

TEXTE

56/2021

Weiterentwicklung und Aktualisierung der Methodik zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf der Grundlage der durchgeführten Ringuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung

von:

Dr. Steffen Uhlig, Dr. Karina Hettwer, Dipl.-Psych. Kirsten Simon
QuoData GmbH, Quality & Statistics!, Dresden

Prof. Dr. Konstantin Terytze

Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau und Freie Universität Berlin,
AG Organische Umweltgeochemie, Berlin

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 56/2021

Projektnummer 126871

FB000405

Weiterentwicklung und Aktualisierung der Methodik zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf der Grundlage der durchgeführten Ringuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung

von

Dr. Steffen Uhlig, Dr. Karina Hettwer, Dipl.-Psych. Kirsten Simon
QuoData GmbH, Quality & Statistics!, Dresden

Prof. Dr. Konstantin Terytze
Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau und Freie Universität Berlin,
AG Organische Umweltgeochemie, Berlin

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

 [/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

QuoData GmbH, Quality & Statistics!
Prellerstraße 14
01309 Dresden

Abschlussdatum:

Juli 2020

Redaktion:

Fachgebiet II 2.6 Maßnahmen des Bodenschutzes
Konstantin Terytze, Urs Dippon-Deißler

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, April 2021

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

Kurzbeschreibung: Weiterentwicklung und Aktualisierung der Methodik zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf der Grundlage der durchgeführten Ringuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung

Ziel des Projektes war die Weiterentwicklung der Methodik für die Ermittlung der Ergebnisunsicherheit für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung auf der Grundlage bereits durchgeführter Ringuntersuchungen im gesetzlich geregelten Bereich.

Auf Basis der recherchierten Ringversuche für den Zeitraum von 2005 – 2019 wurden verschiedene etablierte als auch neue Ansätze zur Modellierung der Vergleichpräzision und der damit verbundenen Unsicherheit angewendet bzw. entwickelt.

Im Vergleich zu den Empfehlungen des Fachbeirates Bodenuntersuchungen (FBU) von 2008, die auf pauschalen prozentualen Unsicherheiten basieren, konnte durch Anwendung einer additiven Varianzfunktion eine deutlich verbesserte Modellierung der Vergleichstandardabweichung erzielt werden.

Mit dem neu entwickelten Ansatz kann die analytische Unsicherheit als Teil der Ergebnisunsicherheit in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes berechnet werden. Zudem ist es nun möglich für ausgewählte Stoffe und Stoffgruppen die Unsicherheit auf Basis einer individuellen Varianzfunktion zu berechnen. Darüber hinaus konnten auch Empfehlungen für neue Parameter abgeleitet werden.

Abstract: Further development and update of the methodology for determining measurement uncertainty in connection with the German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung) on the basis of data from proficiency tests

The project's aim was to further develop and update the methodology for determining measurement uncertainty in connection with the German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung) on the basis of data from proficiency tests (2005-2019).

Based on the available data, several approaches for modelling the reproducibility precision and measurement uncertainty were developed.

In comparison to the recommendations of the Advisory Board for Soil Investigations (FBU) from 2008 - which propose the across-the-board application of relative uncertainties - considerable improvements in modelling the reproducibility standard deviation were achieved via an additive variance function.

With this new approach, the analytical uncertainty can be calculated as a function of the contamination level. Moreover, it is now possible to determine the analytical uncertainty separately for selected substances and substance groups by means of individual variance functions. Finally, it was also possible to derive recommendations regarding new parameters.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	7
Tabellenverzeichnis	8
Abkürzungsverzeichnis.....	10
Zusammenfassung.....	11
Summary	13
1 Aufgabenstellung.....	15
2 Arbeitspakete	16
3 Recherche, Datenaufbereitung und Datenzusammenstellung	18
3.1 Recherche-Ergebnisse.....	18
3.2 Datenaufbereitung und Datenzusammenstellung.....	21
3.3 Zusammenfassung	25
4 Statistische Auswertung.....	27
4.1 Entwicklung des statistischen Konzeptes	27
4.1.1 Modellierung der Präzisionsdaten.....	27
4.2 Ringversuchsübergreifende Auswertung der Präzisionsdaten	29
4.2.1 Anorganika, Ammoniumnitrat aufschluss	29
4.2.2 Anorganika, Königswasseraufschluss.....	32
4.2.2.1 Methodenspezifische Effekte	39
4.2.2.2 Einfluss der Körnigkeit / Effekt der Fundamentalvariabilität	43
4.2.3 Organika.....	49
4.2.3.1 Methodenspezifische Effekte	54
4.2.3.2 Einfluss der Körnigkeit / Effekt der Fundamentalvariabilität	55
4.3 Zusammenfassung	59
5 Quellenverzeichnis	61
A Anhang	62
A.1 Übersicht verfügbarer Informationen zur weiterführenden Charakterisierung des Ringversuchsmaterials	62

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Arsen, Blei, Cadmium und Kupfer (AN-Auflschluss).....	30
Abbildung 2:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Nickel, Thallium und Zink (AN-Auflschluss)	31
Abbildung 3:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Arsen und Blei (KW- Auflschluss).....	33
Abbildung 4:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Cadmium und Chrom gesamt (KW-Auflschluss).....	34
Abbildung 5:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Cyanide, Chrom VI und Kobalt (KW-Auflschluss)	35
Abbildung 6:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Kupfer und Nickel (KW- Auflschluss).....	36
Abbildung 7:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Quecksilber und Thallium (KW-Auflschluss).....	37
Abbildung 8:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Zink und Vanadium (KW- Auflschluss).....	38
Abbildung 9:	Methodenübergreifende und methodenspezifische abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Arsen, Blei und Cadmium (KW-Auflschluss).....	40
Abbildung 10:	Methodenübergreifende und methodenspezifische abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Chrom, Kupfer und Nickel (KW-Auflschluss).....	41
Abbildung 11:	Methodenübergreifende und methodenspezifische abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Quecksilber, Thallium und Zink (KW-Auflschluss)	42
Abbildung 12:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Arsen, Blei und Cadmium (KW-Auflschluss).....	45

Abbildung 13:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Chrom gesamt, Kupfer und Nickel (KW-Aufschluss).....	46
Abbildung 14:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Quecksilber und Zink (KW-Aufschluss).....	47
Abbildung 15:	Effekt der Fundamentalvariabilität für verschiedene Korngrößen.....	48
Abbildung 16:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Aldrin, HCH-Gemisch, Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol und DDT	50
Abbildung 17:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Summe PCB ₆ (bzw. Summe PCB ₆ und PCB-118) sowie der Summe aus PCDD/F und dl-PCB	51
Abbildung 18:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Benzo(a)pyren und PAK ₁₆	52
Abbildung 19:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter MKW, LHKW und BTEX	53
Abbildung 20:	Methodenübergreifende und methodenspezifische abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für den Parameter Benzo(a)pyren	54
Abbildung 21:	Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Benzo(a)pyren und PAK ₁₆	56
Abbildung 22:	Effekt der Fundamentalvariabilität für verschiedene Korngrößen.....	57
Abbildung 23:	Effekt der Fundamentalvariabilität für verschiedene Korngrößen.....	58

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ringversuche im Fachmodul Boden / Altlasten.....	18
Tabelle 2:	Ringversuche im Fachmodul Abfall, UB Boden	19
Tabelle 3:	Länderspezifische Ringversuche im Fachmodul Abfall, UB Boden.....	20
Tabelle 4:	Ringversuche im Fachmodul Abfall, UB Klärschlamm	21
Tabelle 5:	Ringversuche im Fachmodul Abfall, UB Klärschlamm. RV = Ringversuch. AN = Ammoniumnitrat.....	22
Tabelle 6:	Anzahl Ringversuche und Anzahl untersuchter Proben für Elemente mit Königswasseraufschluss sowie für Chrom IV und Cyanide. RV = Ringversuch. KW = Königswasser	23
Tabelle 7:	Anzahl Ringversuche und Anzahl untersuchter Proben für organische Parameter. RV = Ringversuch. MKW =	

	Mineralölkohlenwasserstoffe, LHKW = leichtflüssige	
	Halogenkohlenwasserstoffe, BTEX-Aromaten	24
Tabelle 8:	Anzahl Ringversuche und Anzahl untersuchter Proben für	
	PCDD/F und dl-PCB. RV = Ringversuch	24
Tabelle 9:	Verfügbarkeit weiterführender Parameter des untersuchten	
	Ringversuchsmaterials.....	62
Tabelle 10:	Anteil an Ringversuch-Probe-Kombinationen mit Angabe der	
	Materialkörnigkeit	62
Tabelle 11:	Anteil an Ringversuch-Probe-Kombinationen mit Angabe der	
	Masse der Laborprobe	62

Abkürzungsverzeichnis

AbfKlärV	Klärschlammverordnung
AN	Ammoniumnitrat
BaP	Benzo(a)pyren
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BioAbfV	Bioabfallverordnung
BTEX	aromatische Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylole
dl-PCB	dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle
FBU	Fachbeirat Bodenuntersuchungen
KW	Königswasser
LHKW	leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MU	Messunsicherheit
MW	Maßnahmenwert
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAK16	Summe der 16 PAK, die von der US-Environmental Protection Agency (EPA) als prioritäre Umweltschadstoffe eingestuft wurden (Acenaphthen, Acenaphthylen, Anthracen, Benzo[a]anthracen, Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[g,h,i]perylene, Benzo[k]fluoranthren, Chrysen, Dibenzo[a,h]anthracen, Fluoranthren, Fluoren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Naphthalin, Phenanthren und Pyren)
PCDD/F	Summe aus PCDD (polychlorierte Dibenzo-para-dioxine) und PCDF (polychlorierte Dibenzofurane)
PCB	polychloriertes Biphenyl
PCB6	Summe der polychlorierten Biphenyle PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180
PCB 118	PCB-Kongener 118
PW	Prüfwert
RV	Ringversuch

Zusammenfassung

Der Fachbeirat für Bodenuntersuchungen stellt Erkenntnisse über fortschrittliche Bodenuntersuchungsverfahren und -methoden zusammen, gibt Empfehlungen und trägt so dazu bei, Defizite bei bestehenden Bodenuntersuchungsverfahren aufzuarbeiten und zu präzisieren. Auch für die Ermittlung der Messunsicherheit stellt der Fachbeirat für Bodenuntersuchungen auf seiner Internetseite ¹ und in den entsprechenden Publikationen umfassende Empfehlungen bereit.

Weil die aktuellen Empfehlungen zur Angabe der Messunsicherheit bei chemischen Bodenuntersuchungen auf Messunsicherheitsdaten beruhen, die inzwischen älter als zehn Jahre sind, ist eine Aktualisierung dringend erforderlich, einerseits aufgrund neu hinzu gekommener Parameter und technischer Weiterentwicklungen bei bestehenden Methoden, andererseits aufgrund einer verbesserten statistischen Verfahrensweise.

Im Rahmen des geplanten Projektes wurde die Methodik zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf der Grundlage bereits durchgeführter Ringversuche aus dem gesetzlich geregelten Umweltbereich zu Parametern der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung weiterentwickelt und aktualisiert. Hierbei wurden die Parameter des Entwurfes einer Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung (Mai 2017) berücksichtigt.

Für den Zeitraum 2005 bis 2019 wurden Ringversuche recherchiert, die im Rahmen des Fachmoduls (FM) Boden / Altlasten sowie des Fachmoduls Abfall, Untersuchungsbereich (UB) Boden durchgeführt wurden. Die Recherche wurde auf Ringversuche für Feststoffuntersuchungen eingeschränkt.

Im Zeitraum 2005 bis 2019 wurden im Rahmen von Ringversuchen am häufigsten Elemente mit Königswasseraufschluss (Arsen, Blei, Cadmium, Chrom gesamt, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Zink) sowie die Parameter Cyanide, Benzo(a)pyren und Summe PAK₁₆ nach EPA untersucht. In weniger als 10 Ringversuchen wurden die Parameter Aldrin, HCH-Gemisch oder Beta-HCH, Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol, DDT, Summe PCB₆, Elemente mit Ammoniumnitrat aufschluss (Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Thallium, Zink), Elemente mit Königswasseraufschluss (Kobalt, Thallium) und Chrom (VI) untersucht.

Keine Ringversuchsergebnisse konnten für die Parameter Antimon und sprengstofftypische Verbindungen (2,4,6-Trinitrotoluol, 2,4-Dinitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol, 2,2', 4,4', 6,6'-Hexanitrodiphenylamin (Hexyl), 1,3,5-Trinitro-hexahydro-1,3,5-triazin (Hexogen), Nitropenta) recherchiert werden. Diese Parameter sind nicht in der BBodSchV von 1999 aufgelistet, jedoch in der Entwurfsfassung der novellierten BBodSchV von Mai 2017.

Für die Parameter Dioxine, Furane und dioxinähnliche (dl) PCB bzw. die Summe der Parameter gibt es keine Ringversuche im Fachmodul Boden/Altlasten oder im Fachmodul Abfall, UB Boden. Jedoch gibt es Ringversuche zu diesen Parametern im Fachmodul Abfall, UB Klärschlamm, welche für die weiteren Analysen herangezogen wurden.

Auf Basis der recherchierten Daten erfolgte die Modellierung der Vergleichstandardabweichung unter Berücksichtigung verschiedener Konzepte bzw. Funktionen. Zur Anwendung kamen: (1) die Horwitzfunktion, (2) eine HorRat-korrigierte Horwitzfunktion sowie (3) verschiedene additive Varianzfunktionen, bei denen es eine konstante und eine zum Gehalt proportionale Fehlerkomponente gibt.

¹ <https://www.umweltbundesamt.de/themen/boden-landwirtschaft/kommissionen-beiraete/fachbeirat-bodenuntersuchungen-fbu>

Bei einer additiven Varianzfunktion wird im Gegensatz zur Horwitzfunktion auch das Grundrauschen des Messsystems berücksichtigt. Ferner ist auch bei höheren Konzentrationen eine Reduzierung der relativen Standardabweichung möglich.

Die Varianzfunktionen wurden zunächst ohne Berücksichtigung weiterer Informationen, wie z.B. bodenkundlicher Parameter, bestimmt.

In den Auswertungen hat sich gezeigt, dass im Allgemeinen die beste Anpassungsgüte auf Basis einer additiven Varianzfunktion erhalten wird, bei der die relative Standardabweichung über 4 Größenordnungen halbiert wird. Zudem wird mit diesem Ansatz Rechnung getragen, dass bei niedrigeren Gehalten die relative Vergleichstandardabweichung zunimmt.

Mit dem neu entwickelten Ansatz kann somit die relative Vergleichstandardabweichung deutlich besser modelliert werden, und auf dieser Basis die zugehörige Unsicherheit in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes berechnet werden. Diese Unsicherheit kann als Schätzwert für die analytische Unsicherheit als Teil der Ergebnisunsicherheit angesehen werden.

Im Vergleich zu den Empfehlungen des FBU von 2008 ist es auf Basis der aktualisierten Methodik möglich die Unsicherheit in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes anzugeben. Zudem ist es nun möglich für jedes Element die Unsicherheit auf Basis einer individuellen Varianzfunktion zu berechnen. Darüber hinaus konnten auch Empfehlungen für neue Parameter abgeleitet werden.

Neben einer Ringversuchsübergreifenden Auswertung wurde zudem in einer explorativen, qualitativen Auswertung der Effekt der Materialkörnigkeit und des Endbestimmungsverfahrens auf die Präzision untersucht. Dabei kann festgehalten werden, dass bei größerem Bodenmaterial ein höheres Risiko für eine erhöhte Fundamentalvarianz besteht, und es auch deutliche Unterschiede in Hinblick auf die Endbestimmungsverfahren gibt.

Da zu erwarten ist, dass die Vergleichstandardabweichung von (1) der Bodenart bzw. Materialkörnigkeit, (2) dem pH-Wert, (3) dem TOC- oder Humusgehalt, (4) dem Endbestimmungsverfahren und der eingesetzten Materialmenge abhängt, ist zudem die Empfehlung zu geben, diese Informationen im Rahmen von Ringversuchen zu erheben und in die Berichte aufzunehmen. Auf Basis dieser Daten ist es perspektivisch möglich, Varianzfunktionen in Abhängigkeit der relevanten Einflussgrößen zu modellieren, und somit eine genauere Abschätzung der Vergleichstandardabweichung und somit auch der zugehörigen Unsicherheit zu ermöglichen.

Summary

The Advisory Council for Soil Investigations (FBU) compiles findings on advanced soil investigation procedures and methods, makes recommendations and thus contributes to working out and specifying deficits in existing soil investigation procedures. The Advisory Council for Soil Analysis also provides comprehensive recommendations for determining the measurement uncertainty on its website ² and in the corresponding publications.

Since the current recommendations for determination of measurement uncertainty in soil chemical analyses are based on measurement uncertainty data that are now more than ten years old, an update is urgently required, on the one hand because of new parameters and technical developments in existing methods, and on the other hand because of an improved statistical procedure.

Within the scope of this project, the methodology for determination of measurement uncertainty was further developed and updated on the basis of already performed proficiency tests carried out in the legally regulated environmental sector.

For the period 2005 to 2019, proficiency tests were researched, which were carried out within the framework of the specialist module soil / contaminated sites and the specialist module waste, area of investigation, soil. The research was limited to proficiency tests for solid matter investigations.

In the period 2005 to 2019, most frequently tested were elements with aqua regia extraction (arsenic, lead, cadmium, total chromium, copper, nickel, mercury, zinc) as well as the parameters cyanides, benzo(a)pyrene and total PAK₁₆ according to EPA.

The parameters aldrin, HCH mixture or beta-HCH, hexachlorobenzene, pentachlorophenol, DDT, total PCB₆, elements with ammonium nitrate extraction (arsenic, lead, cadmium, copper, nickel, thallium, zinc), element with aqua regia digestion (cobalt, thallium) and chromium (VI) were examined in less than 10 proficiency tests.

No proficiency test results could be researched for the parameters antimony and explosive typical compounds (2,4,6-trinitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene, 2,6-dinitrotoluene, 2,2', 4,4', 6,6'-hexanitrodiphenylamine (hexyl), 1,3,5-trinitro-hexahydro-1,3,5-triazine (hexogen), nitropenta). These parameters are not listed in the BBodSchV of 1999, but in the draft version of the BBodSchV of May 2017.

On the basis of the researched data, the modelling of the reproducibility standard deviation was carried out, taking into account various concepts and functions: (1) the Horwitz function, (2) a HorRat-corrected Horwitz function, and (3) various additive variance functions, in which there is a constant error component and an error component proportional to the content.

With an additive variance function, in contrast to the Horwitz function, the background noise of the measuring system is also taken into account. Furthermore, a reduction of the relative standard deviation is also possible at higher concentrations.

The variance functions were initially determined without considering further information, such as pedological information.

The evaluations showed that in general the best goodness-of-fit is obtained on the basis of an additive variance function, where the relative standard deviation is halved over 4 magnitude

² <https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/soil-agriculture/commissions-advisory-boards/soil-investigation-advisory-council-fbu>

orders. Furthermore, this approach takes into account that at lower contents the relative standard deviation increases.

With the newly developed approach, the relative reproducibility standard deviation can be modelled much better, and on this basis the associated uncertainty can be calculated as a function of the solid content. This uncertainty can be regarded as an estimate of the analytical uncertainty as part of the total uncertainty.

In comparison to the recommendations of the FBU of 2008, it is now possible to calculate the uncertainty as a function of the solid content on the basis of the updated methodology. Furthermore, recommendations for new parameters could be derived.

In addition to the evaluation across all proficiency tests, the effect of the material granularity and analytical method on precision was also investigated in an exploratory, qualitative evaluation. It can be stated that with coarser soil material there is a higher risk for an increased fundamental variance, and there are also clear differences with regard to different analytical methods.

Since it is expected that the reproducibility standard deviation will depend on (1) the soil type or material granularity, (2) the pH value, (3) the TOC or humus content, (4) the analytical method and the amount of material used, it is also recommended that this information should be collected and included in the reports of proficiency tests. On the basis of these data it is possible to model variance functions depending on the relevant influencing variables, and thus to enable a more precise estimation of the reproducibility standard deviation and thus also the associated uncertainty.

1 Aufgabenstellung

Der Fachbeirat für Bodenuntersuchungen stellt Erkenntnisse über fortschrittliche Bodenuntersuchungsverfahren und -methoden zusammen, gibt Empfehlungen und trägt so dazu bei, Defizite bei bestehenden Bodenuntersuchungsverfahren aufzuarbeiten und zu präzisieren. Auch für die Ermittlung der Messunsicherheit stellt der Fachbeirat für Bodenuntersuchungen auf seiner Internetseite und in den entsprechenden Publikationen umfassende Empfehlungen bereit.

Weil die aktuellen Empfehlungen zur Angabe der Messunsicherheit bei chemischen Bodenuntersuchungen [1] auf Messunsicherheitsdaten beruhen, die inzwischen älter als zehn Jahre sind, ist eine Aktualisierung dringend erforderlich, einerseits aufgrund neu hinzu gekommener Parameter und technischer Weiterentwicklungen bei bestehenden Methoden, andererseits aufgrund einer verbesserten statistischen Verfahrensweise.

Ziel des geplanten Projektes ist die Erstellung eines Gutachtens zur Weiterentwicklung und Aktualisierung der Methodik für die Ermittlung der Messunsicherheit, welches die eingangs beschriebenen Entwicklungen berücksichtigt und zusätzliche relevante Parameter des Entwurfes einer Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung (Mai 2017) [2] einbezieht.

Dies soll auf der Grundlage bereits durchgeführter (historischer) Ringversuche erfolgen. Als historische Daten sollen alle verfügbaren Ringversuchsdaten der Jahre 2005-2019 aus den im gesetzlich geregelten Umweltbereich durchgeführten Ringversuchen zu Parametern der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung herangezogen und die daraus gewonnen Informationen zur Ableitung von Rückschlüssen für die Verbesserung der Methodik zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit verwendet werden.

2 Arbeitspakete

Folgende Arbeitspakete wurden im Rahmen des Gutachtens bearbeitet:

Arbeitspaket 1: Recherche, Datenaufbereitung und Datenzusammenstellung – Recherche bzgl. relevanter Ringversuche

- ▶ Recherche relevanter Ringversuche, insbesondere von länderübergreifenden Ringversuchen im gesetzlich geregelten Bereich
- ▶ Ringversuche aus dem Zeitraum von 2005 bis 2018/19
- ▶ Sichtung der Ringversuche hinsichtlich relevanter Parameter und Proben im Sinne der BBodSchV und Zusammenstellung relevanter Informationen

Arbeitspaket 2: Statistische Auswertung der Ringversuchsdaten und Weiterentwicklung der Methodik zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit bei Bodenuntersuchungen

Im Arbeitspaket 2 erfolgt die eigentliche statistische Auswertung der Ringversuchsdaten. Zunächst erfolgt die Entwicklung von geeigneten statistischen Konzepten.

- ▶ *Arbeitspaket 2a: Entwicklung der statistischen Konzeption und ringversuchsspezifische statistische Auswertungen*
- ▶ Modellierung der Präzisionsdaten
- ▶ auf Basis der HORRAT-korrigierten Horwitz-Funktion,
- ▶ auf Basis einer additiven Varianzfunktion unter Verwendung des gemischten Modells gemäß ISO/WD TS 23471 „Experimental designs for evaluation of uncertainty -- Use of factorial designs for determining uncertainty functions“
- ▶ auf Basis eines Modells, das die Horwitz-Funktion mit einer additiven Varianzfunktion verknüpft.

Die verschiedenen Modelle werden einem Vergleich unterzogen im Hinblick darauf, ob Messunsicherheiten über einen großen Konzentrations-/Gehaltsbereich adäquat beschrieben werden können.

Im Anschluss findet die eigentliche statistische Auswertung der Daten für jeden in Arbeitspaket 1 identifizierten relevanten Ringversuch statt.

Arbeitspaket 2b: Ringversuchsübergreifende Auswertung

- ▶ Nach der Auswertung der relevanten Ringversuche unter Nutzung der drei in Arbeitspaket 2a entwickelten Konzepte, erfolgt eine ringversuchsübergreifende Auswertung.
- ▶ Die übergreifende Auswertung dient der Identifizierung signifikanter Matrix- und Methodeneffekte. So können wichtige Erkenntnisse gewonnen werden, um die ringversuchsspezifischen Modelle aus Arbeitspaket 2a in ein allgemeines Modell zu überführen.

Arbeitspaket 3: Erstellung des Gutachtens und Aktualisierung der Handlungsanleitung

- ▶ Zusammenstellung der Erkenntnisse und die Ergebnisse der statistischen Auswertung in einem Gutachten. Das Gutachten enthält konkrete Vorschläge zur Weiterentwicklung und Aktualisierung der Methodik zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit.

- Nach Abstimmung mit dem FBU werden die erarbeiteten Vorschläge in die bestehende Handlungsanleitung eingearbeitet, die der FBU nach Fertigstellung auf seiner Internetpräsenz veröffentlichen kann.

3 Recherche, Datenaufbereitung und Datenzusammenstellung

3.1 Recherche-Ergebnisse

Es wurde eine umfangreiche Recherche zu Ringversuchen aus dem gesetzlich geregelten Bereich durchgeführt. Dabei wurde der Fokus zunächst auf Ringversuche gelegt, die im Rahmen des Fachmoduls (FM) Boden / Altlasten sowie des Fachmoduls Abfall, Untersuchungsbereich (UB) Boden durchgeführt wurden. Die Recherche wurde auf Ringversuche für Feststoffuntersuchungen eingeschränkt.

Folgende Institute haben im Zeitraum von 2005 bis 2018/19 Ringversuche für das Fachmodul Boden/ Altlasten und das Fachmodul Abfall, UB Boden durchgeführt:

- ▶ staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft (Sachsen) (BfÜL),
- ▶ Institut für Hygiene und Umwelt (Hamburg),
- ▶ LTZ Augustenberg (Baden-Württemberg),
- ▶ LANUV NRW
- ▶ Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (TLL)
- ▶ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Die Ringversuche wurden hinsichtlich untersuchter Parameter gesichtet und es wurde abgeglichen, welche Parameter für die BBodSchV und somit auch das Gutachten relevant sind. Als Ergebnis wurde eine Zusammenstellung vorbereitet, die für jeden Parameter der BBodSchV die recherchierten Ringversuche zusammenfasst. Die recherchierten Ringversuche für das Fachmodul Boden/Altlasten und das Fachmodul Abfall, UB Boden sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefasst. Zusätzlich sind länderspezifische Ringversuche in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 1: Ringversuche im Fachmodul Boden / Altlasten

Jahr	Titel des Berichtes	Veranstalter
2006	2. Ringversuch zur Bestimmung von Parametern gemäß der Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)
2007	1. Länderübergreifender Ringversuch nach § 18 BBodSchG (*)	LANUV NRW
2008	2. Länderübergreifender Ringversuch zur Bestimmung von Parametern gemäß § 18 Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)
2009	3. Länderübergreifender Ringversuch nach § 18 BBodSchG (*)	LANUV NRW
2010	4. Länderübergreifender Ringversuch zur Bestimmung von Parametern gemäß § 18 Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)
2011	17. BAM-Ringversuch "Altlasten"	BAM
2011	5. Länderübergreifender Boden-/Altlasten-Ringversuch	LANUV NRW
2011	Ringversuch zur Bestimmung von LHKW/BTEX in Boden (Methanol-Extrakt)	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)

Jahr	Titel des Berichtes	Veranstalter
2012	18. BAM-Ringversuch "Altlasten"	BAM
2012	6. Länderübergreifender Ringversuch zur Bestimmung von Parametern gemäß § 18 Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)
2013	19. BAM-Ringversuch "Altlasten"	BAM
2013	7. Länderübergreifender Boden-/Altlasten-Ringversuch	LANUV NRW
2013	Ringversuch zur Bestimmung von LHKW/BTEX in Boden (Methanol-Extrakt)	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)
2014	20. BAM-Ringversuch "Altlasten"	BAM
2014	8. Länderübergreifender Ringversuch zur Bestimmung von Parametern gemäß § 18 Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)
2015	21. BAM-Ringversuch "Altlasten"	BAM
2015	Ringversuch zur Bestimmung von LHKW/BTEX in Boden (Methanol-Extrakt)	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)
2015	Länderübergreifender Ringversuch Boden 2015 (*)	LANUV NRW/LTZ
2016	22. BAM-Ringversuch "Altlasten"	BAM
2017	23. BAM-Ringversuch "Altlasten"	BAM
2017	Ringversuch zur Bestimmung von LHKW/BTEX in Boden (Methanol-Extrakt)	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)
2017	Länderübergreifender Ringversuch Boden 2017 (*)	LANUV NRW
2018	24. BAM-Ringversuch "Altlasten"	BAM
2019	LHKW/BTEX im Abfall- und Altlastenbereich (07/2019) (**)	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)
2019	Länderübergreifender Ringversuch Boden 2019 (*)	LANUV NRW

(*) gemeinsamer RV mit FM Boden / Altlasten, (**) kein Summenparameter verfügbar

Tabelle 2: Ringversuche im Fachmodul Abfall, UB Boden

Jahr	Titel des Berichtes	Veranstalter
2007	Ringversuch nach AbfklärV und BioAbfV	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)
2007	1. Länderübergreifender Ringversuch nach § 18 BBodSchG (*)	LANUV NRW
2009	3. Länderübergreifender Ringversuch nach § 18 BBodSchG (*)	LANUV NRW
2010	1. LÜRV-A Boden 2010, Teilbericht CAL-untersuchende Labore	LTZ / BfUL
2010	1. LÜRV-A Boden 2010, Teilbericht DL-untersuchende Labore	LTZ / BfUL
2011	LÜRV-A Boden 2011, Teilbericht CAL-untersuchende Labore	LTZ / TLL
2011	Auswertung des länderübergreifenden Ringversuchs LÜRV-A Boden 2011 nach Fachmodul Abfall, Teilbericht DL-/ ausgewählte CAL-Labore	LTZ / TLL

Jahr	Titel des Berichtes	Veranstalter
2012	LÜRV-A-Boden 2012, Teilbericht CAL-untersuchende Labore	LTZ / LMS LUFA Rostock
2012	Auswertung des länderübergreifenden Ringversuchs LÜRV-A Boden 2012 nach Fachmodul Abfall, Teilbericht DL-/ ausgewählte CAL-Labore	LTZ / LMS LUFA Rostock
2013	LÜRV-A-Boden 2013, Teilbericht CAL-untersuchende Labore	LTZ / BfUL
2013	LÜRV-A-Boden 2013, Teilbericht DL-untersuchende Labore	LTZ / BfUL
2014	LÜRV-A-Boden 2014	LTZ
2015	LÜRV-Boden 2015 (*)	LANUV NRW / LTZ
2016	LÜRV-A-Boden 2016	LTZ / BfUL / TLL
2017	Länderübergreifender Ringversuch Boden 2017, Teilbericht nach Fachmodul Abfall (*)	LANUV NRW
2018	LÜRV-A-Boden 2018	LTZ / BfUL / TLL
2019	Länderübergreifender Ringversuch Boden 2019, Teilbericht nach Fachmodul Abfall (*)	LANUV NRW

(*) gemeinsamer RV mit FM Boden / Altlasten

Tabelle 3: Länderspezifische Ringversuche im Fachmodul Abfall, UB Boden

Jahr	Titel des Berichtes	Veranstalter
2005	Ringanalyse Sachsen / Thüringen 2005	TLL / BfUL
2006	Ringanalyse Sachsen / Thüringen 2006	TLL / BfUL
2007	Ringanalyse Sachsen / Thüringen 2007	TLL / BfUL
2008	Ringanalyse Sachsen / Thüringen 2008	TLL / BfUL
2009	Ringanalyse Sachsen / Thüringen 2009	TLL / BfUL
2005	Ringversuch 2005 für Boden (Bayern, Baden-Württemberg, Hessen, Rheinland-Pfalz und Saarland)	LTZ
2006	Ringversuch 2006 für Boden (Bayern, Baden-Württemberg, Hessen, Rheinland-Pfalz und Saarland)	LTZ
2007	Ringversuch 2007 für Boden (Bayern, Baden-Württemberg, Hessen, Rheinland-Pfalz und Saarland)	LTZ
2008	Ringversuch 2008 für Boden (Bayern, Baden-Württemberg, Hessen, Rheinland-Pfalz und Saarland)	LTZ
2009	Ringversuch 2009 für Boden (Bayern, Baden-Württemberg, Hessen, Rheinland-Pfalz und Saarland)	LTZ

Für die Parameter Dioxine, Furane und dioxinähnliche (dl) PCB bzw. die Summe der Parameter gibt es keine Ringversuche die im Fachmodul Boden/Altlasten oder im Fachmodul Abfall, UB Boden durchgeführt werden bzw. wurden. Jedoch gibt es Ringversuche zu diesen Parametern im Fachmodul Abfall, UB Klärschlamm. In Absprache mit dem Auftraggeber wurde beschlossen, dass die Ringversuche des Fachmoduls Abfall, UB Klärschlamm für die Parameter Dioxine, Furane und dl-PCBs herangezogen werden.

Die Ringversuche für Dioxine, Furane und dl-PCBs werden seit 2011 von der landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) Speyer durchgeführt. In den Vorjahren wurden auch Ringversuche durch das Institut für Hygiene und Umwelt (Hamburg) sowie das LANUV NRW durchgeführt. Die recherchierten Ringversuche für das Fachmodul Abfall, UB Klärschlamm, bei denen Dioxine, Furane und dl-PCB summarisch bestimmt worden, sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Ringversuche im Fachmodul Abfall, UB Klärschlamm

Jahr	Titel des Berichtes	Veranstalter
2007	Ringversuch zur Bestimmung von Polychlorierten Dibenzo-dioxinen und -furanen gemäß § 3,6 der Klärschlammverordnung vom 15. April 1992 (AbfKlärV)	Institut für Hygiene und Umwelt, (H)
2011	LÜRV-A Klärschlamm 2012 - Organik	LUFA Speyer
2012	LÜRV-A Klärschlamm 2012 - Organik	LUFA Speyer
2013	LÜRV-A Klärschlamm 2013 - Organik	LUFA Speyer
2015	LÜRV-A Klärschlamm 2012 - Organik	LUFA Speyer
2014	LÜRV-A Klärschlamm 2014 - Organik	LUFA Speyer
2016	LÜRV-A Klärschlamm 2016 - Organik	LUFA Speyer
2017	LÜRV-A Klärschlamm 2017 - Organik	LUFA Speyer
2018	LÜRV-A Klärschlamm 2018 - Organik	LUFA Speyer
2019	LÜRV-A Klärschlamm 2019 - Organik	LUFA Speyer

3.2 Datenaufbereitung und Datenzusammenstellung

Die Ringversuchsberichte wurden durchgesehen und Informationen zu untersuchten Proben (Bodenart, pH-Wert, TOC- oder Humusgehalt) sowie Ringversuchskennwerte der einzelnen Parameter zusammengestellt. Tabelle 5 und Tabelle 6 geben für die anorganischen Parameter eine Übersicht, wie viele Ringversuche durchgeführt wurden, wie viele Proben insgesamt untersucht wurden, die minimale und maximale Anzahl an Laboren, welche Gehalte analysiert wurden und den Bereich der relativen Vergleichstandardabweichung. Gleichmaßen geben Tabelle 7 und Tabelle 8 für die organischen Parameter eine Übersicht.

Tabelle 5: Anzahl Ringversuche und Anzahl untersuchter Proben für Elemente mit Ammoniumnitrataufschluss. RV = Ringversuch. AN = Ammoniumnitrat

Aufschluss	Parameter	Anzahl RVs	Anzahl Proben	Min. Anzahl Labore	Max. Anzahl Labore	Min. Gehalt (mg/kg TM)	Max. Gehalt (mg/kg TM)	Max/min Gehalt (mg/kg TM)	Min. rel. Vergleich-Stdabw.	Max. rel. Vergleich-Stdabw.
AN	Arsen	5	8	28	66	0,068	1,212	17,8	10,7%	30,5%
AN	Blei	5	8	28	67	0,063	0,953	15,1	17,3%	48,5%
AN	Cadmium	5	8	28	67	0,019	0,430	22,6	9,9%	22,4%
AN	Kupfer	5	8	28	67	0,191	0,743	3,9	12,9%	25,1%
AN	Nickel	5	8	28	67	0,127	0,799	6,3	14,5%	25,7%
AN	Thallium	5	8	28	62	0,039	5,329	136,6	14,0%	26,2%
AN	Zink	5	8	28	67	0,558	5,719	10,2	13,0%	30,4%

Tabelle 6: Anzahl Ringversuche und Anzahl untersuchter Proben für Elemente mit Königwasseraufschluss sowie für Chrom IV und Cyanide. RV = Ringversuch. KW = Königswasser

Aufschluss	Parameter	Anzahl RVs	Anzahl Proben	Min. Anzahl Labore	Max. Anzahl Labore	Min. Gehalt (mg/kg TM)	Max. Gehalt (mg/kg TM)	Max/min Gehalt (mg/kg TM)	Min. rel. Vergleich-Stdabw.	Max. rel. Vergleich-Stdabw.
KW	Arsen	16	44	24	76	4,2	123,2	29,2	4,6%	17,9%
KW	Blei	36	86	25	115	11,0	644,6	58,4	4,1%	15,9%
KW	Cadmium	36	86	21	115	0,070	10,552	150,7	4,8%	34,1%
KW	Chrom gesamt	36	86	25	115	8,8	488,1	55,8	4,4%	23,1%
KW	Kobalt	7	21	35	55	2,440	14,296	5,9	8,0%	15,3%
KW	Kupfer	36	86	25	115	5,5	319,3	57,8	3,9%	18,6%
KW	Nickel	36	86	25	115	3,4	170,1	49,6	4,7%	16,5%
KW	Quecksilber	36	86	23	115	0,03	26,09	841,5	7,9%	34,8%
KW	Thallium	8	22	34	75	1,23	17,19	14,0	13,3%	43,6%
KW	Vanadium	7	21	33	54	6,95	41,70	6,0	9,1%	14,2%
KW	Zink	36	86	25	115	21,8	1028,4	47,1	3,9%	14,9%
--	Chrom VI	1	2	35	35	122,9	182,0	1,5	54,8%	65,3%
--	Cyanide	11	28	27	70	5,08	46,37	9,1	9,8%	22,8%

Tabelle 7: Anzahl Ringversuche und Anzahl untersuchter Proben für organische Parameter. RV = Ringversuch. MKW = Mineralölkohlenwasserstoffe, LHKW = leichtflüssige Halogenkohlenwasserstoffe, BTEX-Aromaten

Parameter	Anzahl RVs	Anzahl Proben	Min. Anzahl Labore	Max. Anzahl Labore	Min. Gehalt (mg/kg TM)	Max. Gehalt (mg/kg TM)	Max/min Gehalt (mg/kg TM)	Min. rel. Vergleich-Stdabw.	Max. rel. Vergleich-Stdabw.
Aldrin	1	2	31	31	0,273	0,346	1,3	25,6%	28,9%
HCH-Gemisch oder Beta-HCH	1	2	27	38	10,42	15,72	1,5	16,4%	26,9%
Hexachlorbenzol	1	2	31	32	0,489	0,566	1,2	19,0%	20,8%
Pentachlorphenol	3	3	39	69	1,8	173,2	95,9	26,3%	33,9%
DDT (o,p'-DDT, p,p'-DDT)	4	6	27	70	5,40	24,39	4,5	25,5%	40,4%
Benzo(a)pyren	15	44	32	95	0,05	15,53	298,6	13,1%	40,2%
Summe PAK ₁₆ nach EPA	15	43	32	94	7,3	374,7	51,6	7,9%	30,1%
Summe PCB ₆	5	8	30	68	0,033	2,099	63,6	19,5%	32,2%
Summe MKW	8	22	40	102	553	3503	6,3	10,2%	19,0%
Summe LHKW	2	8	56	58	5,75	10,20	1,8	14,1%	20,4%
Summe BTEX	2	8	56	63	2,790	5,014	1,8	12,7%	18,2%

Tabelle 8: Anzahl Ringversuche und Anzahl untersuchter Proben für PCDD/F und dl-PCB. RV = Ringversuch

Parameter	Anzahl RVs	Anzahl Proben	Min. Anzahl Labore	Max. Anzahl Labore	Min. Gehalt (mg/kg TM)	Max. Gehalt (mg/kg TM)	Max/min Gehalt (mg/kg TM)	Min. rel. Vergleich-Stdabw.	Max. rel. Vergleich-Stdabw.
Summe Dioxine/Furane (PCDD/F) und dl-PCB	10	31	16	25	2,691	300,7	111,7	9,0%	35,8%

3.3 Zusammenfassung

Für folgende Parameter der BBodSchV (Entwurfssfassung von Mai 2017) konnten für den Zeitraum 2005 bis 2019 keine Ringversuche für Feststoffgehalte recherchiert werden:

- ▶ Antimon (neuer Parameter)
- ▶ Sprengstofftypische Verbindungen (neue Parameter):
 - 2,4,6-Trinitrotoluol
 - 2,4-Dinitrotoluol
 - 2,6-Dinitrotoluol
 - 2,2', 4,4', 6,6'-Hexanitrodiphenylamin (Hexyl)
 - 1,3,5-Trinitro-hexahydro-1,3,5-triazin (Hexogen)
 - Nitropenta
- ▶ PCDD / PCDF, dl-PCB (Teilbereich 1.4 Fachmodul Boden und Altlasten)

Für folgende Parameter wurden im Zeitraum von 2005 bis 2019 weniger als 10 (länderübergreifende) Ringversuche für das Fachmodul Boden und Altlasten sowie das Fachmodul Abfall, UB Boden durchgeführt (Feststoffe):

- Thallium

► Chrom VI

Für folgende Parameter der BBodSchV wurden mehr als 10 Ringversuche im Zeitraum von 2005 bis 2019 für das Fachmodul Boden und Altlasten sowie das Fachmodul Abfall, UB Boden durchgeführt (Feststoffe):

► Elemente mit KW-Aufschluss:

- Arsen
- Blei
- Cadmium
- Chrom gesamt
- Kupfer
- Nickel
- Quecksilber
- Zink

► Cyanide

► Benzo(a)pyren

► Summe PAK₁₆ nach EPA

Für folgende Parameter wurden Ringversuche durchgeführt, obwohl es keine Prüf-, Maßnahmen- oder Vorsorgewerte für Feststoffgehalte gibt:

► Vanadium

► Summe MKW

► Summe LHKW

► Summe BTEX

4 Statistische Auswertung

4.1 Entwicklung des statistischen Konzeptes

4.1.1 Modellierung der Präzisionsdaten

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes erfolgte die Modellierung der Präzisionsdaten, wobei verschiedene Konzepte bzw. Funktionen berücksichtigt wurden. Nachfolgend sind die im Rahmen dieses Gutachtens berücksichtigten Ansätze dargestellt.

Horwitzfunktion

Im Bereich der Lebensmittelkontrolle hat sich zur Beurteilung von offiziellen Methoden nach LFGB § 64 die Verwendung der Horwitzfunktion [3] in Verbindung mit dem sogenannten HorRat-Wert [4] etabliert. Für Methoden der Lebensmittelkontrolle hat Horwitz gezeigt, dass die Vergleichsstandardabweichung unabhängig vom Analyten und unabhängig von der Matrix mittels der Horwitzfunktion angenähert werden kann, wobei die tatsächlichen Vergleichsstandardabweichungen typischerweise im Bereich der halben bis zweifachen Horwitzstandardabweichung liegen.

Die aus der Horwitzfunktion 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. Für Konzentrationen < 120 ppb ($120 \mu\text{g/kg}$) 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. Zudem lässt sich festhalten, dass sich bei der Horwitzfunktion die relative Standardabweichung über 2 Größenordnungen halbiert.

HorRat-korrigierte Horwitzfunktion

Der Horwitz-Ratio (HorRat) ist der Quotient aus Vergleichsstandardabweichung und Horwitzfunktion [4]. Ein HorRat-Wert deutlich größer (kleiner) als 1 bedeutet, dass die erreichte Vergleichsstandardabweichung deutlich größer (kleiner) als die zu erwartende theoretische Standardabweichung ist. Der Hor-Rat-Wert kann auf der Basis von Eignungsprüfungen ermittelt werden.

Die aus der HorRat-korrigierten Horwitzfunktion abgeleitete relative Standardabweichung errechnet sich gemäß

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

HorRat-Werte für untersuchte Parameter wurden auf der Basis der vorhandenen Ringversuchsergebnisse abgeschätzt.

Da die HorRat-korrigierte Horwitzfunktion im Vergleich zur Horwitzfunktion einer Verschiebung auf der y-Achse entspricht, ist auch bei dieser Funktion festzuhalten, dass sich die relative Standardabweichung bei Vergrößerung des Gehaltes um 2 Größenordnungen halbiert.

Additive Varianzfunktion (Typ I)

Konstante absolute oder konstante relative Impräzisionen über den gesamten zu untersuchenden Konzentrationsbereich berücksichtigen nicht den Umstand, dass in der Regel die relative Impräzision für niedrigere Konzentrationen höher ausfällt. Diesem Umstand trägt folgender Ansatz Rechnung.

Der Ansatz zur Ermittlung der Präzision in Abhängigkeit von der Konzentration basiert auf der Annahme, dass es

1. eine konstante Fehlerkomponente und
2. eine proportionale Fehlerkomponente

gibt. Die Standardabweichung σ wird deshalb durch $\sigma = \sqrt{A + B \cdot c^2}$ mit beliebigen positiven Parametern A und B modelliert.

Mit diesem Modellansatz wird im Gegensatz zur Horwitzfunktion auch das Grundrauschen des Messsystems berücksichtigt, denn bei einem Konzentrationswert von 0 ergibt sich für die absolute Standardabweichung der Wert A anstatt des Wertes 0 bei Verwendung der Horwitzfunktion. 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.

Additive Varianzfunktion (Typ II)

Dieser Ansatz zur Ermittlung der Präzision in Abhängigkeit der Konzentration ist sehr ähnlich zum Vorherigen. Auch dieser Ansatz basiert auf der Annahme, dass es

1. eine konstante Fehlerkomponente und
2. eine proportionale Fehlerkomponente

gibt. Die Standardabweichung σ wird durch $\sigma = \sqrt{A + B \cdot c^{2 \cdot 0,925}}$ mit beliebigen positiven Parametern A und B modelliert. Im Vergleich zum vorherigen Ansatz nimmt die Standardabweichung mit zunehmender Konzentration jedoch weniger stark ab. Im Speziellen ist es so, dass sich die relative Standardabweichung erst bei Vergrößerung des Gehaltes um 4 Größenordnungen halbiert. Auch bei diesem Modellansatz wird das Grundrauschen des Messsystems berücksichtigt. Der besondere Vorteil im Vergleich zu Typ I besteht darin, dass auch bei höheren Konzentrationen eine Reduzierung der relativen Standardabweichung möglich ist.

Varianz vom Horwitztyp

Bei diesem Ansatz wird die Standardabweichung σ durch $\sigma = \sqrt{A \cdot c^B}$ mit beliebigen positiven Parametern A und B modelliert. Der besondere Vorteil des Ansatzes besteht in der hohen Flexibilität bei höheren Konzentrationen. Bei niedrigen Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze ist das Verfahren jedoch in der Regel eher ungeeignet, zumal das Grundrauschen des Messsystems nicht berücksichtigt wird, da sich bei der Konzentration 0 auch eine Standardabweichung von 0 ergibt.

4.2 Ringversuchsübergreifende Auswertung der Präzisionsdaten

Es erfolgte eine Ringversuchsübergreifende Auswertung der Präzisionsdaten zunächst ohne Berücksichtigung weiterer Informationen, wie z.B. Bodenart, Vermahlungsgrad oder Volumen der Laborprobe. Für die in Arbeitspaket 2a beschriebenen Modelle wurde für jede Kombination aus Parameter und Aufschluss die Modellparameter geschätzt und die Ergebnisse gegenübergestellt. Dabei hat sich gezeigt, dass im Allgemeinen die beste Anpassungsgüte auf Basis einer additiven Varianzfunktion vom Typ II erhalten wird.

Im Rahmen einer zusätzlichen Betrachtung erfolgte eine qualitative Bewertung des Effektes der Körnigkeit der Bodenproben auf die Präzision, d. h. der Effekt der Fundamentalvariabilität wurde eingehender betrachtet.

4.2.1 Anorganika, Ammoniumnitrat-aufschluss

In Abbildung 1 und Abbildung 2 sind für Elemente mit Ammoniumnitrat-Aufschluss die Vergleichstandardabweichungen aus den Ringversuchen gegen den mittleren Stoffgehalt aufgetragen.

Zusätzlich eingezeichnet ist

- ▶ die Horwitzfunktion (**grüne Linie**),
- ▶ die HorRat-korrigierte Horwitzfunktion (**orangefarbene Linie**),
- ▶ eine modifizierte additive Varianzfunktion (**dunkelblaue Linie**),
- ▶ die halbe Parameterunsicherheit gemäß FBU-Empfehlung von 2008 (**rote gestrichelte Linie**).

Prüf-, Maßnahmen- oder Vorsorgewerte sind als graue Linien dargestellt.

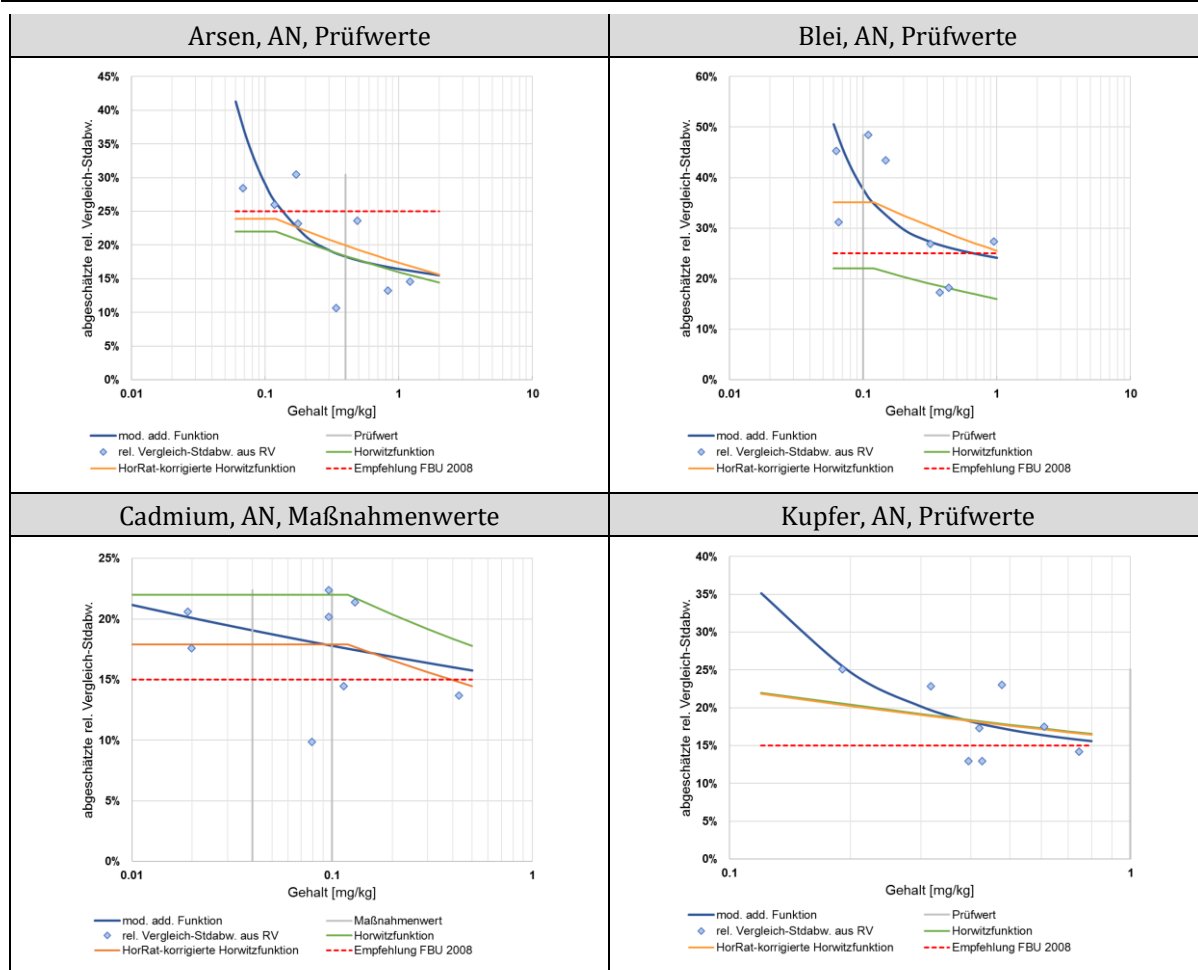
Für Elemente mit AN-Aufschluss ist festzuhalten, dass vergleichsweise wenige Ringversuche durchgeführt wurden und dementsprechend wenige Werte für die Vergleichstandardabweichung verfügbar sind.

Hinsichtlich der untersuchten Gehalte kann zum einen festgestellt werden, dass mit Ausnahme von Nickel und Kupfer die Prüf-, Maßnahmen- bzw. Vorsorgewerte im untersuchten Gehaltbereich liegen. Zum anderen erstrecken sich die untersuchten Gehalte über 1 bis 2 Größenordnungen.

Die relativen Vergleichstandardabweichungen liegen teilweise deutlich über einem Wert von 30%.

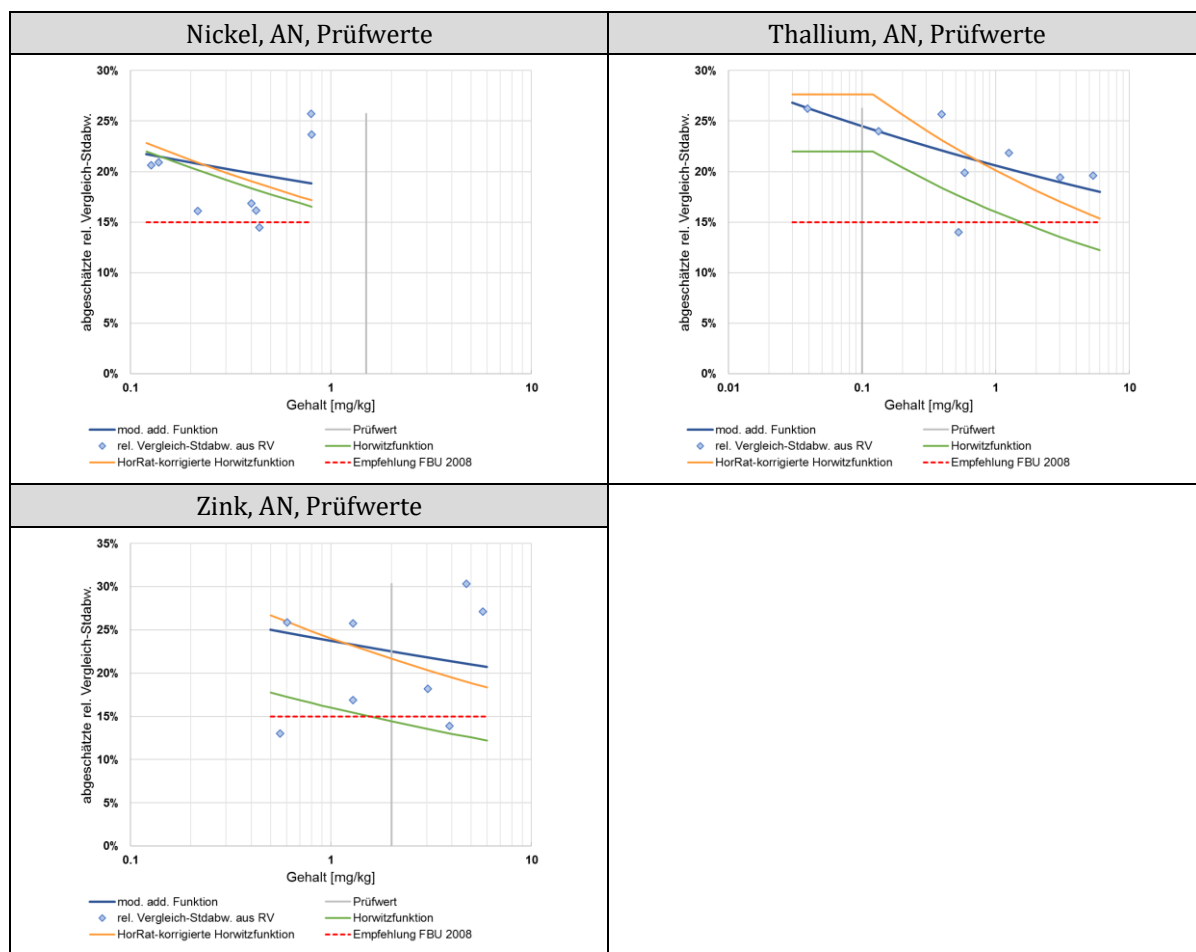
Weiterhin lässt sich festhalten, dass mit Ausnahme von Arsen und Blei, die halbe Parameterunsicherheit gemäß FBU-Empfehlung die relative Vergleichstandardabweichung unterschätzt. Ein verbesserter Ansatz zur Abschätzung der Vergleichstandardabweichung auf Basis der ermittelten additiven Varianzfunktion erscheint für Elemente mit AN-Aufschluss notwendig.

Abbildung 1: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Arsen, Blei, Cadmium und Kupfer (AN-Auflchluss)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 2: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Nickel, Thallium und Zink (AN-Auflschluss)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

4.2.2 Anorganika, Königswasseraufschluss

In Abbildung 3 bis Abbildung 8 sind für Elemente mit Königswasseraufschluss die Vergleichstandardabweichungen aus den Ringversuchen gegen den mittleren Stoffgehalt aufgetragen. Zusätzlich eingezeichnet ist

- ▶ die Horwitzfunktion (**grüne Linie**),
- ▶ die HorRat-korrigierte Horwitzfunktion (**orangefarbene Linie**),
- ▶ eine modifizierte additive Varianzfunktion (**dunkelblaue Linie**),
- ▶ die halbe Parameterunsicherheit gemäß FBU-Empfehlung von 2008 (**rote gestrichelte Linie**).

Prüf-, Maßnahmen- oder Vorsorgewerte sind als graue Linien dargestellt.

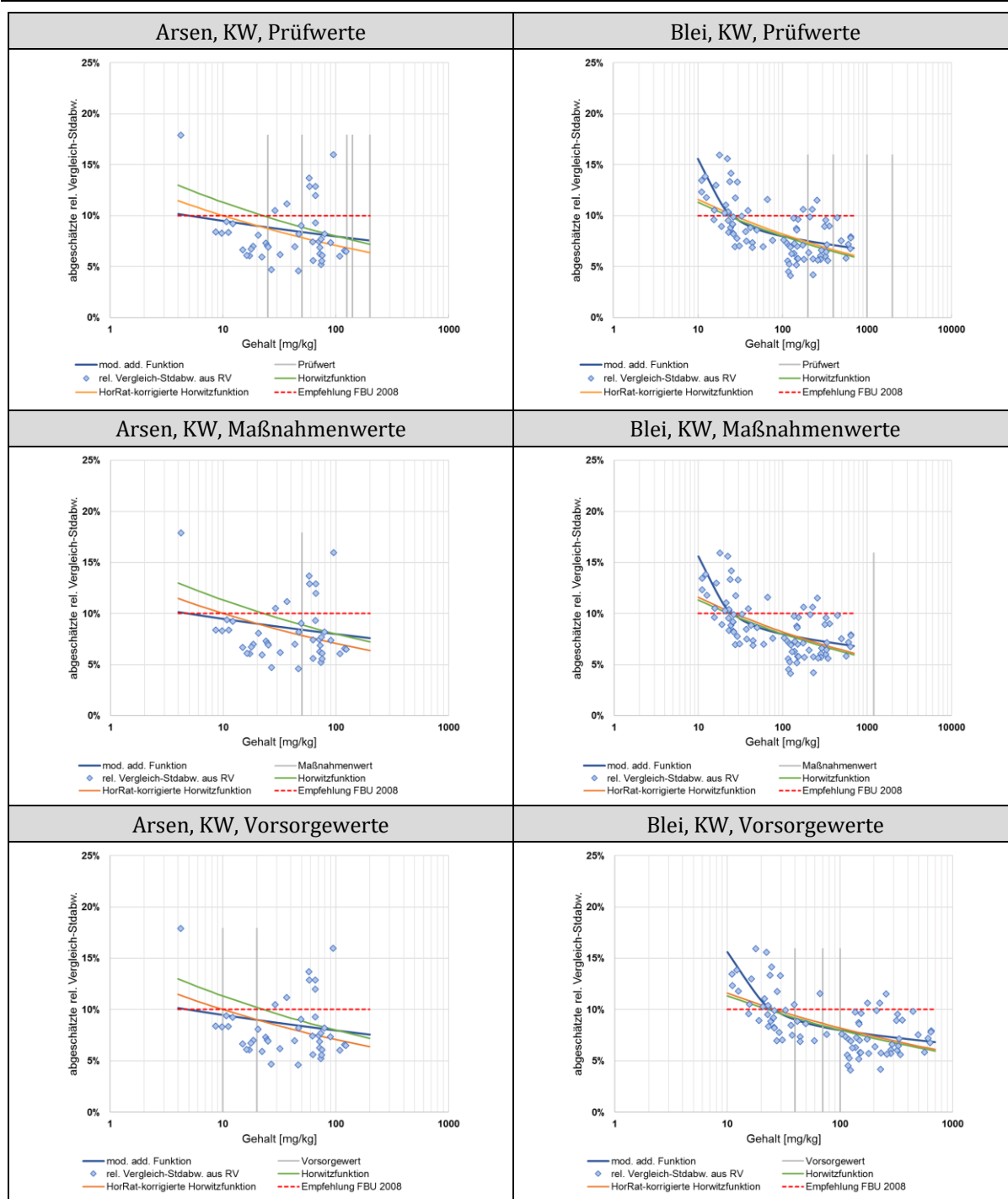
Die umfangreichsten Daten liegen für die Elemente Blei, Cadmium, Chrom gesamt, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink vor.

Weiterhin ist festzuhalten, dass die untersuchten Konzentrationsbereiche nicht in allen Fällen die Prüf-, Maßnahmen- oder Vorsorgewerte umfassen, wobei jedoch weiterhin anzumerken ist, dass dies als eher unkritisch anzusehen ist, weil die untersuchten Gehalte tendenziell niedriger sind.

Weiterhin lässt sich festhalten, dass sich die untersuchten Gehalte über 1 bis 2 Größenordnungen und bei Quecksilber auch über 3 Größenordnungen erstrecken.

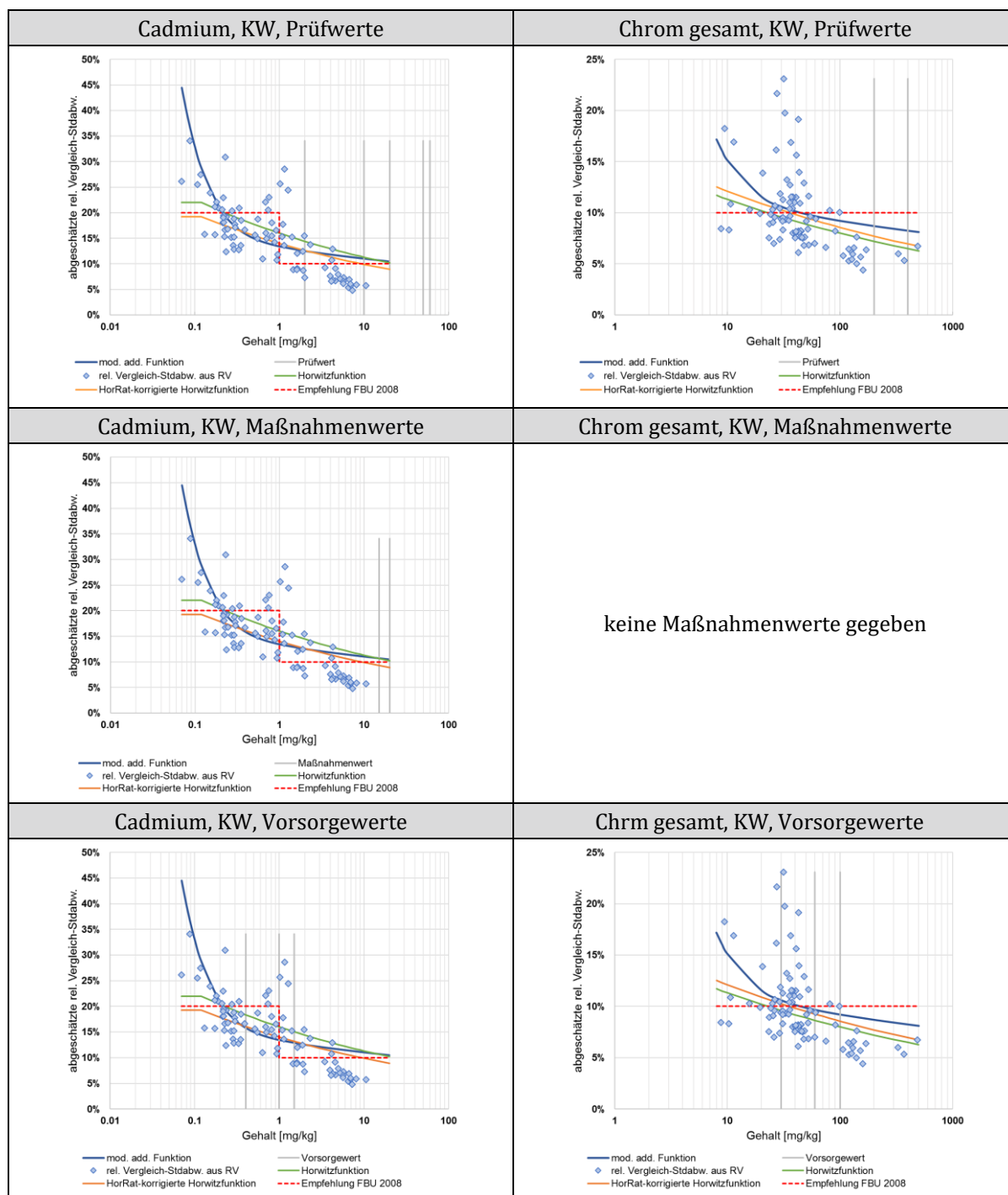
Für die Parameter Chrom IV und Thallium unterschätzt die halbe Parameterunsicherheit gemäß FBU-Empfehlung die empirischen relativen Vergleichstandardabweichungen deutlich. Für die anderen Parameter liefert die in 2008 empfohlene Unsicherheit eine verhältnismäßig gute Schätzung der relativen Vergleichstandardabweichung. Jedoch trägt die Empfehlung nicht dem Umstand Rechnung, dass bei niedrigeren Gehalten die relative Vergleichstandardabweichung zunimmt. Diesem Umstand wird jedoch Rechnung getragen, wenn die Abschätzung der relativen Vergleichstandardabweichung auf Basis der additiven Varianzfunktion erfolgt.

Abbildung 3: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Arsen und Blei (KW-Aufschluss)



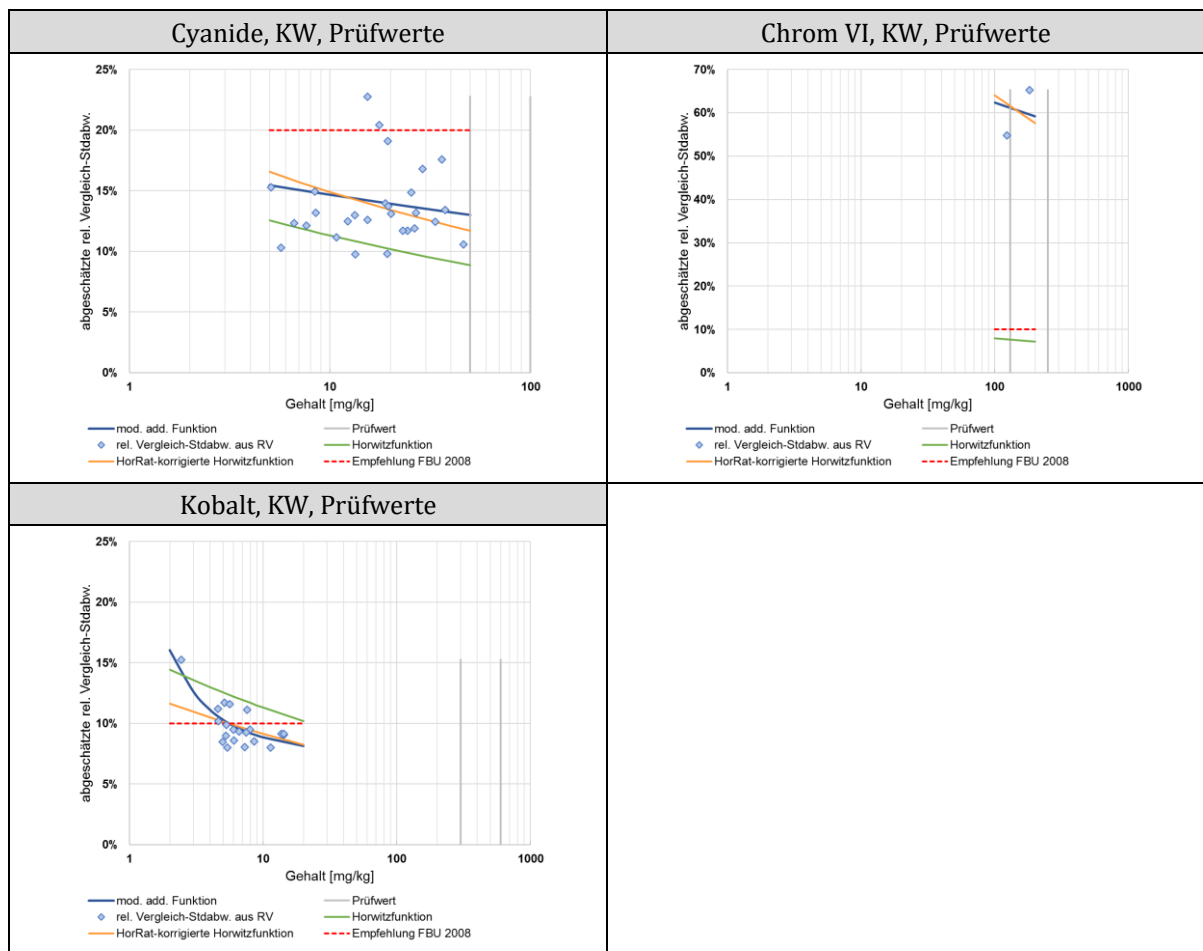
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 4: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Cadmium und Chrom gesamt (KW-Aufschluss)



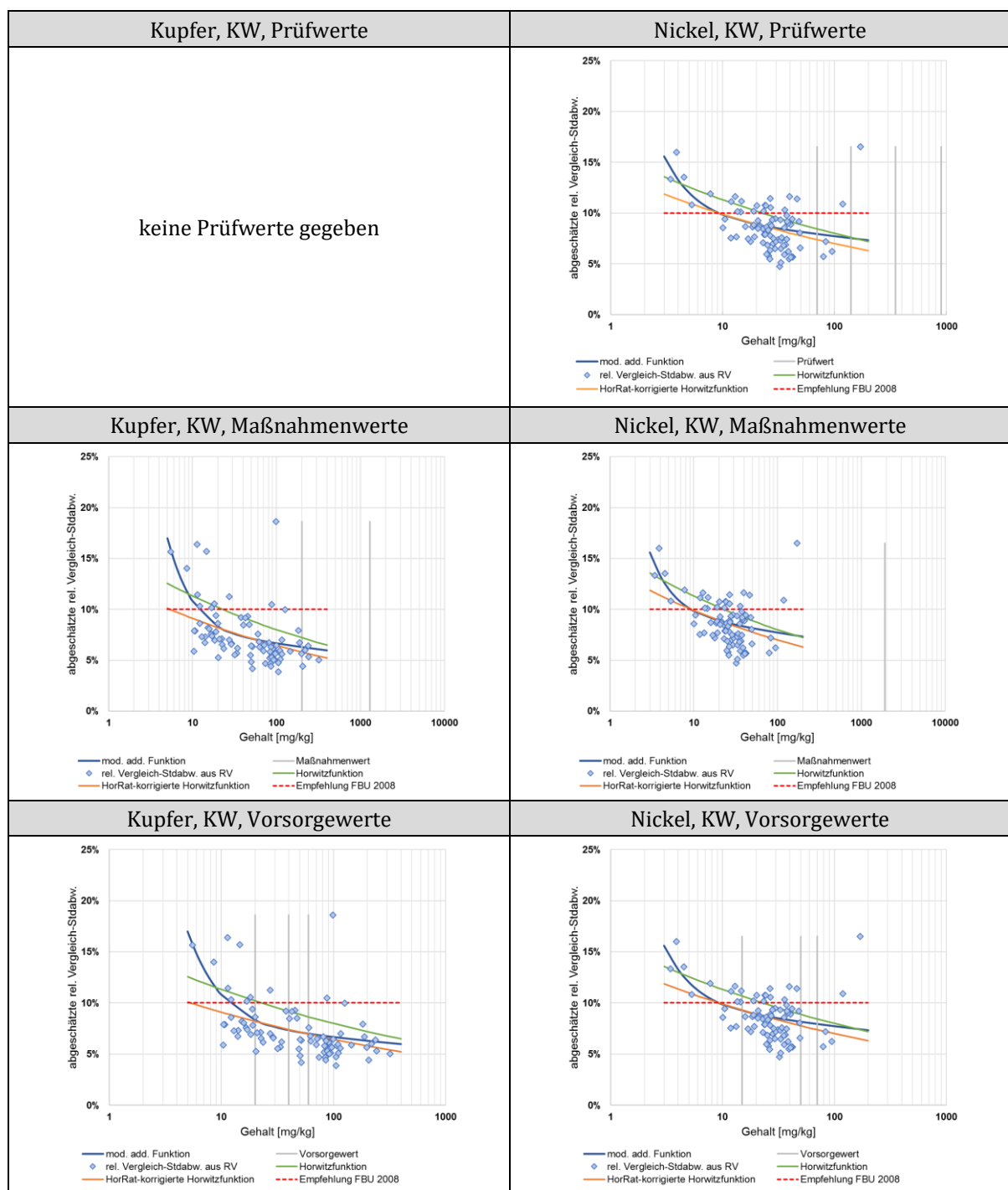
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 5: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Cyanide, Chrom VI und Kobalt (KW-Auflchluss)



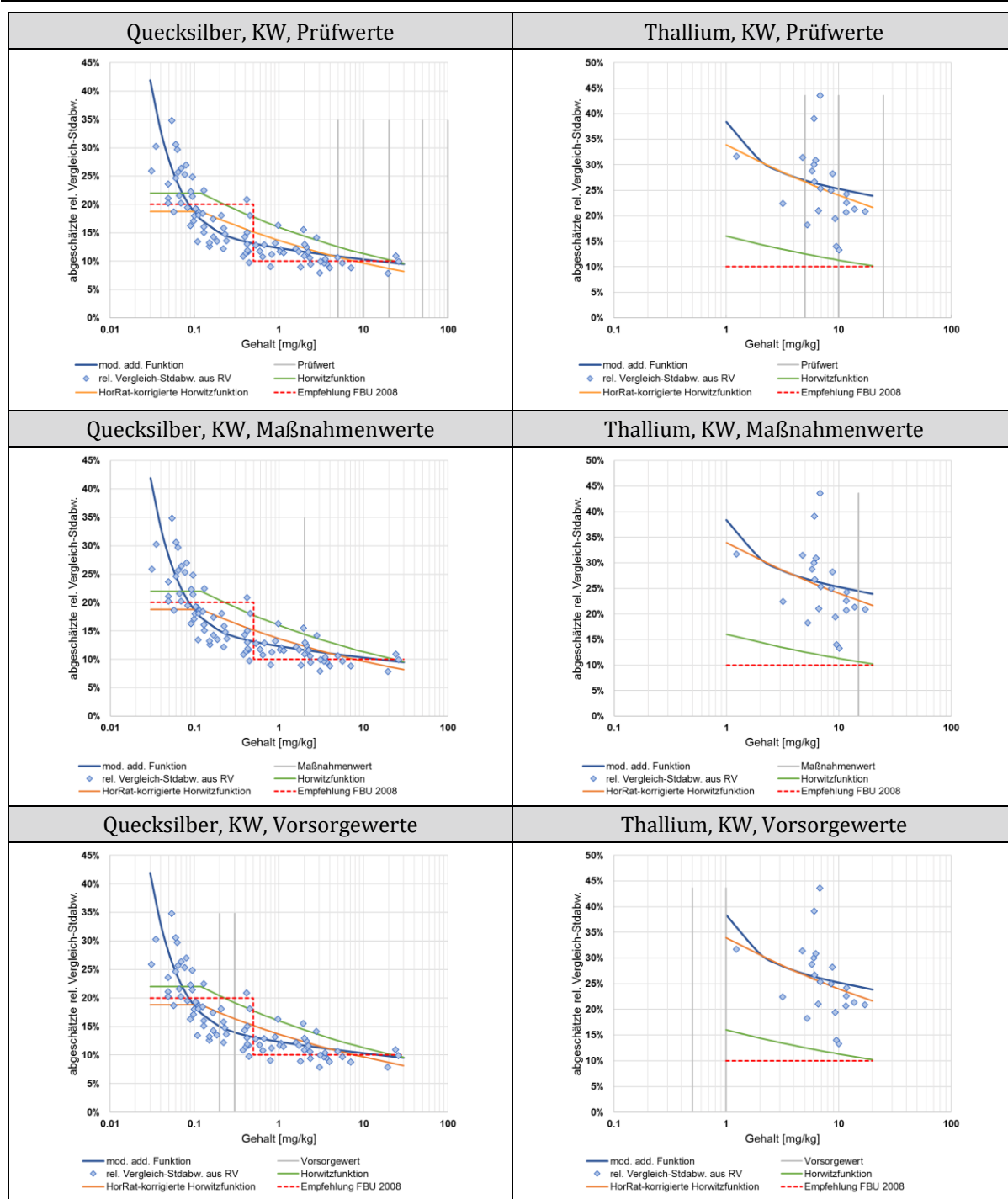
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 6: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Kupfer und Nickel (KW-Aufschluss)



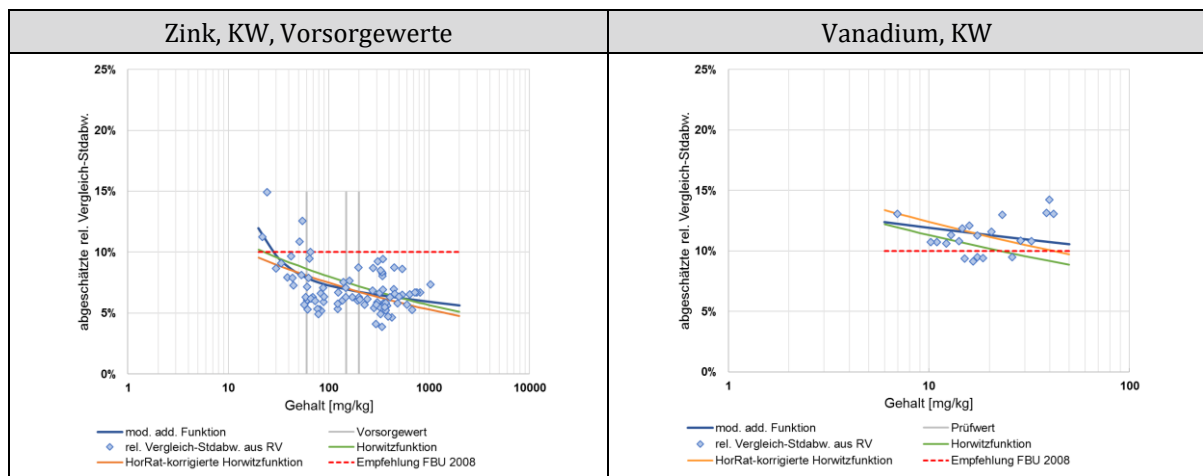
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 7: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Quecksilber und Thallium (KW-Aufschluss)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 8: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Zink und Vanadium (KW-Aufschluss)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

4.2.2.1 Methodenspezifische Effekte

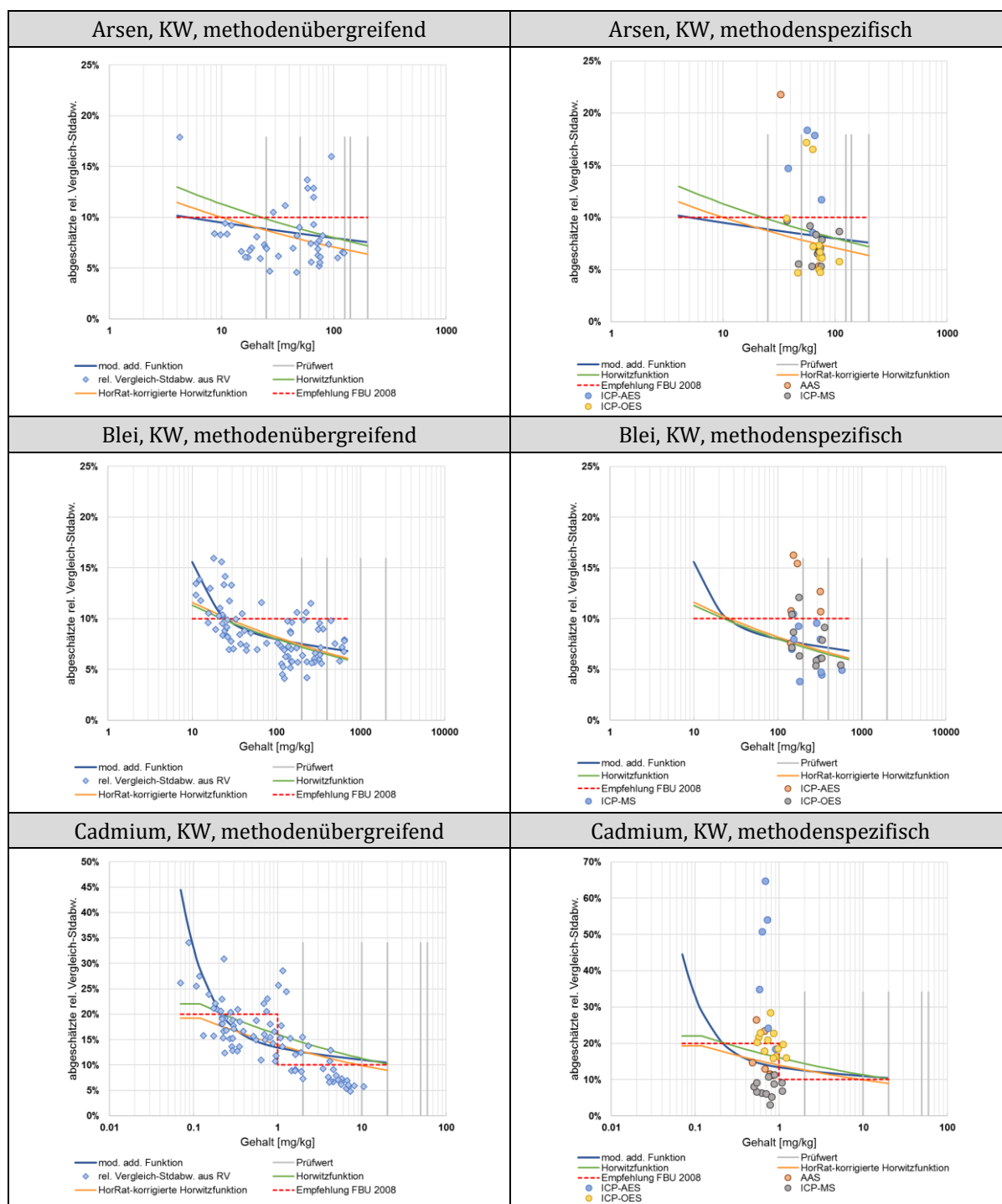
Im Rahmen einer ersten explorativen Analyse wurden methodenspezifische Unterschiede in Hinblick auf die relative Vergleichstandardabweichung untersucht. Hierzu wurden die methodenspezifischen Daten herangezogen, die vom LANUV NRW bereitgestellt wurden.

In Abbildung 9, Abbildung 10 und Abbildung 11 sind die methodenübergreifenden (links) und methodenspezifischen (rechts) abgeschätzten Vergleichstandardabweichungen gegen den Gesamtmittelwert aufgetragen. Zusätzlich sind die im Rahmen der methodenübergreifenden Auswertung ermittelten Varianzfunktionen eingezeichnet.

Für einige Parameter, wie z.B. Cadmium, Thallium und Zink, ist deutlich zu erkennen, dass die relativen Vergleichstandardabweichungen im Vergleich der Methoden sehr unterschiedlich ausfallen, d. h. einige Methoden sind deutlich präziser als andere. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen erscheint es sinnvoll, dass perspektivisch methodenspezifische Effekte bei der Ermittlung der Varianzfunktion berücksichtigt werden. Dies setzt weiterhin voraus, dass entsprechende Informationen im Rahmen der Ringversuche erhoben werden.

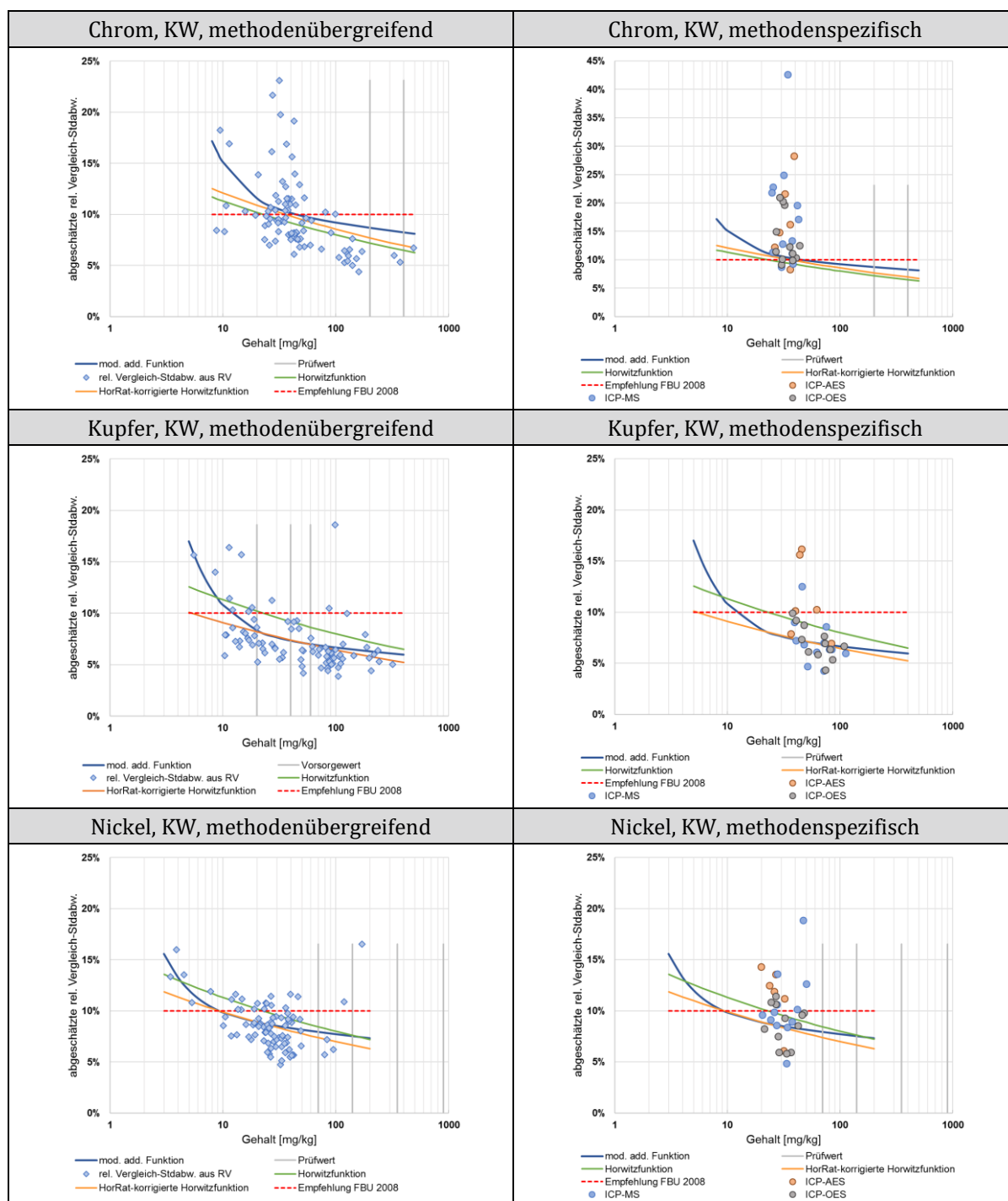
Für die aktuell vorliegenden Daten ist anzumerken, dass zwar vergleichsweise viele Einzelwerte je Methode vorliegen, jedoch die untersuchten Gehalte maximal im Bereich einer Größenordnung, mehrheitlich jedoch nur im Bereich einer halben Größenordnung liegen. Für eine weitergehende quantitative Auswertung empfiehlt sich die Zusammenstellung weiterer methodenspezifischer Daten, um einen größeren Gehaltbereich abzudecken und somit eine zuverlässigere Schätzung der Varianzfunktion zu erhalten.

Abbildung 9: Methodenübergreifende und methodenspezifische abgeschätzte Vergleichsstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Arsen, Blei und Cadmium (KW-Aufschluss)



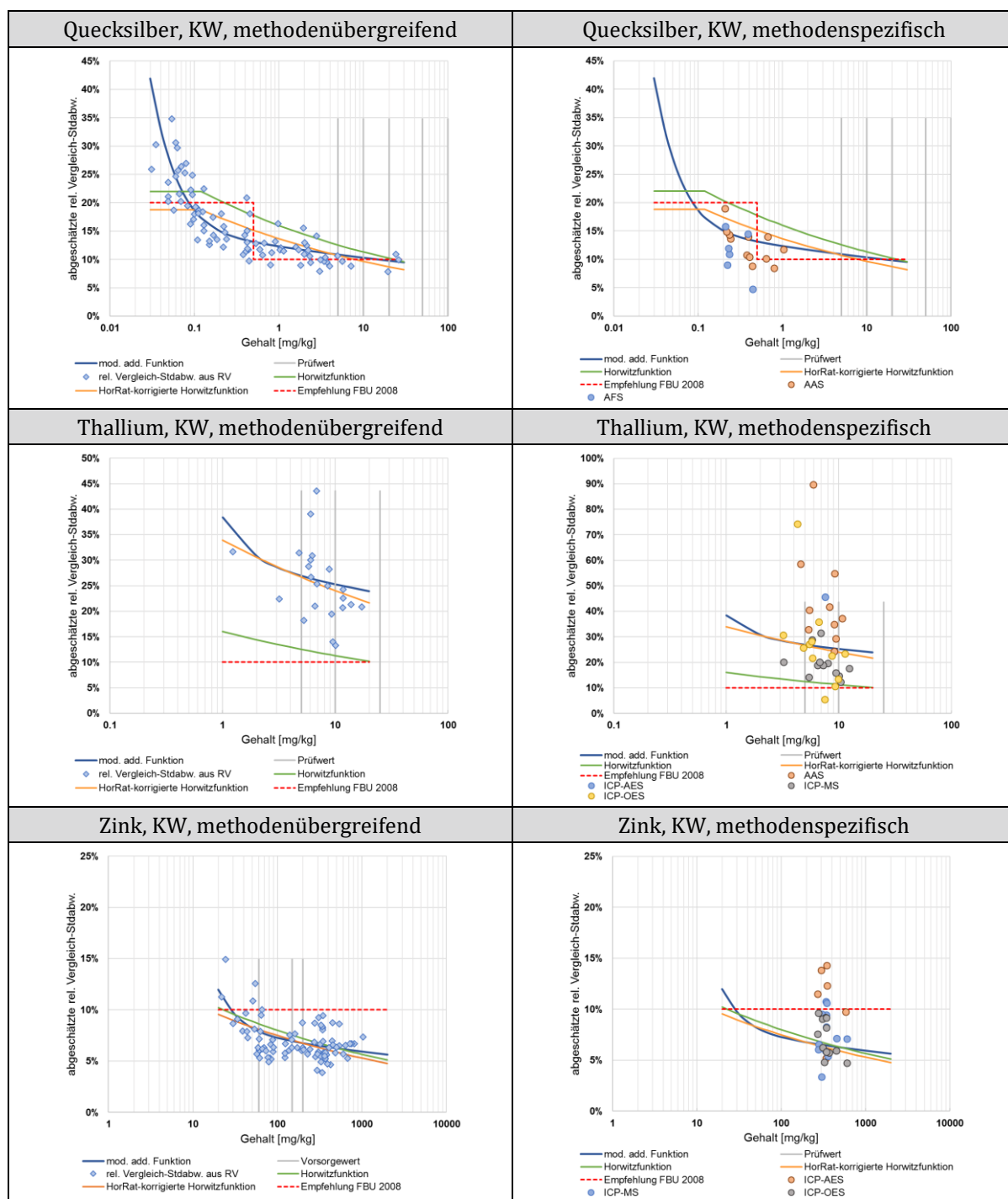
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 10: Methodenübergreifende und methodenspezifische abgeschätzte Vergleichsstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Chrom, Kupfer und Nickel (KW-Auflschluss)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 11: Methodenübergreifende und methodenspezifische abgeschätzte Vergleichsstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Quecksilber, Thallium und Zink (KW-Aufschluss)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

4.2.2.2 Einfluss der Körnigkeit / Effekt der Fundamentalvariabilität

Um den Effekt der Körnigkeit der Bodenproben auf die relative Vergleichstandardabweichung zu untersuchen erfolgte zunächst eine grafische Darstellung der Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.2 getrennt nach der Korngröße der Laborprobe.

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

Die Wirkung der Fundamentalvariabilität soll ein einfaches Rechenbeispiel demonstrieren. Eine perfekt durchmischte Feldprobe mit einem Volumen von insgesamt 1 m^3 enthält insgesamt 109 Partikel, so dass auf jeden Partikel ein Volumen von 1 mm^3 entfällt. Wenn jeder millionste Partikel ein Schadstoffpartikel ist, während die übrigen Partikel schadstofffrei sind, enthält die Feldprobe genau 10^3 Schadstoffpartikel. Aus der Feldprobe werden nun – theoretisch - mehrere Laborproben mit einem Volumen von jeweils 1 l entnommen, das sind jeweils 106 Partikel. Im Durchschnitt wird nun jede Laborprobe genau einen Schadstoffpartikel enthalten. Es ist jedoch vom Zufall abhängig, ob eine bestimmte zufällig ausgewählte Laborprobe keinen, einen oder mehrere Partikel enthalten wird. Man kann mathematisch zeigen, dass nur 36,8% aller zufällig gewählten Laborproben genau einen Schadstoffpartikel enthalten. Alle übrigen Laborproben enthalten entweder keinen oder mehrere Schadstoffpartikel. Dies ist die Wirkung der Fundamentalvariabilität.

Diese Fundamentalvarianz ist in manchen Fällen völlig vernachlässigbar, etwa dann, wenn die Partikel sehr klein sind oder die Gehaltsunterschiede von Partikel zu Partikel sehr gering ausfallen. Sie kann aber auch sehr groß sein, wenn sich z. B. der zu bestimmende Stoff in nur sehr wenigen Partikeln befindet.

In Abbildung 12, Abbildung 13 und Abbildung 14 sind die relativen Vergleichstandardabweichungen entsprechend nach Körnigkeit aufgeschlüsselt. Zusätzlich eingezeichnet ist

- die Horwitzfunktion (**grüne Linie**),
- die HorRat-korrigierte Horwitzfunktion (**orangefarbene Linie**),
- eine modifizierte additive Varianzfunktion (**dunkelblaue Linie**).

Zudem wurde das Volumen bzw. die Masse der Laborprobe farbcodiert. Diese Angabe bezieht sich auf die Probenmenge, die den teilnehmenden Laboren zur Verfügung gestellt wurde. Aus dieser Laborprobe wurde – in Abhängigkeit der untersuchten Parameter und Materialkörnigkeit – die Einwaage für die Untersuchung entnommen bzw. zuerst eine definierte Materialmenge vermahlen.

Da die Angaben zum versendeten Volumen bzw. der versendeten Masse in den Berichten sehr heterogen sind, wurde für eine bessere Lesbarkeit der Abbildungen eine Unterteilung in vier Kategorien vorgenommen. Die Einteilung basiert auf der Überlegung, dass das Bodenmaterial üblicherweise in Schraubglasflaschen der Größen 50 ml, 100 ml, 250 ml und 500 ml abgefüllt werden. Bei einer Füllhöhe von ca. 80% und einer durchschnittlichen Dichte von $1,6 \text{ g/cm}^3$ ergeben sich folgende 4 Kategorien: bis 100 g, 100 – 200 g, 200 – 400 g, 400 – 800 g.

Im Allgemeinen ist zu erkennen, dass es eine starke Korrelation zwischen den untersuchten Gehalten und der Körnigkeit des Bodenmaterials gibt. Bei grobkörnigem Material wurden sehr

häufig niedrigere Gehalte untersucht als bei feinkörnigem Material. So liegen beispielsweise für Cadmium die Gehalte zwischen ca. 0,1 und 1 mg/kg im Fall von Material, das auf 2 mm gesiebt wurde. Für Material mit der Körnigkeit 63 µm wurden Gehalte im Bereich von 1 bis 10 mg/kg untersucht.

Aufgrund dieser starken Korrelation kann der Effekt der Fundamentalvariabilität lediglich qualitativ abgeschätzt werden. Hierzu wurden Simulationsrechnungen durchgeführt. Dabei wurde folgendes unterstellt:

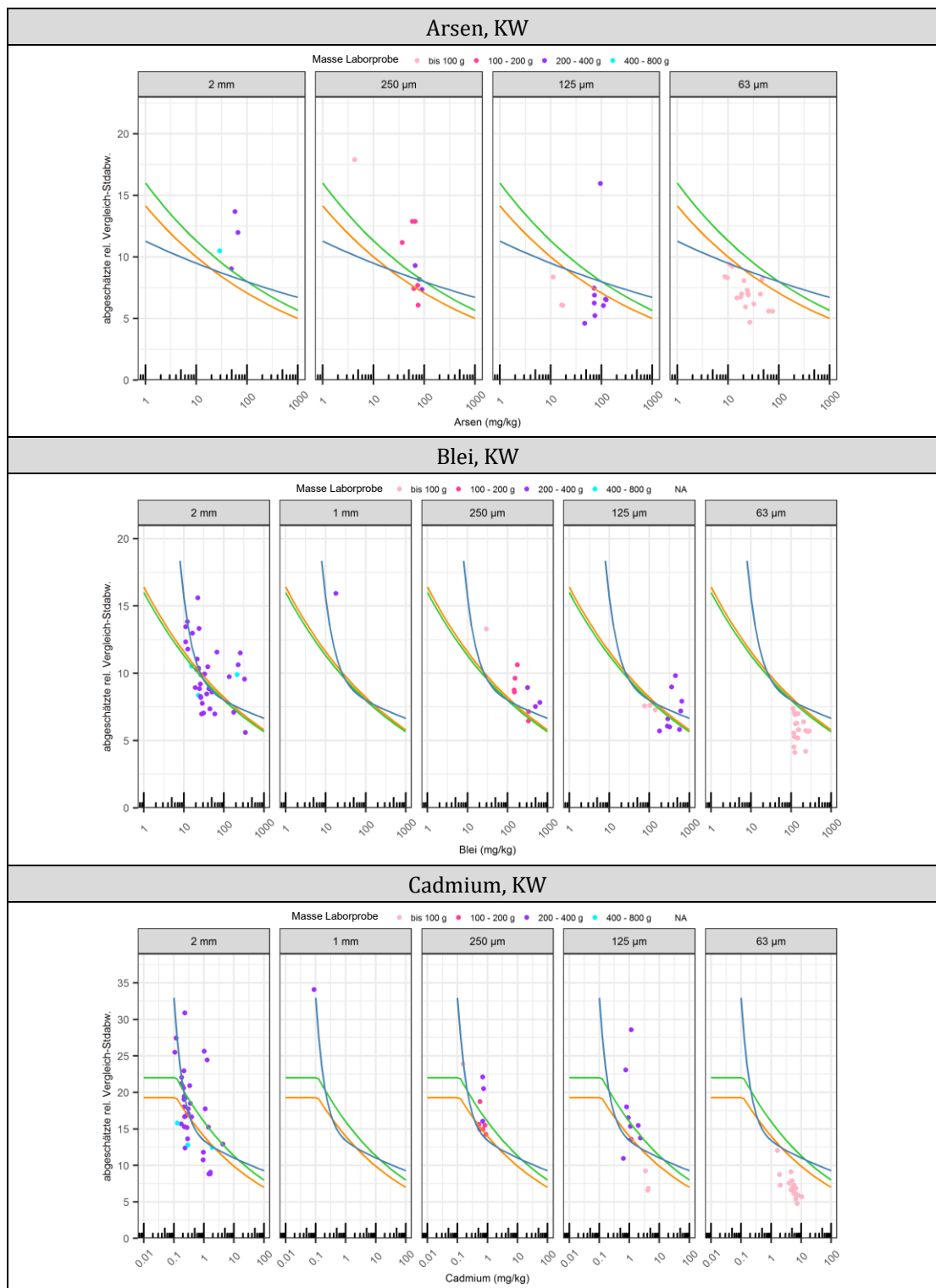
- ▶ das Bodenmaterial besteht aus gleich großen Partikeln, welche als Kantenlänge die maximale Körnigkeit aufweisen (der Einfachheit halber wurde eine Würfelform angenommen)
- ▶ aus der Laborprobe wird eine Teilprobe von 40 g entnommen, welche komplett vermahlen und danach aufgearbeitet wird.
- ▶ der Kontaminationsgrad eines Partikels beträgt 10%, d.h. 10% des Partikels besteht aus dem entsprechenden Stoff
- ▶ die Dichte des Bodenmaterials beträgt 1 g/cm³.

Um das Risiko abzuschätzen, ob der Fundamentalfehler sehr groß ausfallen kann, wurde auf der Basis der oben genannten Randbedingungen die Fundamentalvariabilität ermittelt. Dies ist beispielhaft für den Parameter Blei in Abbildung 15 gezeigt (grau gestrichelte Linie). Liegt die Körnigkeit bei über 500 µm, so besteht ein hohes Risiko, dass die Fundamentalvariabilität sehr hoch ausfällt.

Betrachtet man die Ringversuchsergebnisse für Blei, so können für Materialkörnigkeiten größer gleich 1 mm keine auffällig hohen Vergleichstandardabweichungen beobachtet werden. Für dieses Element kann davon ausgegangen werden, dass der Effekt der Fundamentalvariabilität eher gering ausfällt.

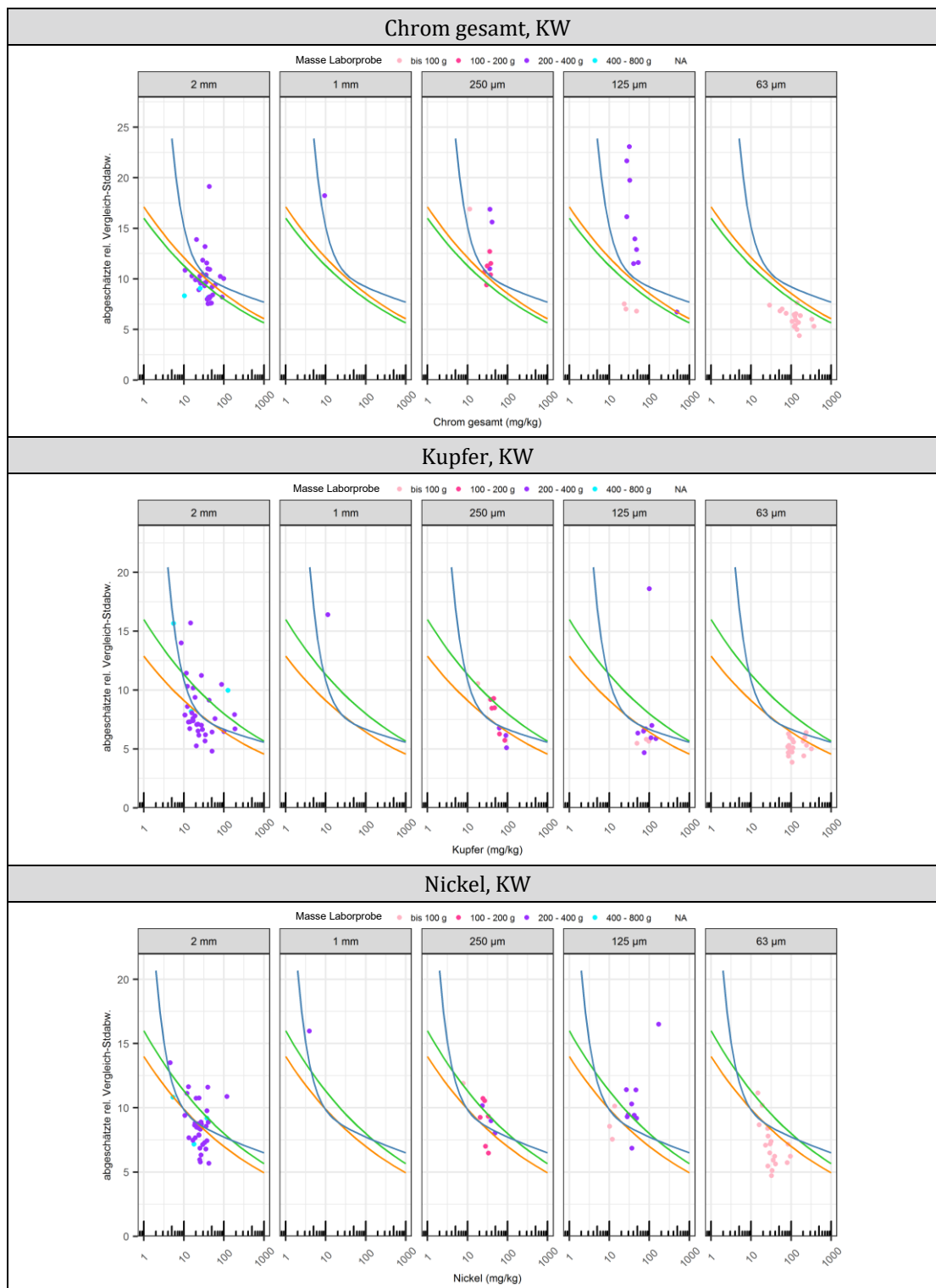
In den für die Simulation genutzten Randbedingungen wurde angenommen, dass nur ein kleiner Teil der Laborprobe vermahlen wird. Eine deutliche Reduzierung der Fundamentalvariabilität kann durch Vermahlen einer größeren Teilprobe erreicht werden. Da im Rahmen der Ringversuche jedoch keine Angaben zu den eingesetzten Materialmengen abgefragt wurden, ist eine detaillierte statistische Analyse des Effektes der Fundamentalvariabilität nicht möglich.

Abbildung 12: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Arsen, Blei und Cadmium (KW-Aufschluss)



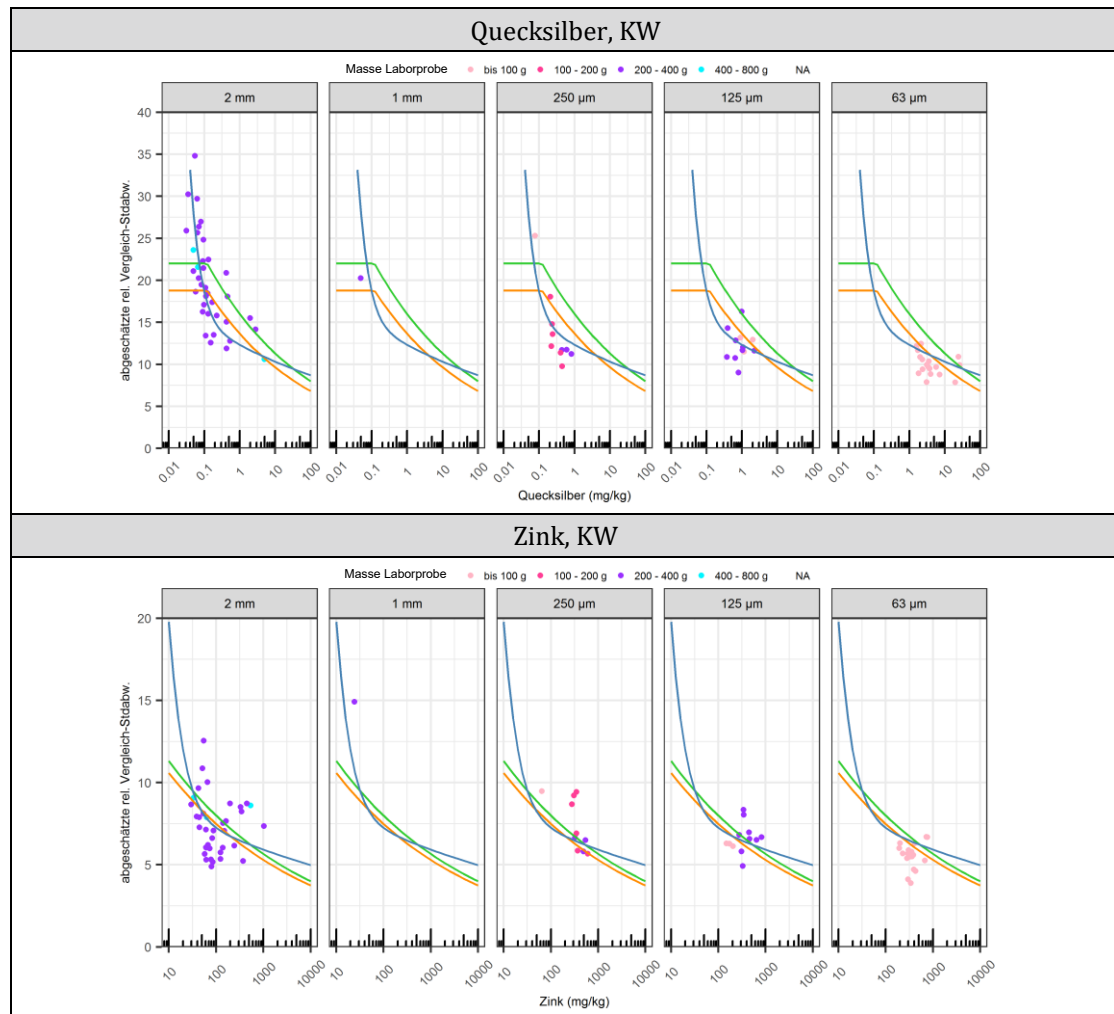
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 13: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Chrom gesamt, Kupfer und Nickel (KW-Auflchluss)



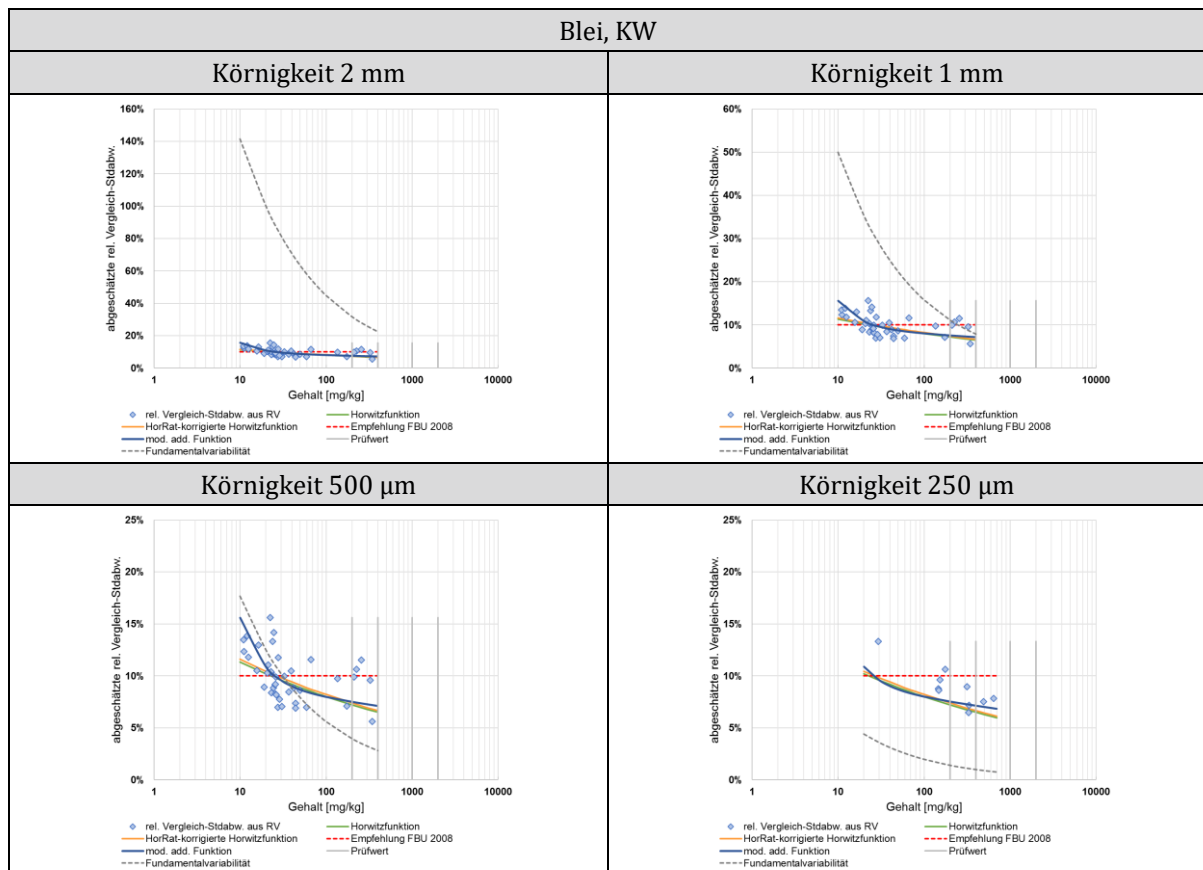
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 14: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Quecksilber und Zink (KW-Auflösung)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 15: Effekt der Fundamentalvariabilität für verschiedene Korngrößen



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

4.2.3 Organika

In Abbildung 16 bis Abbildung 19 sind für organische Parameter die Vergleichstandardabweichungen aus den Ringversuchen gegen den mittleren Stoffgehalt aufgetragen. Zusätzlich eingezeichnet ist

- ▶ die Horwitzfunktion (**grüne Linie**),
- ▶ die HorRat-korrigierte Horwitzfunktion (**orangefarbene Linie**),
- ▶ eine modifizierte additive Varianzfunktion (**dunkelblaue Linie**),
- ▶ die halbe Parameterunsicherheit gemäß FBU-Empfehlung von 2008 (**rote gestrichelte Linie**).

Prüf-, Maßnahmen- oder Vorsorgewerte sind als graue Linien dargestellt.

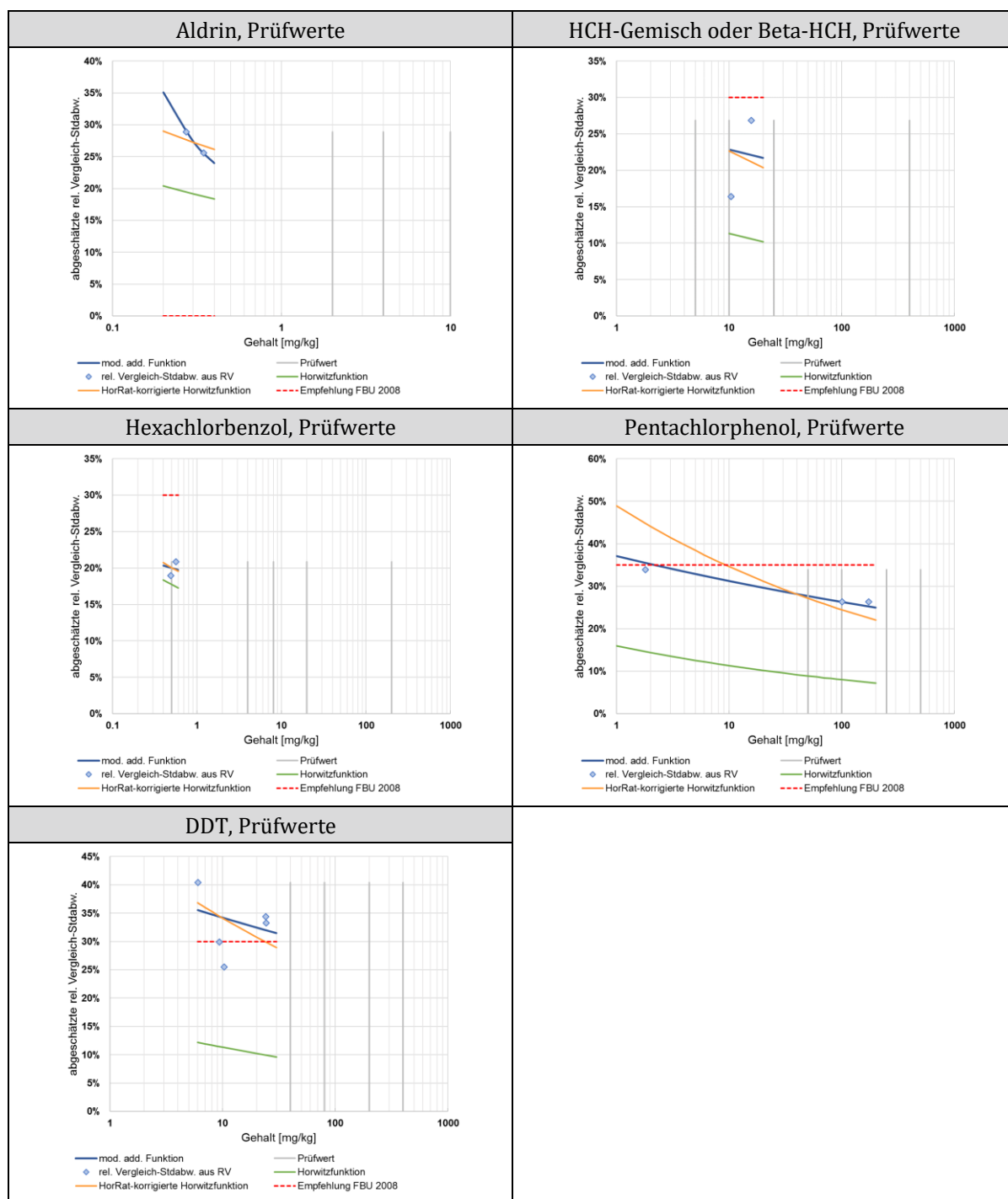
Die umfangreichsten Daten liegen für Benzo(a)pyren und PAK₁₆ vor.

Hier ist insbesondere anzumerken, dass für die Parameter Aldrin, HCH-Gemisch und Beta-HCH, Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol und DDT nur vereinzelt Ringversuchsdaten vorliegen. Eine adäquate Modellierung der Vergleichpräzision ist mit der geringen Zahl an Datensätzen nicht möglich.

Für die Parameter Summe PCB₆, Summe PCDD/F und dl-PCB, Benzo(a)pyren und PAK₁₆ hingegen liegen ausreichend Daten vor. Die untersuchten Gehalte erstrecken sich hier über 1 bis 2 Größenordnungen.

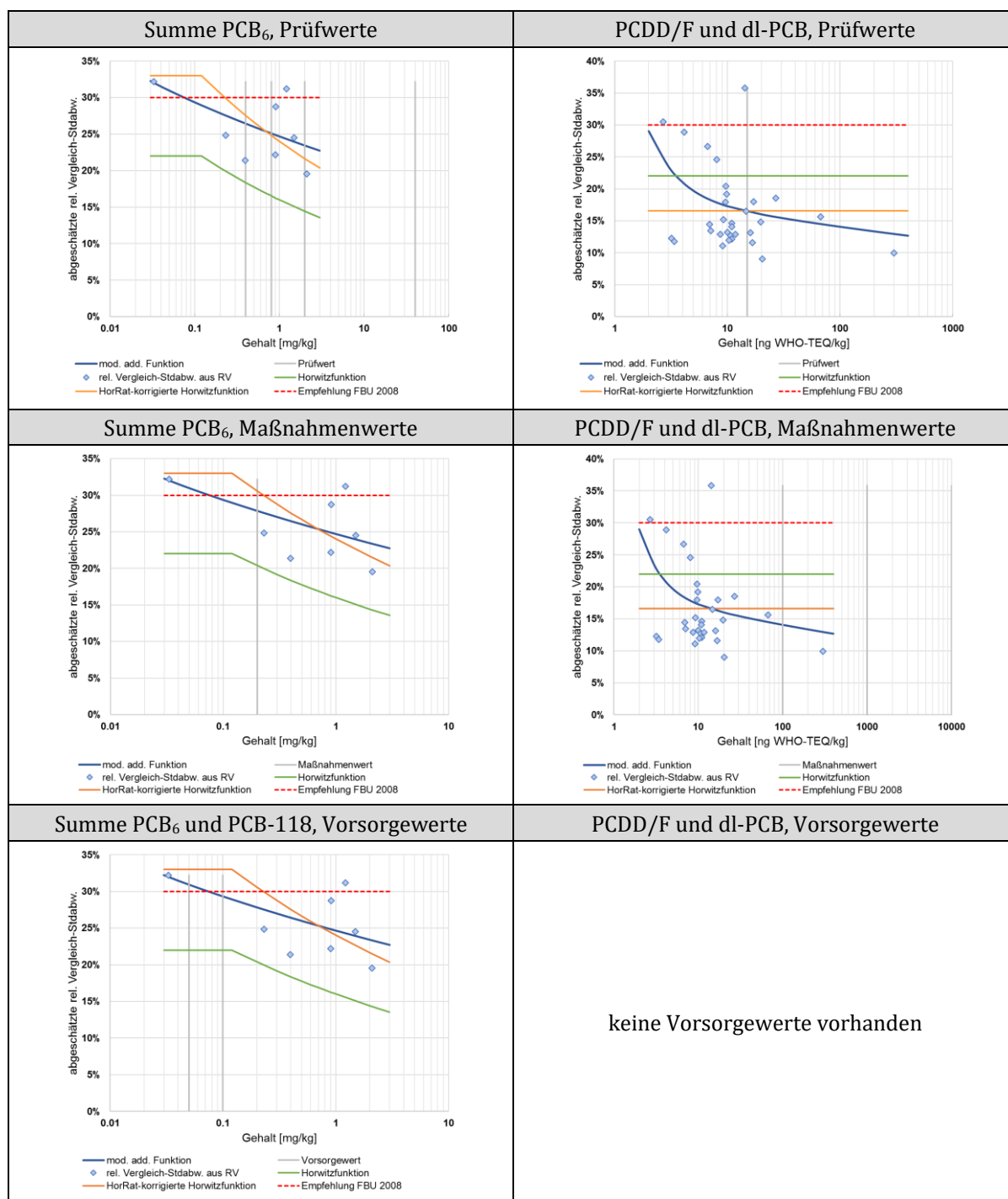
Für die Parameter PCDD/F und dl-PCB sowie PAK₁₆ überschätzt die halbe Parameterunsicherheit gemäß FBU-Empfehlung die empirischen relativen Vergleichstandardabweichungen. Für die Parameter Summe PCB₆ und Benzo(a)pyren liefert die in 2008 empfohlene Unsicherheit eine verhältnismäßig gute Schätzung der relativen Vergleichstandardabweichung. Jedoch ist auch hier wieder anzumerken, dass die Empfehlung nicht dem Umstand Rechnung trägt, dass bei niedrigeren Gehalten die relative Vergleichstandardabweichung zunimmt. Dies berücksichtigt jedoch die Abschätzung der relativen Vergleichstandardabweichung auf Basis der additiven Varianzfunktion.

Abbildung 16: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Aldrin, HCH-Gemisch, Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol und DDT



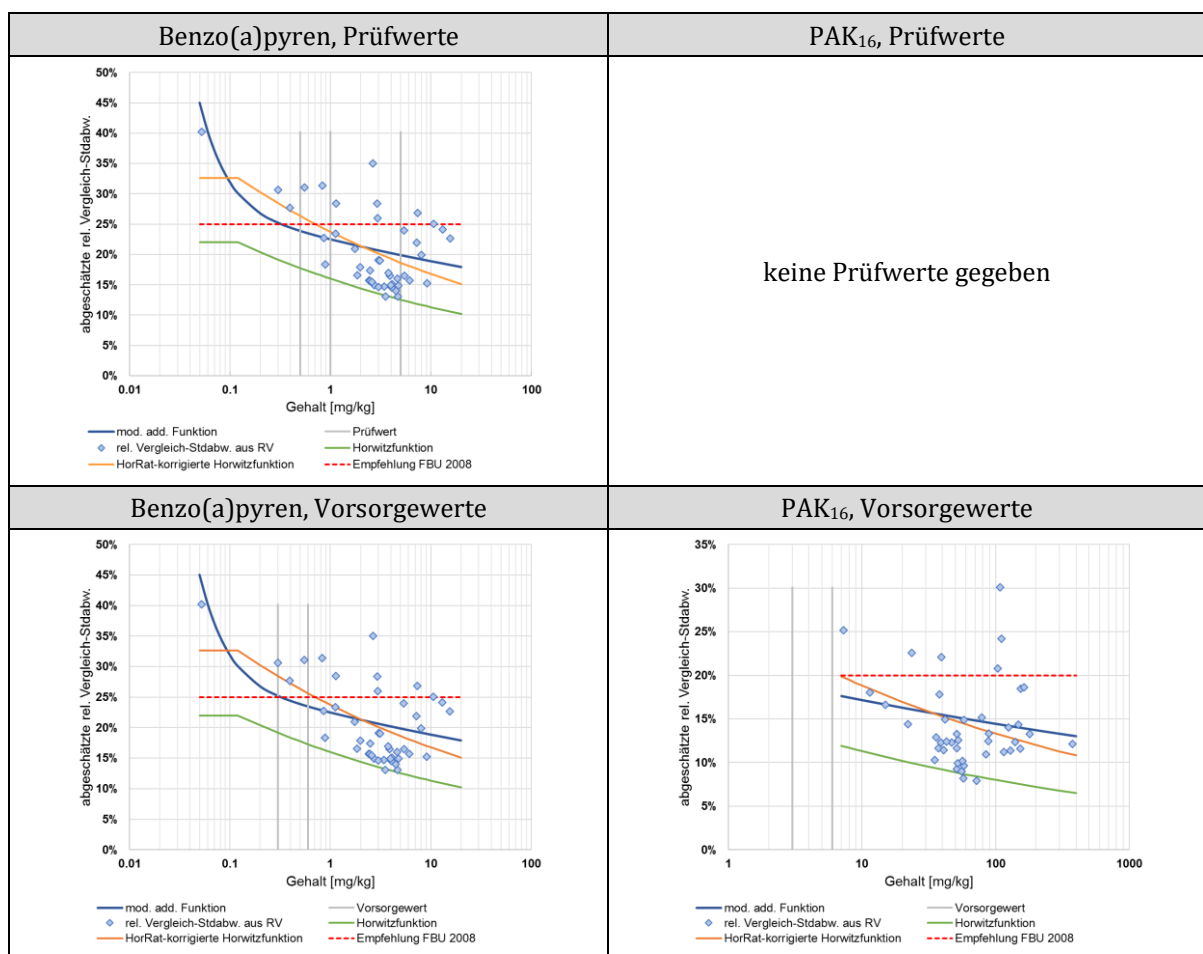
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 17: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Summe PCB₆ (bzw. Summe PCB₆ und PCB-118) sowie der Summe aus PCDD/F und dl-PCB



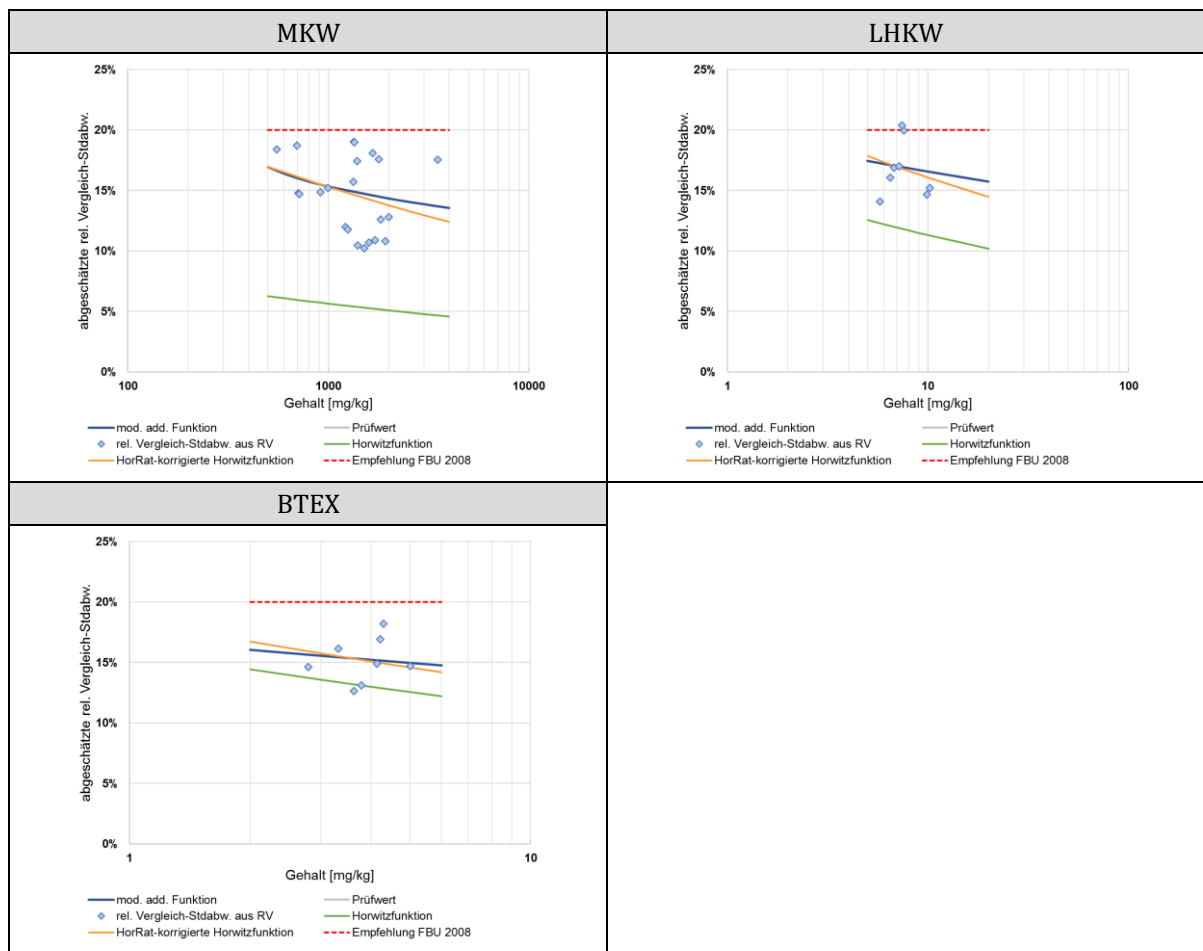
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 18: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Benzo(a)pyren und PAK₁₆



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 19: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter MKW, LHKW und BTEX



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

4.2.3.1 Methodenspezifische Effekte

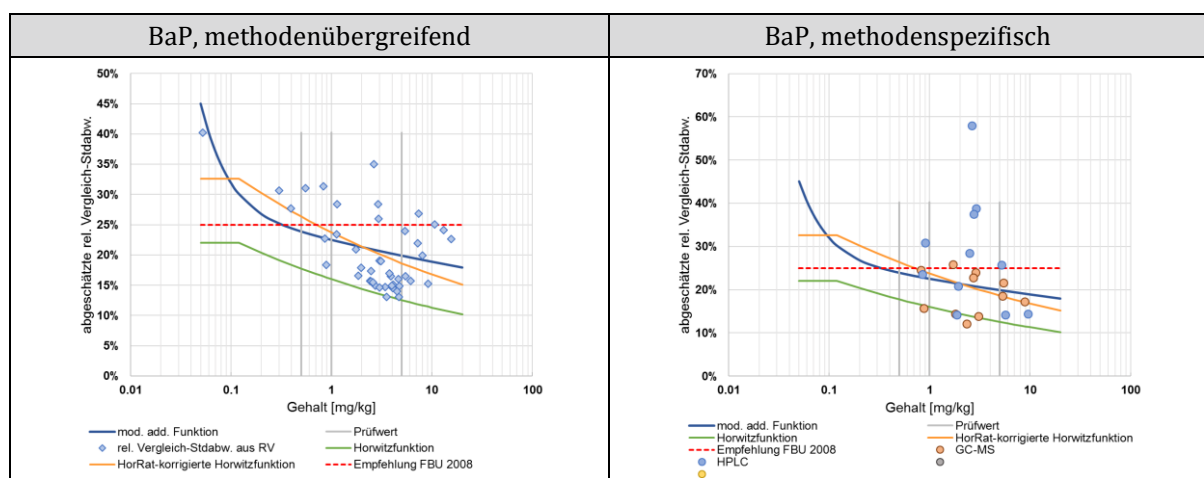
Im Rahmen einer ersten explorativen Analyse wurden methodenspezifische Unterschiede in Hinblick auf die relative Vergleichstandardabweichung untersucht. Hierzu wurden die methodenspezifischen Daten herangezogen, die vom LANUV NRW bereitgestellt wurden.

In Abbildung 20 sind für den Parameter Benzo(a)pyren die methodenübergreifenden (links) und methodenspezifischen (rechts) abgeschätzten Vergleichstandardabweichungen gegen den Gesamtmittelwert aufgetragen. Zusätzlich sind die im Rahmen der methodenübergreifenden Auswertung ermittelten Varianzfunktionen eingezeichnet.

Auch hier ist die Tendenz zu erkennen, dass die Endbestimmungsmethoden unterschiedliche Präzision aufweisen. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen erscheint es sinnvoll, dass perspektivisch methodenspezifische Effekte bei der Ermittlung der Varianzfunktion berücksichtigt werden. Dies setzt weiterhin voraus, dass entsprechende Informationen im Rahmen der Ringversuche erhoben werden.

Für die aktuell vorliegenden Daten ist anzumerken, dass zwar vergleichsweise viele Einzelwerte je Methode vorliegen, jedoch die untersuchten Gehalte maximal im Bereich einer Größenordnung, liegen. Für eine weitergehende quantitative Auswertung empfiehlt sich jedoch die Zusammenstellung weiterer methodenspezifischer Daten, um einen größeren Gehaltbereich abzudecken und somit eine zuverlässigere Schätzung der Varianzfunktion zu erhalten.

Abbildung 20: Methodenübergreifende und methodenspezifische abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für den Parameter Benzo(a)pyren



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

4.2.3.2 Einfluss der Körnigkeit / Effekt der Fundamentalvariabilität

Um den Effekt der Körnigkeit der Bodenproben auf die relative Vergleichstandardabweichung zu untersuchen, erfolgte zunächst eine grafische Darstellung der Ergebnisse für Benzo(a)pyren und PAK₁₆ aus Abschnitt 4.2.3 getrennt nach der Korngröße der Laborprobe.

In Abbildung 21 sind die relativen Vergleichstandardabweichungen entsprechend nach Körnigkeit aufgeschlüsselt. Zusätzlich eingezeichnet ist

- ▶ die Horwitzfunktion (**grüne Linie**),
- ▶ die HorRat-korrigierte Horwitzfunktion (**orangefarbene Linie**),
- ▶ eine modifizierte additive Varianzfunktion (**dunkelblaue Linie**).

Zudem wurde das Volumen bzw. die Masse der Laborprobe farbcodiert. Diese Angabe bezieht sich auf die Probenmenge, die den teilnehmenden Laboren zur Verfügung gestellt wurde. Für eine bessere Lesbarkeit der Grafiken wurden 4 Kategorien gebildet (bis 100 g, 100 – 200 g, 200 – 400 g, 400 – 800 g). Die Einteilung basiert auf der Überlegung, dass das Bodenmaterial üblicherweise in Schraubglasflaschen der Größen 50 ml, 100 ml, 250 ml und 500 ml abgefüllt werden. Bei einer Füllhöhe von ca. 80% und einer durchschnittlichen Dichte von 1,6 g/cm³ ergeben sich oben genannte Kategorien.

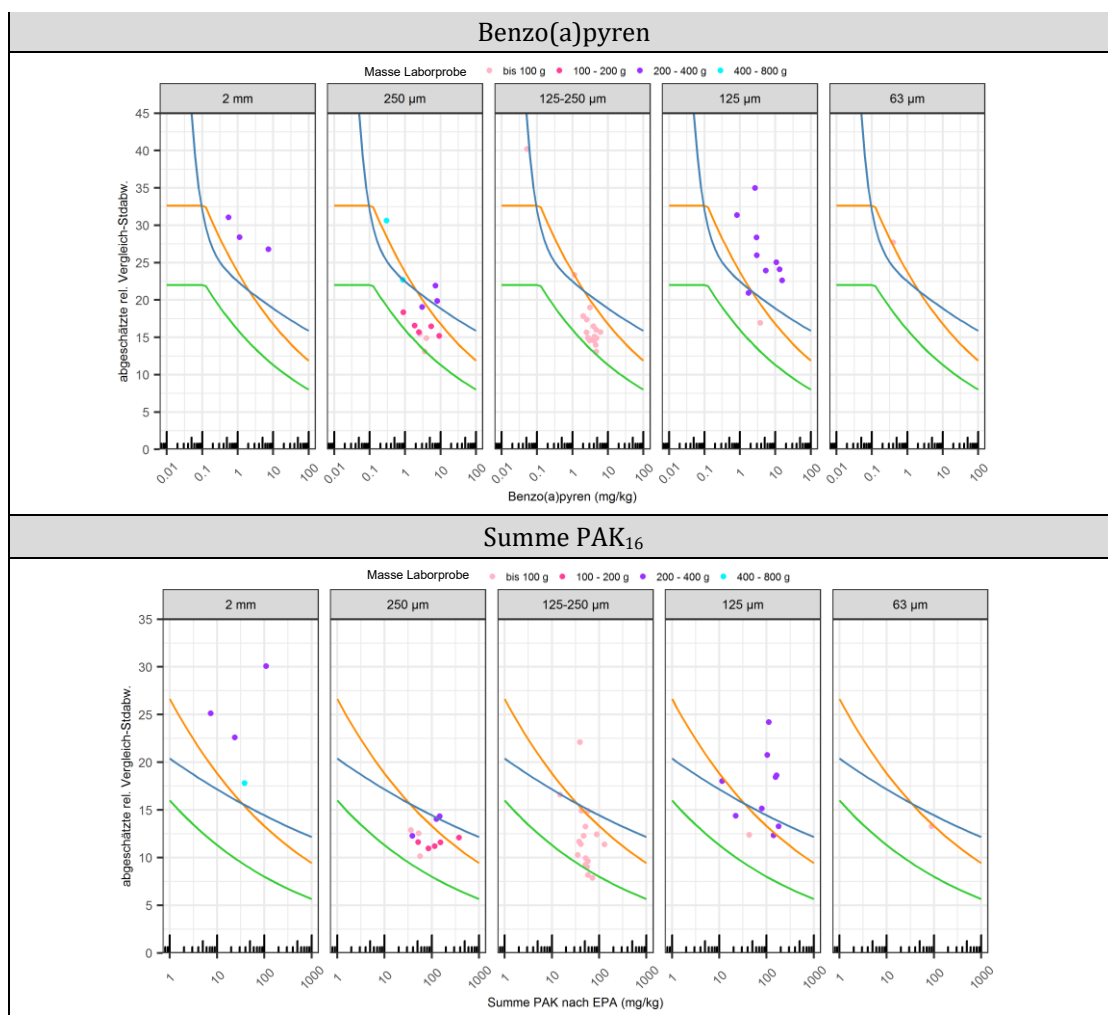
Ähnlich wie für Elemente ist auch hier eine starke Korrelation zwischen den untersuchten Gehalten und der Körnigkeit des Bodenmaterials zu verzeichnen. Aufgrund dieser starken Korrelation kann der Effekt der Fundamentalvariabilität lediglich qualitativ abgeschätzt werden. Hierzu wurden Simulationsrechnungen durchgeführt. Dabei wurde folgendes unterstellt:

- ▶ das Bodenmaterial besteht aus gleich großen Partikeln, welche als Kantenlänge die maximale Körnigkeit aufweisen (der Einfachheit halber wurde eine Würfelform angenommen)
- ▶ aus der Laborprobe wird eine Teilprobe von 20 g entnommen und aufgearbeitet.
- ▶ der Kontaminationsgrad eines Partikels beträgt 10%, d.h. 10% des Partikels besteht aus dem entsprechenden Stoff
- ▶ die Dichte des Bodenmaterials beträgt 1 g/cm³.

Um das Risiko abzuschätzen, ob der Fundamentalfehler sehr groß ausfallen kann, wurde auf der Basis der oben genannten Randbedingungen die Fundamentalvariabilität ermittelt. Dies ist beispielhaft für den Parameter Benzo(a)pyren (Abbildung 22) und PAK₁₆ (Abbildung 23) gezeigt (grau gestrichelte Linie). Liegt die Körnigkeit bei über 250, µm so besteht ein hohes Risiko dafür, dass der Fundamentalfehler groß ausfällt.

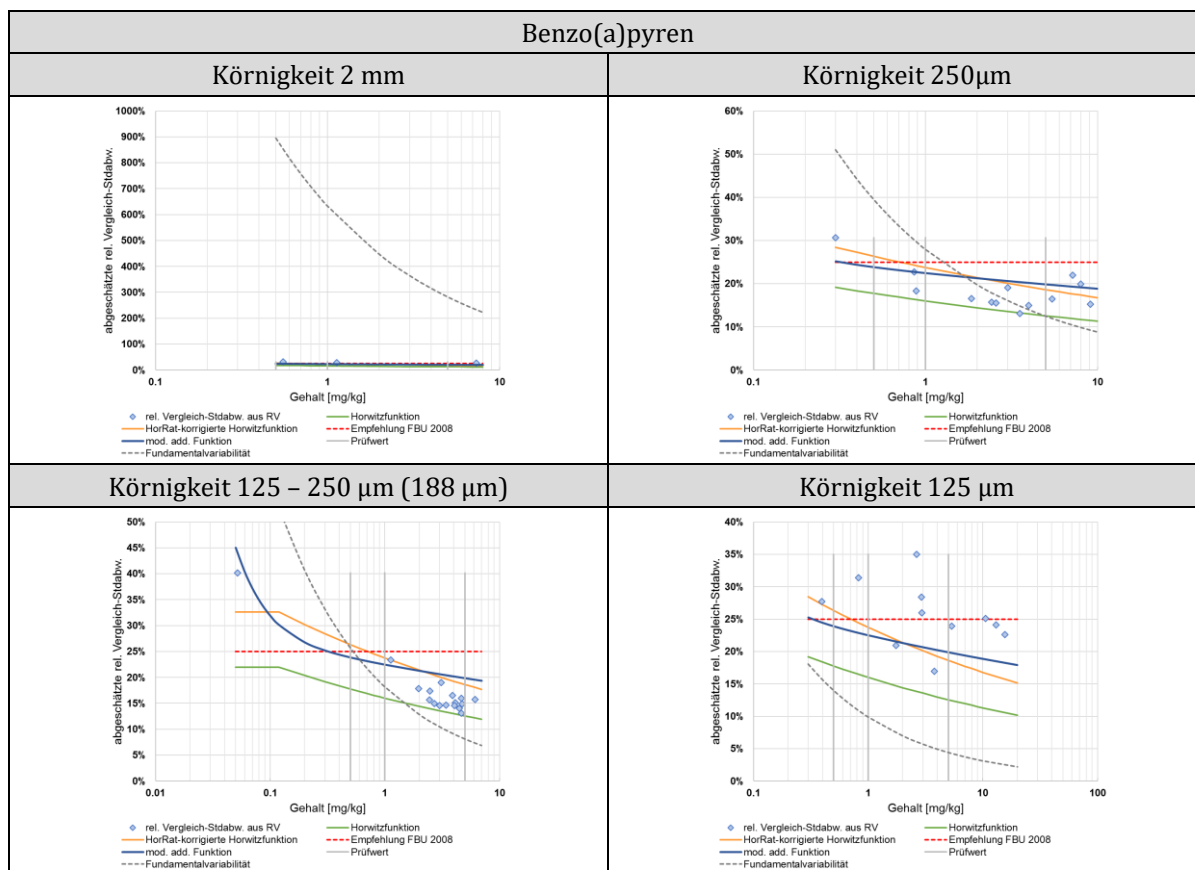
Jedoch ist auch anzumerken, dass nur für einen geringen Anteil der Ergebnisse Bodenmaterial versendet wurde, dass auf < 2 mm gesiebt wurde (Abbildung 21, linke Grafiken). Die relativen Vergleichstandardabweichungen für diese Messwerte weisen keine auffällig hohen Werte auf, so dass davon auszugehen ist, dass der Effekt der Fundamentalvariabilität in diesen Fällen deutlich geringer ausfällt.

Abbildung 21: Abgeschätzte Vergleichstandardabweichung vs. Gesamtmittelwert für die Parameter Benzo(a)pyren und PAK₁₆



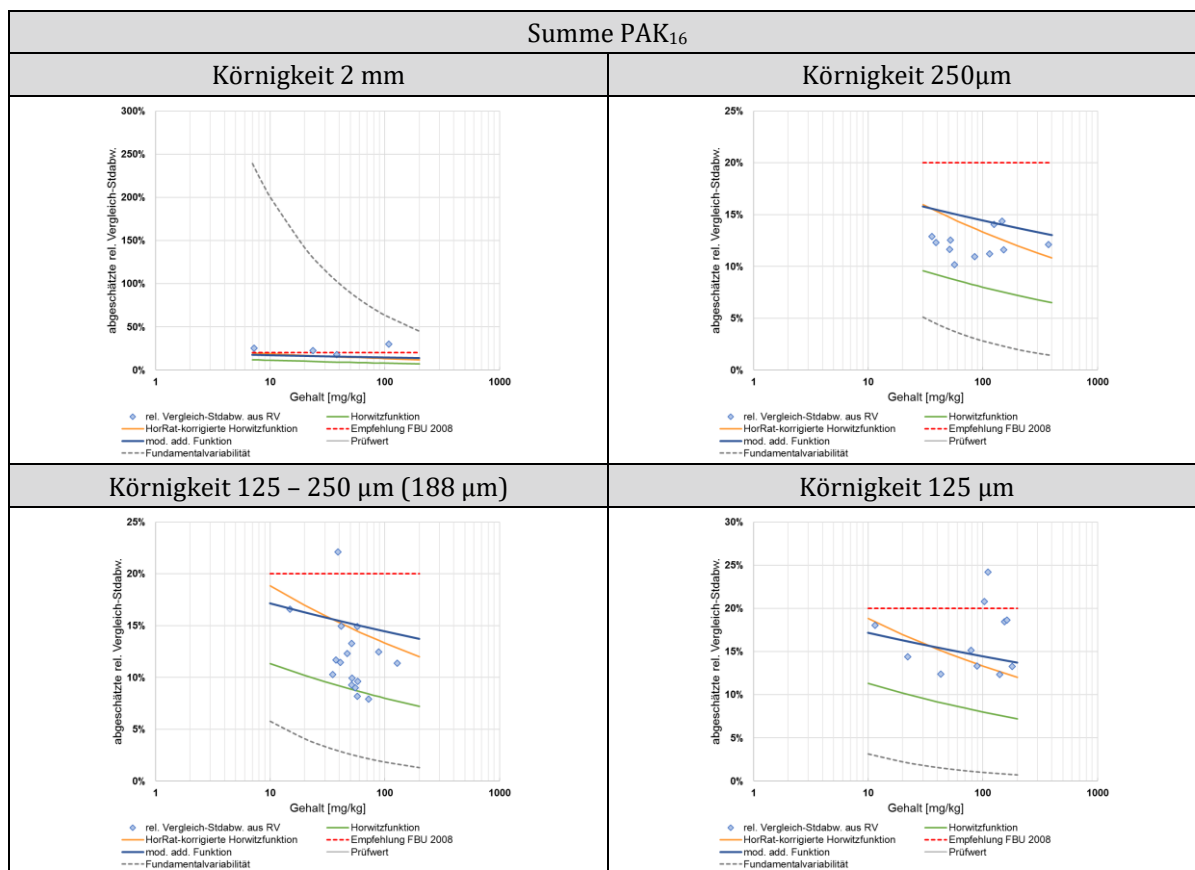
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 22: Effekt der Fundamentalvariabilität für verschiedene Korngrößen



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

Abbildung 23: Effekt der Fundamentalvariabilität für verschiedene Korngrößen



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH

4.3 Zusammenfassung

In Arbeitspaket 2 erfolgte je Parameter und Aufschluss die Modellierung der Präzisionsdaten auf Basis verschiedener Varianzfunktionen (siehe Kapitel 4.1.1).

Die beste Anpassung konnte mit einer additiven Varianzfunktion erhalten werden, wobei die Standardabweichung σ durch $\sigma = \sqrt{A + B \cdot c^{2 \cdot 0,925}}$ mit geeigneten positiven Parametern A und B modelliert wird. Mit diesem Modellansatz wird im Gegensatz zur Horwitzfunktion auch das Grundrauschen des Messsystems berücksichtigt, d. h. bei einem Gehalt von 0 ergibt sich für die absolute Standardabweichung der Wert A anstatt des Wertes 0.

Die Varianzfunktionen wurden zunächst ohne Berücksichtigung weiterer Informationen, wie z.B. bodenkundlicher Parameter, bestimmt.

In Hinblick auf die Empfehlung des FBU zur Parameterunsicherheit von 2008 [1] lässt sich konstatieren, dass zwar für die Mehrzahl der Parameter eine vergleichsweise gute Übereinstimmung zwischen der relativen Vergleichstandardabweichung und der halben Parameterunsicherheit vorliegt. Jedoch trägt die Verwendung einer pauschalen prozentualen Unsicherheit nicht dem Umstand Rechnung, dass bei niedrigeren Gehalten die relative Vergleichstandardabweichung zunimmt. Dies wird jedoch berücksichtigt, wenn die Abschätzung der relativen Vergleichstandardabweichung auf Basis einer additiven Varianzfunktion erfolgt.

Mit dem neu entwickelten Ansatz kann somit die relative Vergleichstandardabweichung deutlich besser modelliert werden, und auf dieser Basis die zugehörige Unsicherheit in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes berechnet werden. Diese Unsicherheit kann als Schätzwert für die analytische Unsicherheit als Teil der Ergebnisunsicherheit angesehen werden [5].

Im Vergleich zu den Empfehlungen des FBU von 2008 ist es auf Basis der aktualisierten Methodik nun möglich, die Unsicherheit gehaltsabhängig anzugeben, und insbesondere auch individuell für jedes Element, sowie neu für die Parameter Vanadium, Summe MKW, Summe LHKW und Summe BTEX.

Die BBodSchV (Entwurfssfassung von Mai 2017) sieht im Fall von Vorsorgewerten eine Differenzierung nach Bodenart und pH-Wert bei Elementen und TOC- bzw. Humusgehalt bei organischen Parametern vor. In den vorliegenden Berichten lagen Informationen zu Bodenart (Ton-, Schluff-, Sandgehalt), pH-Wert und TOC- bzw. Humusgehalt vor allem für die Ringversuche vor, die im Fachmodul Abfall, Untersuchungsbereich Boden durchgeführt wurden. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass im Rahmen der BioAbf sowie der AbfKlärV die Vorsorgewerte für Böden relevant sind.

Für die Ringversuche, die im Fachmodul Boden / Altlasten durchgeführt wurden, liegen hingegen nicht durchgängig Informationen zu Bodenart (Ton-, Schluff-, Sandgehalt), pH-Wert und TOC- bzw. Humusgehalt vor. Dies ist vermutlich dadurch begründet, dass im Rahmen von Prüf- und Maßnahmenwerten keine Unterscheidung nach Bodenart (Ton-, Schluff-, Sandgehalt), pH-Wert und TOC- bzw. Humusgehalt erfolgt. Der Anteil an Ringversuch-Probe-Kombinationen, für die die oben genannten Informationen verfügbar waren, ist in Anhang A.1, Tabelle 9 zusammengefasst.

In Bezug auf die Körnigkeit des versendeten Bodenmaterials wurde vor allem für Ringversuche, die im Fachmodul Abfall, Untersuchungsbereich Boden durchgeführt wurden, auf < 2 mm gesiebtes Material zurückgegriffen. Somit obliegt den am Ringversuch teilnehmenden Laboratorien das Mahlen der Proben für die Elementanalytik. Bei Ringversuchen aus dem Fachbereich Boden / Altlasten wurde fast ausschließlich vermahlenes Bodenmaterial (Körnigkeit von 250 bis 63 µm) versendet. Tabelle 10 (Anhang A.1) fasst zusammen, wieviel

Prozent der untersuchten Proben den entsprechenden Körnigkeitskategorien zugeordnet werden konnten.

Die Körnigkeit des Bodenmaterials ist insofern von Bedeutung, als das der Fundamentalfehler ganz unterschiedlich zum Tragen kommt – je feiner das Bodenmaterial desto geringer die Fundamentalvarianz. Dies ist insbesondere für die organischen Parameter relevant, weil dort eine unvermahlene Teilprobe analysiert wird.

Auch ist festzuhalten, dass die Probenmenge, die den Laboren zur Verfügung gestellt wurde, sehr unterschiedlich ist. Die Spannbreite reicht von ca. 40 g bis 500 g (siehe auch Anhang 6.1, Tabelle 11).

Ferner ist anzumerken, dass im Allgemeinen keine separate statistische Auswertung hinsichtlich der eingesetzten Endbestimmungsverfahren erfolgt.

Im Rahmen einer ersten explorativen, qualitativen Untersuchung des Effektes der Materialkörnigkeit und des Endbestimmungsverfahrens auf die Präzision kann festgehalten werden, dass bei gröberem Bodenmaterial ein höheres Risiko für eine erhöhte Fundamentalvarianz besteht, und es auch deutliche Unterschiede in Hinblick auf die Endbestimmungsverfahren gibt.

Aufgrund der deutlichen Abhängigkeit der Vergleichstandardabweichung von

- ▶ Bodenart bzw. Materialkörnigkeit,
- ▶ pH-Wert,
- ▶ TOC- oder Humusgehalt,
- ▶ Endbestimmungsverfahren inkl. eingesetzte Materialmenge

wird empfohlen, diese Informationen im Rahmen von Ringversuchen zu erheben und in die Ringversuchsberichte aufzunehmen. Auf Basis dieser Daten ist es möglich, Varianzfunktionen in Abhängigkeit der relevanten Einflussgrößen zu modellieren, und somit eine genauere Abschätzung der Vergleichstandardabweichung und somit auch der zugehörigen Unsicherheit zu ermöglichen.

Zudem können Informationen zu grundlegenden Bodeneigenschaften, Endbestimmungsverfahren und Materialmengen in Verknüpfung mit den Ringversuchsergebnisse auch bei der Aktualisierung und Fortschreibung von einschlägigen Normen und AQS-Merkblättern Berücksichtigung finden.

5 Quellenverzeichnis

- [1] Fachbeirat Bodenuntersuchungen (2008): Angabe der Messunsicherheit bei chemischen Bodenuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Umweltbundesamt, [https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/angabe-messunsicherheit-bei-chemischen Bodenuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung](https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/angabe-messunsicherheit-bei-chemischen-Bodenuntersuchungen-für-den-Vollzug-der-Bundes-Bodenschutz-und-Altlastenverordnung)
- [2] BMUB (2017): Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung, Stand 03.05.2017, Bundesrats-Drucksache (BR-Drs,) 566/17 vom 17.07.2017, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB)
- [3] Horwitz, W. (1982): Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. Anal. Chem., 54:67A-76A.
- [4] Horwitz W., Albert, R. (2006): The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision. Journal of AOAC International Vol. 89, No. 4.
- [5] Uhlig, S., Baldauf, H., Frost, K., Hettwer, K., Simon, K., Küchler, F., Terytze, K. (2019): Handlungsanleitung zum Umgang mit der Ergebnisunsicherheit bei der Über- und Unterschreitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, UFOPLAN 3715 74 299 0, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/359/dokumente/2019-01-22_handlungsanleitung_messunsicherheit_bbodschv_final_3_002.pdf

A Anhang

A.1 Übersicht verfügbarer Informationen zur weiterführenden Charakterisierung des Ringversuchsmaterials

In Tabelle 9 ist zusammengefasst, für wieviel Prozent der betrachteten Kombinationen aus Ringversuch und Probe die Information zu pH-Wert, Ton-, Schluff-, Sand- und TOC bzw. Humusgehalt in den Berichten verfügbar war.

Des Weiteren sind in Tabelle 10 und Tabelle 11 die Anteile an Ringversuch-Probe-Kombinationen mit entsprechender Materialkörnigkeit bzw. Laborprobenmasse zusammengestellt. Zur besseren Übersicht wurden die Merkmale in Kategorien eingeteilt.

Weiterhin zu beachten ist, dass die Klärschlammproben bei diesen Auswertungen hier nicht einbezogen wurden.

Tabelle 9: Verfügbarkeit weiterführender Parameter des untersuchten Ringversuchsmaterials

Parameter	Anteil an Ringversuch-Probe-Kombinationen, für die der Parameter verfügbar war
pH-Wert	32%
Tongehalt (%)	27%
Schluffgehalt (%)	13%
Sandgehalt (%)	13%
TOC- oder Humusgehalt (%)	38%

Tabelle 10: Anteil an Ringversuch-Probe-Kombinationen mit Angabe der Materialkörnigkeit

Materialkörnigkeit	Anteil an Ringversuch-Probe-Kombinationen
Ton/Schluff (bis 63 µm)	10%
Feinsand (bis 200 µm)	51%
Mittelsand (bis 630 µm)	1%
Grobsand (bis 2 mm)	29%
Keine Angabe	9%

Tabelle 11: Anteil an Ringversuch-Probe-Kombinationen mit Angabe der Masse der Laborprobe

Masse der Laborprobe	Anteil an Ringversuch-Probe-Kombinationen
bis 100 g	50%
100 – 200 g	8%
200 – 400 g	33%
400 – 800 g	9%