

TEXTE 37/2003

Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Förderkennzeichen (UFOPLAN) 201 74 240

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

Dipl.-Chem. Helga Meiler

Dipl.-Geoökol. Ricardo Plagemann

Dr. Ulrich Saring

PD Dr. habil. Steffen Uhlig*

Projektleiter:

Dr. Ulrich Saring

Sakosta Euro Consult GmbH

Lochhausener Str. 205

D-81249 München

*quo data

Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik

Siedlerweg 20

D-01465 Dresden-Langebrück

Zusammenfassung

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

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

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

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

Hierzu wurde zunächst ein System zur Bewertung der Vor-Ort-Analytikverfahren entwickelt, das auf den drei Kriterien Richtigkeit, Präzision und analytische Bestimmungsgrenze basiert. Für die Festlegung von Probennahmepunkten wurde ein Verfahren als geeignet angesehen, wenn die Richtigkeit und die Präzision höchstens 50 % Abweichung aufwiesen und die analytische Bestimmungsgrenze den Prüfwert für Industrie- und Gewerbestücke gemäß BBodSchV nicht überschreitet.

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

- die Bestimmung von Schwermetallen mittels RFA

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

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

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

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

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

Mit der DIN ISO 10381-2 liegt ein Normentwurf vor, der Anforderungen an die Probennahme von Böden hinsichtlich des Nährstoffgehaltes des Bodens und hinsichtlich einer möglichen Verunreinigung des Bodens mit Schadstoffen festlegt. Darin ist der Zusammenhang zwischen Aufschlussverfahren und möglicher Probenqualität nicht ausreichend ausgearbeitet. Des weiteren sind

einige Sachverhalte bei der Auswahl der Bohr- und Aufschlussverfahren nicht berücksichtigt bzw. nicht ganz richtig bewertet.

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

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

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

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

Das Ziel, einheitliche Anforderungen zu formulieren, die alle relevanten Aspekte berücksichtigen, erfüllt weitgehend die LABO-Arbeitshilfe für Qualitätsfragen bei der Altlastenbearbeitung (Mai 2002). Sie sollte jedoch in einigen Punkten überarbeitet und ergänzt werden, um als Vorgabedokument im Sinne der BBodschV eingesetzt zu werden.

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

In der Praxis bereitet deren Umsetzung gegenwärtig erhebliche Probleme.

In der BBodSchV wird die Angabe der Messunsicherheit nach DIN 1319-3: 05.96 und/oder DIN 1319-4: 12.85 gefordert. Diese Vorgehensweise ist wegen

der Komplexibilität der Analysenverfahren, die sich meist aus einer großen Anzahl von unterschiedlichen Verfahrensschritten ergibt, schwierig handhabbar und wenig praktikabel. Ebenso aufwendig und kompliziert bezüglich der praktischen Relevanz ist die Ermittlung der Messunsicherheit nach GUM.

In diesem Vorhaben wurde deshalb besonderes Augenmerk auf solche Verfahren zur Ermittlung der Messunsicherheit gelegt, die die besonderen Bedingungen analytischer Verfahren berücksichtigen und mit einem vertretbaren Aufwand auf diese anwendbar sind. Es sind dies insbesondere die Bestimmung der Messunsicherheit aus Doppelbestimmungen, aus Referenzmaterial und zertifiziertem Referenzmaterial, die Dotierung der zu untersuchenden Probe mit dem zu bestimmenden Analyt, der Vergleich mit Ringversuchsdaten und die Aufstellung eines kompletten Unsicherheitsbudgets. Insbesondere die letzte, vergleichsweise aufwändige Methode sollte nur im Ausnahmefall Anwendung finden.

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

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

Environmental Research Plan of the
Federal Ministry for the Environment,
Nature Conservation and Nuclear Safety

UFOPLAN-Ref. No. 201 74 240

**Review of methods for the evaluation of soil quality listed
in Annex 1 of the German Federal Soil Protection and
Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV)**

Authors

Dipl.-Chem. Helga Meiler

Dipl.-Geoökol. Ricardo Plagemann

Dr. Ulrich Saring

PD Dr. habil. Steffen Uhlig*

Project Director:

Dr. Ulrich Saring

Sakosta Euro Consult GmbH
Lochhausener Str. 205
D-81249 München

*quo data

Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik
Siedlerweg 20
D-01465 Dresden-Langebrück

Abstract

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

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

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

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

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

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

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

Since an appropriate tool for the evaluation of the equivalence of methods of laboratory analysis was not available the statistical basement was supplied for proofing the equivalence of chemical methods and analysis by means of round-robin-tests or in-house-analysis using an equivalence-test. This work was conducted in close cooperation between Sakosta Euro Consult GmbH, quodata GmbH and the Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM). The results can serve as a basement to compare the analytical methods with new options of measurement procedures related to equivalence.

The investigation on the equivalence of analytical methods already fixed in the BBodSchV and further appropriate methods show different results. On the one hand based on these results a first standard can be proposed or the results can be incorporated into the ISO standard. On the other hand the results require the review of existing standards or the review of international standards for appropriate national use.

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

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

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

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

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

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

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

The working sheet of the Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LABO) "quality assurance for the handling of contaminated sites" meets the goal of the definition of a unique requirement considering all relevant aspects. But this standard has to be reviewed and completed before using as a working sheet according to BBodSchV.

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

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

To ensure the legal situation it is necessary that the threshold values fixed in the BBodSchV are explicitly combined with the relevant uncertainty in measurement and that their application is regulated. In this report two proposals for the documentation of uncertainty in measurements of threshold values in the BBodSchV are given, so that the transgression of threshold values can be defined clearly: either the threshold values are combined with a tolerable range

of limits or new, higher threshold values will be published including the uncertainty in measurement. This assumes, that the uncertainty in measurement in the concentration level of the threshold value has to be defined beforehand. An appropriate procedure for this task is proposed.