche Werte annehmen und auch deutlich über 100% liegen.
- ▶ Die Stdabw. durch Laborprobenheterogenität ist stark abhängig vom Einzelfall und liegt für Blei überwiegend im Bereich von 6% - 35% (14% im Mittel) und für B[a]P im Bereich von 6% bis 29%. (17% im Mittel)
- ▶ Insbesondere bei partikulären Schadstoffverteilungen können Fundamentaleffekte und eine ungenügende Homogenisierung der Laborprobe zu deutlichen Abweichungen zwischen Mehrfachbestimmungen führen.

Der maßgebliche Anteil der Gesamtvarianz wird verursacht durch die Unsicherheitskomponenten Probenehmer, Laborprobenheterogenität und Fundamentaleffekte. Für Blei liegt der Anteil der Varianz aus Probenehmer, Fundamentaleffekt und Laborprobenheterogenität an der Varianz des Gesamtverfahrens zwischen 60% und 100%. Diese 3 Komponenten dominieren für die hier untersuchten Standorte die Standardabweichung des Gesamtverfahrens.

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 Probenehmer, Fundamentaleffekt und Laborprobenheterogenität am Gesamtverfahren zwischen 51% und 98%.

Die Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf Basis der Stdabw. des Gesamtverfahrens kann nur bezogen auf den Einzelfall einer konkreten Untersuchungsfläche erfolgen. Die im Rahmen des Projektes ermittelten Unsicherheitskomponenten für die Parameter Blei und B[a]P können der groben Orientierung für Probennahmen für den Wirkungspfad Boden – Mensch dienen, wenn die Vorgaben der BBodSchV vom 12. Juli 1999 bei der Probennahme und Analytik vollständig erfüllt sind. Es ist jedoch grundsätzlich eine Einzelfall-bezogene Beurteilung erforderlich.

Je nach Belastungssituation erweisen sich Mehrfachbeprobungen als sinnvoll, um die Heterogenität der Schadstoffverteilung in der Fläche abzuschätzen. Auch die Mehrfachbestimmung einer Laborprobe erweist sich als 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.

Neben der Schätzung einzelner Unsicherheitskomponenten wurde im Rahmen des Projektes 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 erarbeitete Vorgehensweise zu Ermittlung der Ergebnisunsicherheit bei Bodenuntersuchungen kann dann Einsatz finden, wenn im Rahmen einer orientierenden oder Detailuntersuchung die Beprobung einer Fläche nach BBodSchV (vom 12. Juli 1999) erfolgte, und gutachterliche Informationen zur Belastungssituation (Kontaminationshypothese) und Probennahme sowie Informationen zur chemischen Analyse vorliegen. Es erfolgt die Berücksichtigung von Einzelfall-spezifischen Informationen im Rahmen der Ergebnisunsicherheitsberechnung. 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. Die Herangehensweise wird als gutachterlicher Ansatz bezeichnet. Ergänzend wurde die Ergebnisunsicherheit auf Basis der Ergebnisse der Ringuntersuchung berechnet und den Ergebnissen des gutachterlichen Ansatzes gegenübergestellt. Zudem wurde der Sonderfall betrachtet, dass Fundamentaleffekte und Laborprobenheterogenität vernachlässigbar sind.

Insgesamt ist festzuhalten, dass auf Basis des gutachterlichen Ansatzes eine Einzelfall-bezogene Ermittlung der Ergebnisunsicherheit möglich ist. Anhand der Ergebnisse dieses Vorhabens konnte der gutachterliche Ansatz plausibilisiert werden, jedoch auch Weiterentwicklungspotential aufgezeigt werden.

Die im Rahmen von FKZ 3715 74 299 0 (UBA Texte 84/2020) erarbeitete Herangehensweise zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit unterstellt zunächst, dass 10% des Partikels aus Schadstoff

besteht. Das kann dazu führen, dass Fundamentaleffekte unterschätzt werden. Um Fundamentaleffekte mittels Simulationsrechnungen besser abzubilden, ist es notwendig, weitere Annahmen zur Belastung von Partikeln mit Schadstoffen zu integrieren. Das betrifft einerseits den Schadstoffanteil je Partikel als auch die Verteilung der Schadstoffe von Partikel zu Partikel. Für die Spezifizierung solcher Informationen und die Weiterentwicklung des gutachterlichen Ansatzes sind weitere Forschungsarbeiten notwendig.

8 Quellenverzeichnis

BIPM Bureau International des Poids et Mesures; IEC International Electrotechnical Commission; 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): Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment, Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 106:2012

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-Bodenschutzgesetz vom 17. März 1998 (BGBl. I S. 502), das zuletzt durch Artikel 7 des Gesetzes vom 25. Februar 2021 (BGBl. I S. 306) geändert worden ist

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 vom 9. Juli 2021 (BGBl. I S. 2598, 2716)

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. [Hrsg.] (2009): DIN 19747:2009-07 – Untersuchung von Feststoffen - Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen

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.] (2005): DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08 – Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien

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.] (2022): DIN ISO 5725-2:2022-05 – Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:2019)

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. [Hrsg.] (2022): ISO/TS 23471:2022-11 – Experimental designs for evaluation of uncertainty - Use of factorial designs for determining uncertainty functions, Beuth-Verlag, Berlin

LABO Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz [Hrsg.] (2012): Notifizierung und Kompetenznachweis von Untersuchungsstellen im bodenschutzrechtlich geregelten Umweltbereich, Fachmodul Boden und Altlasten, Stand 16.08.2012

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.; Colson, B.; Gowik, P. (2023): Measurement uncertainty interval in case of a known relationship between precision and mean [version1; peer review: 1 approved with reservations]. F1000Research 2023, 12, 996, doi:10.12688/f1000research.139111.1.

A Anhang 1 – Nachweisblatt Bodenprobennahme

Tabelle 26: Inhalt Nachweisblatt Bodenprobennahme

Information	Information	Information
Standort	Arbeitsanweisung Titel, Ausgabe	Probennahmeplan Inhalt Punkte (bis 6) (0 fehlt)
Datum	Arbeitsanweisung Inhalt Punkte (bis 6) (0 fehlt)	Probennahmegeräte Typ Spatel, Löffel
Teilnehmernummer	Probennahmeplan Inhalt Punkte (bis 6) (0 fehlt)	Probennahmegeräte Typ Reinigungsgerät
Untersuchungsstelle	Probennahmefahrzeug Typ	Probennahmegeräte Typ Sonstige
Adresse	Probennahmefahrzeug Geeignetheit Punkte (bis 6)	Probennahmegeräte Geeignetheit Punkte (bis 6)
Telefonnummer	Probennahmefahrzeug Sauberkeit Punkte (bis 6)	Probennahmegeräte Sauberkeit Punkte (bis 6)
E-Mail	Probennahmefahrzeug Querkont. Punkte (bis 6)	Probennahmegeräte Querkont. Punkte (bis 6)
Probenehmer 1 Titel, Vorname, Name	Probennahmefahrzeug Bemerkungen	Probennahmegeräte Bemerkungen
Probenehmer 2 Titel, Vorname, Name	Probennahmegeräte Typ Handbohrer	Probennahmedurchführung Normkonf. Punkte (bis 6)
Probenehmer 3 Titel, Vorname, Name	Probennahmegeräte Typ Spaten	Probennahmedurchführung Vorgabekonf. Punkte (bis 6)
Probenehmer 4 Titel, Vorname, Name	Probennahmegeräte Typ Eimer	Probennahmedurchführung Geübtheit Punkte (bis 6)
	Probennahmegeräte Typ Schüssel	Probennahmedurchführung Bemerkungen

Tabelle 27: Inhalt Nachweisblatt Bodenprobennahme

Information	Information	Information
Probennahmegeräte Typ Sonstige	Probennahmeprotokoll Form/Führung Punkte (bis 6)	Bodenansprache Kalk Punkte (bis 6)
Probenhandhabung Normkonf. Punkte (bis 6)	Probennahmeprotokoll Bemerkungen	Bodenansprache Humus Punkte (bis 6)
Probenhandhabung Vorgabekonf. Punkte (bis 6)	Lageskizze Aussagekraft Punkte (bis 6)	Bodenansprache weitere Merkm. Punkte (bis 6)
Probenhandhabung Geübtheit Punkte (bis 6)	Lageskizze Form/Führung Punkte (bis 6)	Nebenbestandteile prozentual aufgeführt (bis 6)
Probenhandhabung Bemerkungen	Lageskizze Bemerkungen	Bemerkung zum Messunsicherheitsbeitrag (bis 6)
Probennahmeprotokoll Normkonf. Punkte (bis 6)	Fotodokumentation Punkte (bis 6) (0 fehlt)	Bodenansprache Bemerkungen
Probennahmeprotokoll Vorgabekonf. Punkte (bis 6)	Bodenansprache KA5 Punkte (bis 6)	Weitere Bemerkungen
Probennahmeprotokoll Aussagekraft Punkte (bis 6)	Bodenansprache Bodenart Punkte (bis 6)	Abweichung 1
		Abweichung 2 u.s.w.