

2. Zusammenstellung und Bewertung vorhandener Materialien

Um eine zuverlässige Technik zur Abschätzung und Beschreibung einer Probennahmeunsicherheit entwickeln zu können, ist eine kritische Bestandsaufnahme der zu dieser Thematik bereits vorliegenden Arbeiten unerlässlich.

Neben den Stärken sind diese kritisch auf ihre möglichen Schwächen und, wenn erforderlich bzw. machbar, Verbesserungen hin zu durchleuchten.

Es werden zunächst die vorhandenen Regelwerke und Vorgaben sowie die vorhandenen Untersuchungen, nachfolgend die Probennahmestrategien im europäischen Vergleich betrachtet.

Die vorgestellten Veröffentlichungen sind inhaltlich eng an die Untersuchung von Böden geknüpft, da die überwiegende Teil der Autoren im Bereich der Untersuchung kontaminierter Böden tätig und in diesem Bereich ein großer Handlungsbedarf vorhanden ist.

2.1 Grundlagen der Probennahmeunsicherheit

Die Gesamtunsicherheit der Probennahme hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, welche zunächst systematisch erfasst werden müssen.

Übereinstimmend versteht man unter der Probennahmeunsicherheit die Gesamtheit der Unsicherheiten der mit einem Probeentnahmeverfahren verbundenen Tätigkeiten, welche in Anlehnung an DIN 55350-13 (1987) als Ergebnisunsicherheit der Probennahme bezeichnet werden.

Eine im US-amerikanischen Sprachraum übliche Definition fasst den Begriff der Probennahmeunsicherheit präziser:

“Sampling uncertainty reflects the degree to which sample results represent actual conditions for the population sampled, neglecting the contributions of analytical or relational uncertainty.”

Sampling uncertainty is an inclusive catch-all phrase referring to all factors not associated with the analytical method that contribute to data uncertainty.

The primary contributors to sampling uncertainty are the natural heterogeneity in contamination distributions across the area being sampled and the potential non-representativeness of sampling procedures.

Other contributors include problems with sample processing (e.g., improper handling, incomplete sampling, equipment decontamination, etc.).

Sampling uncertainty’s contribution to data uncertainty greater than that from analytical uncertainty.” www.triadcentral.org (2006)

Als „Richtschnur“ für eine nachfolgende fundierte Bewertung und Diskussion ist zunächst die Vorstellung einiger Definitionen, z.B. der Begriffe „Probe“ und „Probennahmeunsicherheit“ unumgänglich (Tabelle 1).

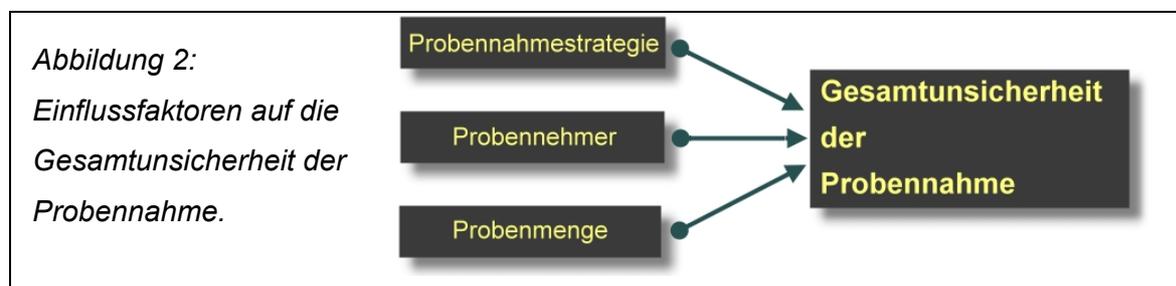
Tabelle 1: Begriffsdefinitionen

Begriff	Definition	Norm
Probe	<i>Teilmenge eines Materials, die aus einer großen Menge Material ausgewählt wurde.</i>	DIN 11074-2 (1998)
	<i>Eine oder mehrere Einheiten, die aus der Grundgesamtheit oder aus Teilgesamtheiten entnommen werden.</i>	DIN 55350-14 (1985)
Einzelprobe	<i>Durch einmalige Entnahme aus einem Massengut entnommene Probe</i>	DIN 55350-14 (1985)
Sammelprobe	<i>Probe, die durch Zusammenfassung von Einzel- oder Teilproben entsteht.</i>	DIN 55350-14 (1985)
Probennahme	<i>Entnahme einer Probe nach einem festgelegten Verfahren.</i>	DIN 55350-14 (1985)
	<i>Vorgang des Ziehens oder Zusammenstellen einer Probe.</i>	ISO 3534-1 (1993)
	<i>Die Gesamtheit der Tätigkeiten zur Erlangung einer Probe.</i>	International. Wörterbuch der Metrologie (1994)
Probennahmeverfahren	<i>Arbeitsanforderungen und/oder – anweisungen im Bezug auf die Anwendung eines bestimmten Probennahmeplans</i>	DIN 11074-2 (1998)

Die vorliegenden Materialien zur Erörterung der Probennahmeunsicherheit wurden, betreffs möglicher fehlerbehafteter Einflüsse während der Probennahme, in folgende Kategorien unterteilt:

- „**Einfluss der Probennahmestrategie**“
- „**Einfluss des Probennehmers**“ und
- „**Einfluss der Probenmenge**“,

wobei teils große Schnittmengen vorhanden sind. Die Einflussfaktoren der genannten Kategorien sind die wesentlichen Beiträge zur Gesamtprobennahmeunsicherheit (vgl. Abbildung 2).



Als Standardwerk zur Untersuchung von Unsicherheiten der Probennahme gelten die Arbeiten von Untersuchungen von Gy (1992) und Ramsey (2002).

Die Betrachtung der Gesamtunsicherheit der Probennahme ist im Anschluss nochmals zusammenfassend dargestellt.

2.2 Betrachtungen zur Probennahmestrategie

Für die Probennahmestrategie als eine der drei o.a. Haupteinflussgrößen auf die Gesamtunsicherheit der Probennahme liegen eine Reihe von Begriffsbestimmungen und Beschreibungen vor, u.a. in amtlichen Veröffentlichungen.

Die LAGA PN 98 (2001) gibt konkrete Hinweise für eine Probennahmestrategie bei der Beprobung von Abfällen unterschiedlicher Matrizen und zum Inhalt eines Probennahmeplanes. Auch die Probenreduzierung vor Ort wird beschrieben. Für unterschiedliche Probennahmeverfahren werden Beispiele gegeben.

Im LfU-LfW-Merkblatt 3.8/4 (2003) werden detaillierte Vorgaben zur Probennahmestrategie gemacht. Es wird grundsätzlich ein schrittweises Vorgehen gefordert und es ist ein Probennahmeplan aufzustellen. Es werden Vorgaben für Probennahmepunkte und –bereiche gemacht. Bei unbekannter, flächenhafter oder diffuser Schadstoffverteilung wird eine

Rasterbeprobung gefordert. Bei einer multiplen Aufgabestellung, z.B. der Untersuchung mehrerer Wirkungspfade wird ein übergreifender Probennahmeplan gefordert. Eine ausführliche Dokumentation der Probennahme wird grundsätzlich gefordert.

Eng mit der Probennahmestrategie ist die eigentliche Probennahme und deren topologische Anbindung im Gelände verbunden, d.h. die Lage der Probennahmepunkte. Die Festlegung der Probennahmepunkte ist ein entscheidendes Kriterium für die Repräsentativität der Probe. Ein Großteil der betrachteten Literatur befasst sich mit dieser Thematik.

Die E DIN ISO 10381 Teil 5 (2004) fordert den Prozess der Feststellung, Quantifizierung und Bewertung der mit kontaminiertem Land verbundenen Gefährdungen in unterschiedlichen Untersuchungsstufen durchzuführen. Sie nimmt sich der Komplexität der Probennahme an und gibt Hinweise für ein systematisches Vorgehen. Es werden die möglichen unterschiedlichen Zielsetzungen für Felduntersuchungen aufgezeigt.

Als Hauptziele werden genannt:

- die Feststellung und Abschätzung der Gefährdungen für die Nutzer des Standortes
- die Feststellung und Abschätzung des Potentials für nachteilige Einflüsse auf Baustoffe
- die Feststellung und Abschätzung der Gefährdungen für die Umwelt
- die Feststellung und Abschätzung der möglichen Gefährdungen für das Personal, das an der Untersuchung, Sanierung, Wiederentwicklung oder Unterhaltung des Standortes beteiligt ist,

Aus den Hauptzielen ergeben sich nachgeordnete Ziele, die Folgendes umfassen können:

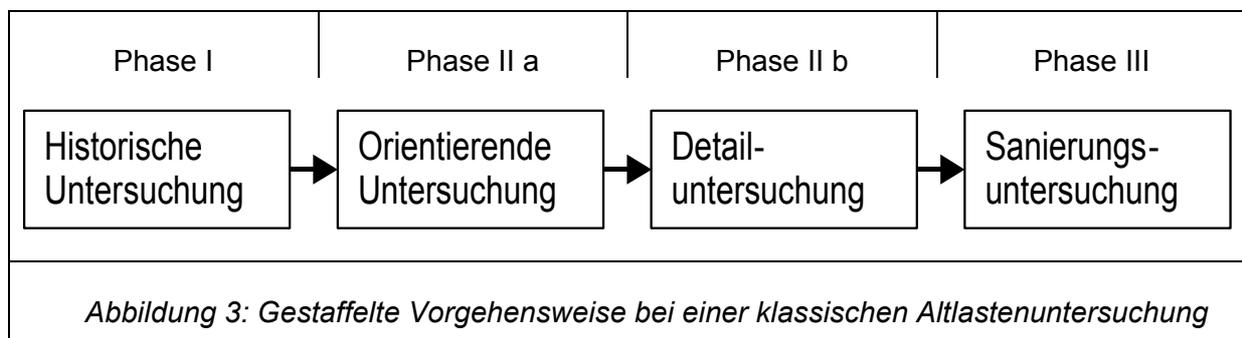
- Feststellung, ob sofortiger Handlungsbedarf besteht, um gefährdete Zielobjekte zu schützen.
- Feststellung von Verbindungen, die vorliegen oder vorliegen können und für ein oder mehrere tatsächliche(s) oder potentielle(s) Zielobjekt(e) eine Gefährdung darstellen können.
- Feststellung von Zielobjekten (z.B. Personen, Ökosysteme, Grundwasser), für die derzeit ein Risiko besteht oder in der Zukunft ein Risiko bestehen kann.
- Feststellung von Pfaden, über die bestimmte Zielobjekte den Schadstoffen ausgesetzt werden können.
- Bereitstellung der Daten und weiteren Informationen, mit deren Hilfe eine Risikoabschätzung durchgeführt werden kann.
- Bereitstellung von Informationen, mit denen Schutz- oder Sanierungsmaßnahmen entwickelt werden können.
- Ermöglichung der Charakterisierung des kontaminierten Materials, um eine sichere und geeignete Handhabung und Entsorgung sicherzustellen.

- Bereitstellung von Bezugsdaten, an denen die erfolgreiche Durchführung von Sanierungsmaßnahmen gemessen werden kann.
- Ermöglichung von Einschätzungen hinsichtlich des möglichen Einflusses einer ständigen Nutzung des Standortes auf die Bodenbeschaffenheit.
- Bereitstellung von Informationen zur Abschätzung des Risikos von Umwelthaftungen und der Auswirkungen dieser auf den Wert des Grundstücks.

Da für jedes der aufgelisteten Untersuchungsziele eine spezifische Herangehensweise erforderlich ist wird deutlich, dass für jede Erarbeitung einer Probennahmestrategie immer ein spezifisches Vorgehen erforderlich ist. Ein Vergleich unterschiedlicher Probennahmestrategien ist daher nur bedingt möglich.

Im Weiteren wird in der E DIN ISO 10381-5 (2004) eine gestaffelte Vorgehensweise gefordert (Abbildung 3). Die wichtigsten Phasen sind dabei die:

- (1) Historische Recherche
- (2) Orientierende Untersuchung
- (3) Detailuntersuchung des Standortes



(1) Die Historische Recherche umfasst eine Aktenauswertung und Ortsbegehung und bildet die Grundlage für eine kontaminationsbezogene Hypothese, die Art, Lage und Verteilung einer Kontamination formuliert. Diese Hypothese bezieht sich je nach Gegebenheiten auf einen „wahrscheinlich nicht kontaminierten Standort“ oder „wahrscheinlich kontaminierten Standort“. Auf dieser Hypothese basiert dann die Probennahmestrategie, die sich aus den Zielen der Untersuchung ergibt. In die Probennahmestrategie sollen neben den kontaminationsbezogenen Aspekten auch Geologie, Hydrogeologie, geotechnische Eigenschaften, Umweltgegebenheiten und die derzeitige und künftige Nutzung des Standortes berücksichtigt werden.

(2) Die Orientierende Untersuchung beinhaltet die Entnahme und Untersuchung von Proben um die aufgestellte Hypothese zu verifizieren. Sofern sich aus den Ergebnissen der Orientierenden Untersuchung ein weiterer Untersuchungsbedarf ergibt, wird eine

Detailuntersuchung notwendig. Sie dient der quantitativen Bestimmung der Menge und der räumlichen Verteilung von Schadstoffen, deren mobilen und mobilisierbaren Anteilen und der Möglichkeiten der Verschleppung in der Umwelt.

(3) Im Zusammenhang mit der Detailuntersuchung eines Standortes stellen van Tooren und Haas (1993) eine Strategie zur Standorterkundung vor.

Zunächst wurden Vorinformationen geprüft und anschließend der Standort mittels Rasteruntersuchung (grobes Dreiecksraster), welche die Vorinformationen berücksichtigt, beprobt. Die Ergebnisse werden mittels Krigingverfahren ausgewertet und es werden unter Berücksichtigung der Ergebnisse weitere Probennahmepunkte festgelegt. Bei dieser Erkundungsstrategie wechseln sich Probennahme- und Auswertungsphase sequentiell ab.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die E DIN ISO 10381, Teil 5 (2004) umfangreiche Hinweise zur Vorgehensweise bei der Untersuchung von urbanen und industriellen Standorten beinhaltet. Als mögliche Zielstellungen sind die historische Erkundung, die orientierende Untersuchung und die Detailerkundung genannt. Unabhängig von der Zielstellung werden für die Ausarbeitung der Untersuchungsstrategie und der Kontaminationshypothese umfangreiche Hinweise gegeben. Hinweise zur Angabe der Unsicherheit der Probennahme oder zu einer notwendigen Vertrauenswahrscheinlichkeit fehlen jedoch.

Berger und Fischer (1998) setzen sich ebenfalls mit der Anforderung an die Probennahme für die Kontaminationsbewertung auseinander und geben Hinweise für eine fundierte Vorgehensweise.

Nach einer Historischen Erkundung (Beprobungslose Erstbewertung) ist eine Kontaminationshypothese gemäß E DIN ISO 10381-5 (2004) aufzustellen.

Bei der Formulierung einer Kontaminationshypothese sollten die folgenden Faktoren berücksichtigt werden:

- Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Schadstoffe
- Die Art der Quelle und die Weise, in der die Kontamination in den Boden eingetragen wurde
- Auf der Grundlage der angenommenen Migrationsvorgänge und abhängig von der Art der Schadstoffe die Frage, an welcher Stelle im Boden oder Grundwasser die Kontamination erwartet werden kann
- Das potentielle Vorhandensein von bevorzugten Pfaden
- Physikalische Eigenschaften der Schadstoffe und mögliche Veränderungen oder möglicher Zerfall sowie die Boden- und Grundwasserpassage, Löslichkeit in Wasser, Wechselwirkung mit Ton und weiteren Bodenbestandteilen

- Vorgänge der Sorption und der Komplexbildung
- Wechselwirkung der Schadstoffe mit organischer Substanz im Boden
- Mögliche Rückstände in Zonen, durch die der Schadstoff migriert ist.
- Migration von Deponiegasen und flüchtigen Verbindungen
- Bodenstruktur und -schichtung
- Zeitdauer der Kontamination
- Tiefenlage des Grundwasserleiters

Das Erstellen und korrekte Auswerten einer Kontaminationshypothese hängt von somit der Leistungsfähigkeit des jeweiligen Projektbearbeiters ab.

Für die Planung der Probennahme finden sich in weiteren spezifischen Normen nützliche Hilfsmittel. Beispielsweise enthalten die DIN ISO 10381-1 (2003) der Normungsreihe „*Bodenbeschaffenheit*“ und VdLUFA (1998) konkrete Probennahmemuster zur Festlegung der Entnahmepunkte.

Die DIN ISO 10381-1 (2003) unterscheidet dabei je nach Aufgabenstellung zwischen

- Nichtsystematischem Probennahmemuster, Zick-Zack-Probennahmemuster, Rotierendem Diagonalmuster für Dauerbeobachtungsflächen
- Kreisförmigem Muster
- Regelmäßiger Verteilung von Probennahmepunkten auf einem regelmäßigem Raster
- Zufällige Probennahme ohne Raster
- Geschichteter Zufallsprobennahme
- Nichtlinearer Zufallsprobennahme auf einem regelmäßigem Raster
- Dreieckigem Muster
- Probennahme entlang einer linearen Quelle

Die VdLUFA-Richtlinie (1998) gibt für ein Zick-Zack-Probennahmemuster für die Beprobung landwirtschaftlicher Böden weiterführend die Bearbeitungsrichtung vor.

Weitere Vorgaben für die Festlegung von Probennahmepunkten werden in der E DIN ISO 16133 (2002) gegeben, einem Leitfaden zum Betrieb von Beobachtungsprogrammen (Monitorings) im Rahmen der Normenreihen „*Bodenbeschaffenheit*“. Sie unterscheidet vier Hauptauswahlmöglichkeiten bei der Wahl der geografischen Verteilung der Beobachtungspunkte:

- Regelmäßiges Gitternetz: Die Flächen werden mit Hilfe eines regelmäßigen Gitternetzes ausgewählt.
- Statistisches Herangehen: Die Flächen werden mit Hilfe (geo-)statistischer erstellter Muster ausgewählt.

- Hypothesenorientiertes Herangehen: Die Flächen werden mit Hilfe einer Hypothese ausgewählt.
- Typologisches Herangehen: Beruht auf einer Stratifikation von Böden entsprechend der Flächennutzung (oder z.B. Bodentyp, Bodenhorizont, Ausgangsgestein, Abstand von Kontaminationsquellen).

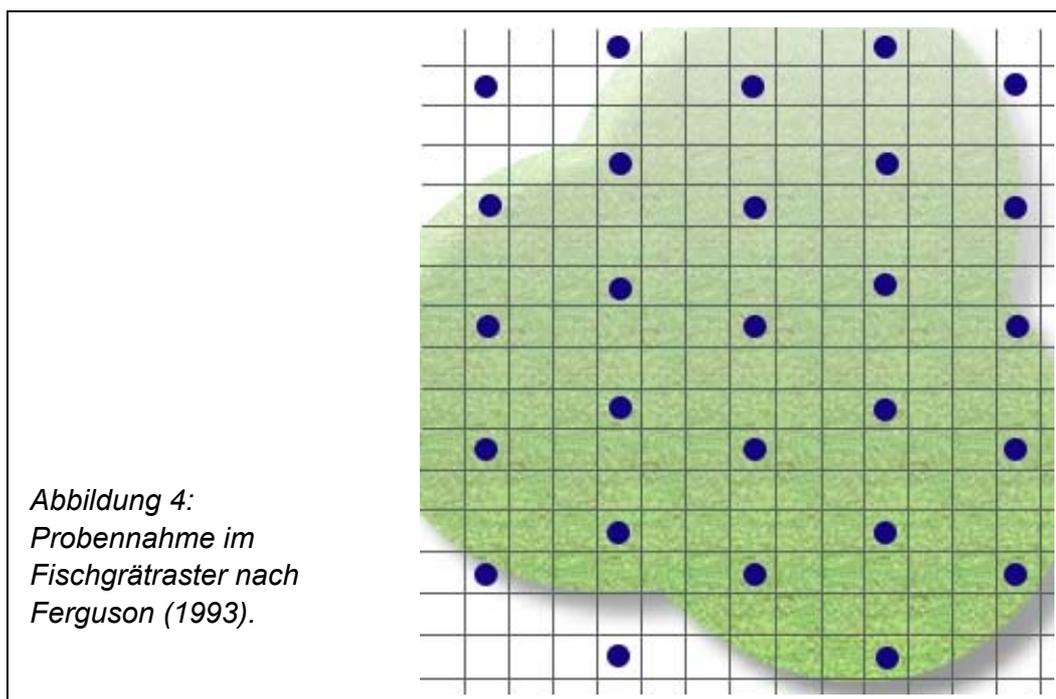
Nach den Anforderungen an Probennahme, Probevorbehandlung und chemische Untersuchungsmethoden auf Bundesliegenschaften (2001) sind Untersuchungsflächen für die Probennahme in Teilflächen zu gliedern. Diese Unterteilung kann nach Gefahrenverdacht, unterschiedlicher Bodennutzung, Geländeform, Bodenbeschaffenheit, Vegetationsentwicklung oder sonstigen Auffälligkeiten erfolgen.

Sofern keine dieser Kriterien vorliegen können Teilflächen auch in Rastern festgelegt werden. Unter einem „Raster“ ist nach DIN ISO 11074-2 (1998) eine zielgerichtete, geplante Anordnung der Probennahmepunkte zu verstehen.

Ein umfangreicher Teil der ausgewerteten wissenschaftlichen Literatur beschäftigt sich mit dem Einfluss der Verteilung der Probennahmepunkte auf die Unsicherheit der Probennahme.

Bunge, R. (1996) kommt zu dem Ergebnis, das bei kleineren Schadstoffherden und groben Rastern die Trefferwahrscheinlichkeit unabhängig von der Geometrie des Rasters ist.

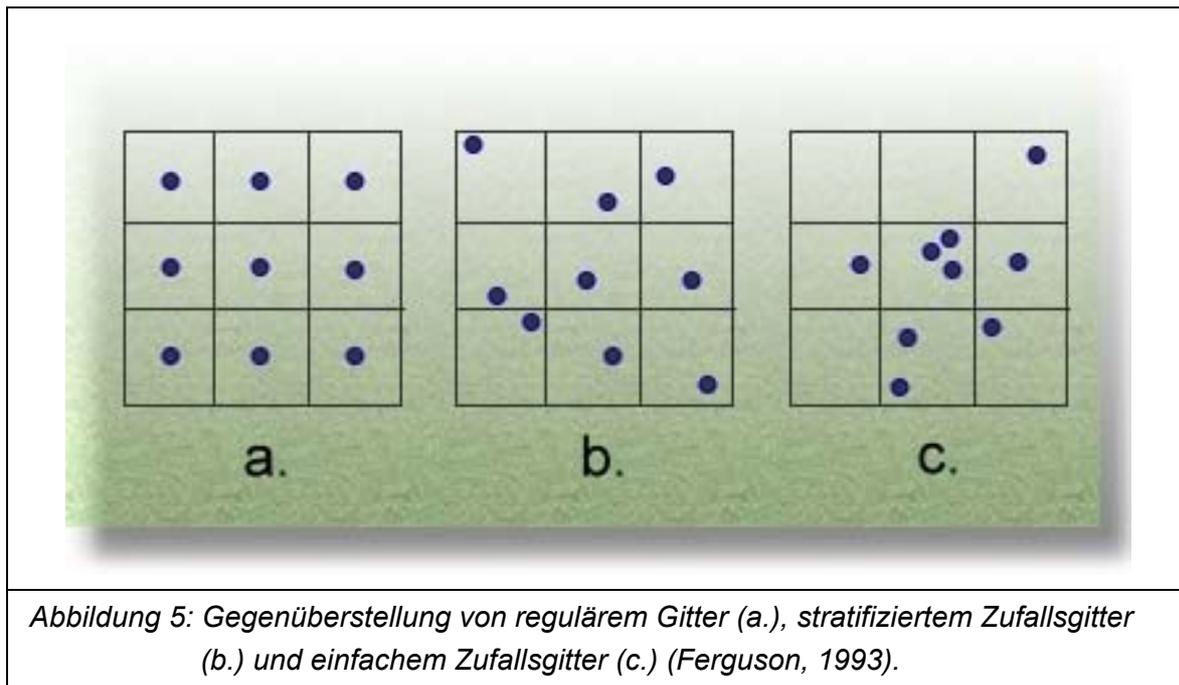
Ferguson (1993) untersuchte die Anordnungsprinzipien für eine effiziente räumliche Probennahme. Er entwickelt eine Anordnung der Probennahmepunkte, die eine fast optimale „Sucheffizienz“ gewährleisten, auch wenn Form und Orientierung des Belastungsschwerpunkt nicht bekannt sind (Abbildung 4).



*Abbildung 4:
Probennahme im
Fischgrätraster nach
Ferguson (1993).*

Die Effizienz (Erfolgswahrscheinlichkeit bei der Lokalisierung eines Belastungsschwerpunktes) hängt von der Größe und der Form des Belastungsschwerpunktes ab.

Einige bekannte Anordnungen der Probennahmepunkte (quadratisches Gitter, stratifiziertes Zufallsgitter und einfaches Zufallsgitter) sind nachfolgend dargestellt (s.a. Abbildung 5).



Sofern an einigen Stellen des Untersuchungsgebietes höhere Belastungen zu erwarten sind, ist eine Parzellierung der Untersuchungsfläche sinnvoll.

Die Beprobungsdichte sollte sich an den Punkten mit vermuteter Belastung erhöhen.

Zuvor sind die Partitionen (Teilflächen) auf ihre wahrscheinliche Zielhaltigkeit zu bewerten. Nach Ferguson (1993) kann man eine Erfolgswahrscheinlichkeit von 95 % mit weniger Probennahmepunkten erzielen, sofern die Einschätzung des Begutachters (Vermutung der Schadstoffherde, Partitionierung) richtig ist.

Wesoly (1998) untersucht den Einfluss von Probennahmemustern auf die Unsicherheit und kommt zu dem Schluss, dass die Einzelproben unabhängig voneinander sind und daher keinen Einfluss auf die Mittelwertbildung haben. Die Untersuchung zeigt, dass bei homogenen Flächen der Auswahl des Probennahmemusters eine eher untergeordnete Rolle zukommt.

2.2.1 Statistik

Eine entscheidende Voraussetzung für korrekte Aussagen mit Bezug zu heterogenen Böden ist die Kenntnis und Einbeziehung der räumlichen Variabilität der Mess- und Zielgrößen. Böttcher (1998) beschäftigt sich mit den Anforderungen an die Beprobung im Hinblick auf die statistische Analyse räumlich variabler Stoffgehalte in Böden.

Bei Fragestellungen bezüglich räumlicher Zusammenhänge kann eine Transektbeprobung eine sinnvolle Alternative sein. Durch die Anordnung der Probennahmepunkte entlang von Transekten, die im Gelände unterschiedlich angeordnet sind, können anschließend mit der spektralen Varianzanalyse periodische Strukturen quantifiziert werden, d.h. räumliche Richtungsabhängigkeiten können aufgezeigt werden.

Bei der Notwendigkeit flächendeckender Probennahmen sollte hingegen eine konventionelle Gitterbeprobung erfolgen, wobei die Daten mit der deskriptiven Statistik ausgewertet werden. Die deskriptive Statistik geht davon aus, dass zwischen den einzelnen Probennahmepunkten keine räumlichen Abhängigkeiten bestehen. Die Betrachtungen berücksichtigen nicht punktuelle Bodenkontaminationen.

Bosman (1993) betrachtet die Rolle der Geostatistik bei der Untersuchung von Bodenkontaminationen. Eine Interpolation von Messwerten ist notwendig, um Aussagen über die Punkte bzw. Flächen zwischen den untersuchten Punkten treffen zu können. In der Regel wird eine inverse Abstandsinterpolation mit Hilfe eines Semivariogramms durchgeführt. Zeigt ein Semivariogramm keine räumlichen Abhängigkeiten, bringt eine Interpolation nichts und es ist besser, statistische Methoden anzuwenden, die auf der stochastischen Probennahmethorie beruhen. Es werden die Mittelwerte und die Varianz der Mittelwerte für geeignete Straten bestimmt.

Kriging ist eine verfeinerte Interpolationsmethode. Sie benötigt einen stationären Datensatz und verwendet ein gefittetes Variogramm zur Interpolation. Bosman (1993) zeigt damit, dass statistische Verfahren für die Ermittlung der Verlässlichkeit angewendet werden können.

2.2.2 Wirtschaftlichkeit

Der Entwurf einer weitgehend optimalen Probennahmestrategie muss neben technischer Machbarkeit den Aspekt der Wirtschaftlichkeit berücksichtigen.

Mit der Optimierung von Probennahmemustern haben sich Van Groeningen, Siderius und Stein (1999) auseinandergesetzt. Sie haben gezeigt, dass das Probennahmeschema einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz und die Kosten eines Gutachtens hat.

Intensive Probennahme ist teuer, liefert aber gute Informationen über die räumliche Variabilität einer Fläche. Die Muster der Probennahme können optimiert werden, um mit möglichst wenig Probennahmepunkten die räumliche Verteilung eines Analyten möglichst genau zu beschreiben. Bei der Optimierung von Probennahmemustern spielen (geo-) statistische Theorien eine wichtige Rolle. Van Groeningen et al. (1999) stellen hierzu die erweiterte Methode des „Räumlich Simulierten Temperns“ (Spatial Simulated Annealing) vor. Übertragen auf die Varianzanalyse bedeutet dies eine Verrechnung der Varianzen, bei der Unstimmigkeiten geglättet werden und die Varianz nach der Verrechnung verkleinert wurde. Van Groeningen et. al. (1999) beschreiben dies als die Optimierung bzw. Minimierung der Varianzen.

Durch die Minimierung dieser Varianz können verbesserte Probennahmemuster ermittelt werden und somit die Probennahmeunsicherheit verringert werden. Die optimierten Probennahmemuster können auf geomorphologisch ähnliche Flächen übertragen werden, um so bereits a priori möglichst kleine Varianzen zu erzielen.

In der Untersuchung geht es darum die Variogramme experimentell zu testen und die räumliche Variabilität der Parameter in der Region herauszufinden. Die Testfläche wurde zunächst beprobt um erste Variogramme zu erhalten. Dann wurde versucht mit der o.g. Methode die Varianzen zu minimieren. Um die Varianz der ersten Probennahme so klein wie möglich zu halten, sind Vorinformationen über das Untersuchungsfeld nötig. Dies können qualitative Karten, quantitative Karten oder vorhergehende Untersuchungen sein.

Der Prozess der Optimierung läuft folgendermaßen ab:

- Das Variogramm für eine regionale Variable wird mithilfe früherer Beobachtungen geschätzt.
- Ein Probennahmeschema wird definiert. Es basiert auf früheren Beobachtungen und einem zufälligem Muster. Dieses Probennahmemuster gilt es zu optimieren.
- Die Fläche wird abgegrenzt, es entstehen n Knoten.
- Für alle Rasterknoten wird die Varianz der Ausgangsdaten ausgerechnet.
- Anschließend werden die mathematischen Gleichungen der Methode des „Räumlich Simulierten Temperns“ eingesetzt um die neue Originaldatenvarianz zu berechnen.

Ein neues Probennahmeschema entsteht, welches immer weiter (kontinuierlich) optimiert werden kann. Der Prozess endet, wenn keine weiteren Optimierungen erreicht werden können.

2.3 Betrachtungen zum Probennehmer

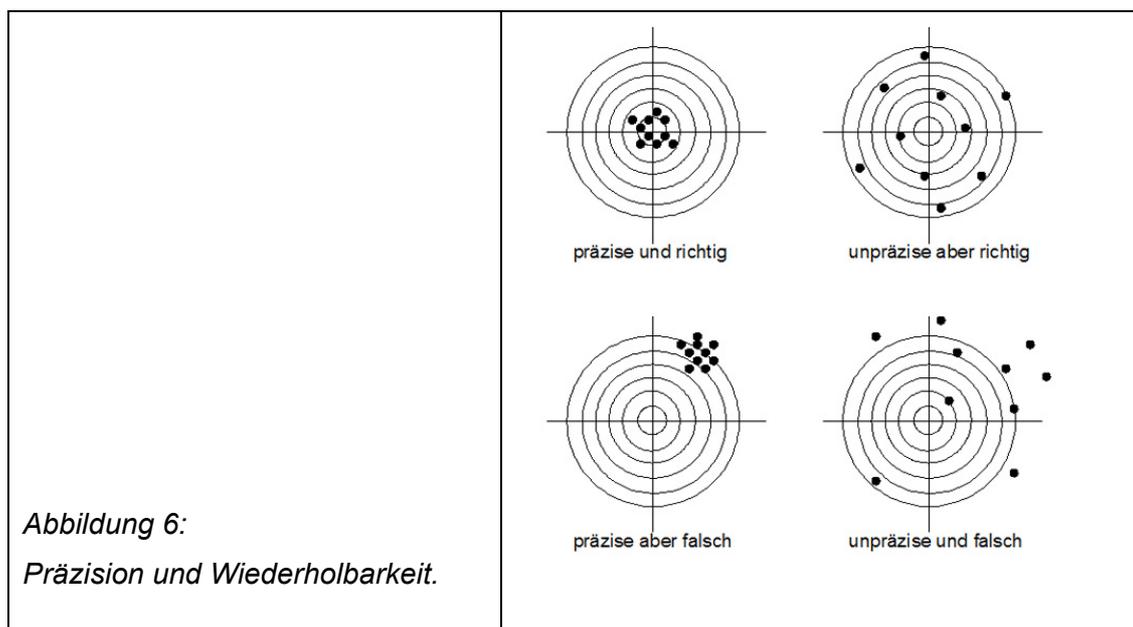
Bei der Erarbeitung der Probennahmestrategie ist die Kompetenz des jeweiligen Bearbeiters der entscheidende Faktor für die Richtigkeit.

Dem Probennehmer kann daher bei der Probennahme eine entscheidende Funktion zukommen. Die Anforderungen an einen Probennehmer sind jedoch in den vorhandenen Normen und Regelwerken nicht präzise beschrieben. In der Regel werden „*fachliche Kenntnisse*“ verlangt, ohne nähere Angaben zu Art und inhaltlichen Anforderungen zu erwähnen.

Das Fachmodul Boden und Altlasten (Bereichsspezifische Anforderungen an die Kompetenz von Untersuchungsstellen im Bereich Boden und Altlasten, Entwurf 12.09.2000) fordert: „*Für die Probennahme vor Ort sind Personen zu beschäftigen, für die auf Grund entsprechender Aus- bzw. Fortbildung und ausreichend Berufserfahrung Kompetenz bei der Probennahme dokumentiert werden kann.*“

Den möglichen Einfluss des Probennehmers auf das Ausmaß der Probennahmeunsicherheit diskutiert Thompson (1997), wobei er bei der Bestimmung der Probennahmeunsicherheit jene Verfahrensweisen wählt, die ebenfalls für die Validierung von analytischen Methoden gültig sind. Wird eine Anzahl von Bodenproben nach derselben Vorschrift entnommen, drückt sich die Probennahmeunsicherheit durch die Streuung der Konzentration eines Analyten aus. Dies gilt zumindest bei homogenen Böden.

Thompson (1993) zeigt eine Möglichkeit auf, die Präzision der Probenehmer festzustellen, indem er unterschiedliche Probenehmer bekannte Proben nehmen lässt, vgl. Abbildung 6.



Verglichen mit Wiederholbedingungen weist die Präzision bei analytischen Messungen (zufällige Abweichung) unter Vergleichsbedingungen höhere Werte auf. Ob dies auch auf die Probennahme zutrifft, lässt sich nach Thompson (1997) in einem gemeinschaftlichen Versuch validieren.

Argyraki, Ramsey und Thompson (1995) beschreiben einen Leistungstest der Probennahme, wobei Ramsey und Argyraki (1997) aus diesem Versuch vier Methoden zur Bestimmung der Unsicherheit bei der Probennahme ableiten.

⇒ *Methode 1: Ein Probennehmer verfährt nach einem Probennahmeschema*

Nach einem präzise definierten Probennahmeschema erfolgt eine doppelte Probennahme durch einen Probennehmer. Die Kontrollproben werden in einem Umkreis von zwei Quadratmetern von der eigentlichen Probe genommen. Dies spiegelt die Unsicherheit wieder, mit der man den „richtigen“ Probennahmeort wiederfinden würde. Die Aufnahme der Bodenproben lässt sich auf zweierlei Art vornehmen:

- (a) die Probe kann aus einer einzigen Probe mit dem Bohrstock genommen werden
- (b) oder eine Mischprobe kann gebildet werden, die innerhalb eines m^2 genommen wird.

In diesem Beispiel betrug die erweiterte Unsicherheit nach dem Verfahren (a) 49,8% und 30,9% nach Verfahren (b). Zur Probennahmeunsicherheit tragen die kleinräumliche Verteilung der Schadstoffkonzentration und das Wiederfinden des „richtigen“ Probennahmeortes bei.

⇒ *Methode 2: Ein Probennehmer verfährt nach mehreren Probennahmeschemata*

Mit dieser Methode soll die systematische Abweichung zwischen verschiedenen Probennahmeschema ermittelt werden, wobei vier unterschiedliche Vorgehensweisen möglich sind:

- Grid-Muster, auf dem einfache Proben genommen werden,
- Grid-Muster, auf dem Mischproben genommen werden,
- Probennahme im Fischgrätenmuster,
- Probennahme in unregelmäßigem Muster.

Die Größe der Messunsicherheit der einzelnen Verfahren war in diesem Versuch ähnlich groß (60%). Kombiniert man jedoch die Messungen der vier Verfahren sinkt die Unsicherheit auf 16,1%.

⇒ *Methode 3: Mehrere Probennehmer verfahren nach einem Probennahmeschema*

Bei dieser Methode nehmen mindestens acht Teilnehmer unabhängig voneinander Bodenproben. Hier wird als Probennahmeschema das „W“ festgelegt. Beprobt wird mit zweifacher Wiederholung. In einem Labor werden die Proben ohne festgelegte Reihenfolge analysiert. Die resultierende hohe Messunsicherheit von 55,4% ist v.a. auf die Heterogenität der Schadstoffverteilung und die geringe Zahl der Proben ($n=17$), die beim W-Schema genommen

wurden zurückzuführen. Daher sollte diese Methode nur bei vorhandener Homogenität angewendet werden.

⇒ *Methode 4: Mehrere Probennehmer verfahren nach mehreren Probennahmeschemata*

Wenn mehrere Probennehmer jeweils ein eigenes Probennahmeschema anwenden, wobei die eingesetzten Schemata Variationen des Grid-Musters und des W-Schemas darstellen, ist die Unsicherheit weitestgehend erfassbar. Subtrahiert man die analytische Unsicherheit, ergibt sich eine Unsicherheit der Probennahme von 39% und die Ergebnisse der Teilnehmer variierten bis zu einem Faktor 2,5.

Alle vorgestellten Verfahren weisen den Nachteil auf, dass sie rein standortspezifisch und je nach Menge der Kontrollproben zu kostenaufwändig sind.

Ramsey und Argyraki (1997) wählen einen anderen Ansatz. Die einfachste Methode beschreiben sie als „Top-down-Methode“. Hierbei wird die Unsicherheit über Vergleichsuntersuchungen abgeschätzt, gefolgt von einer Varianzanalyse. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass auch einzelne Teilschritte betrachtet werden können. Zur Anwendung sollten aber alle Teilschritte bekannt sein.

Die „Bottom-up-Methode“ arbeitet über die Bestimmung aller Einzelunsicherheiten, die in ihrer Summe die Gesamtunsicherheit ergeben und deren Beschreibung durch experimentelle Messungen oder theoretische Betrachtungen erfolgt (Tabelle 2 u. 3).

Tabelle 2: Vor- und Nachteile der „Top-down-Methode“

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alle Unsicherheiten werden berücksichtigt, sie müssen aber nicht zwangsläufig bekannt sein. ▪ Es sind keine Vorkenntnisse über das zu beprobende Medium notwendig. ▪ Leichte und schnelle Handhabung. ▪ Der systematische Fehler wird berücksichtigt. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Identifiziert nicht zwangsläufig alle Komponenten der Unsicherheit ▪ Basiert nicht auf einem theoretischen Probennahmemodell ▪ Gibt nur eine „ungefähre“ Unsicherheit ▪ Extreme Ausreißer können zu nicht repräsentativen Über- oder Minderbefunden führen

Tabelle 3: Vor- und Nachteile der „Bottom-up“-Methode

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Folgt einer etablierte Vorgehensweise ▪ Erlaubt die „schwerwiegendste“ Komponente zu identifizieren ▪ Transparente Methode 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Theoretische Betrachtungen benötigen Informationen über das zu beprobende Medium und setzen idealisierte Bedingungen voraus. ▪ Empirische Erfassungen benötigen die Abschätzung von allen (10) Probennahmefehlern ▪ Zeitaufwändig ▪ Allgemeine und keine spezifische Aussage



Tabelle 4: Säulenaufbau bei der ITVA-Vergleichsuntersuchung.

Tiefe (cm)	Mächtigkeit (cm)	Material
00,0 – 40,0	40	Pflanzsubstrat („Mutterboden“)
40,0 – 94,0	54	Humoser Oberboden, < 4 mm, MKW-kontaminiert: 4.250 mg/kg
94,0 – 96,5	2,5	<i>Ton-Schichtungsschicht</i>
96,5 – 113,5	17	Sandschicht, MKW-kontaminiert: 3.350 mg/kg
113,5 – 116,0	2,5	<i>Ton-Schichtungsschicht</i>
116,0 – 131,0	15	Feinsande, schluffig , aus Grundwasserleiter MKW: < 100 mg/kg
131,0 – 133,5	2,5	<i>Ton-Schichtungsschicht</i>
133,5 – 171,0	37,5	Feinstsande, humos aus Grundwasserleiter MKW: < 100 mg/kg

Der Fachausschuss FA 2 des ITVA e.V. (Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V.) hat im Herbst 2003 gemeinsam mit VEGAS (Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung am Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart) eine Vergleichsprobennahme für Bodenproben konzipiert und durchgeführt (Baermann et. al. 2005). Es galt zum einen Erfahrungswerte für Unsicherheiten und Streubreiten bei der Probennahme zu erstellen und andererseits zu zeigen, inwieweit derartige Versuche ein geeignetes Mittel zur Qualitätssicherung sind.

Es wurden 10 künstliche Bodensäulen in schlagzähen, transparenten Kunststoffrohren mit Durchmesser zwischen 110 bis 250 mm hergestellt und innerhalb von Hüllrohren in einen Container eingebaut und waren von 8 Teilnehmern zu beschreiben (Abbildung 7, Tabelle 4).

Die Auswertung der Schichtenverzeichnisse ergab einen prinzipiell vergleichbaren Schichtenaufbau bei allen Teilnehmern. Allerdings wurde der Feinsandanteil tendenziell überschätzt und die Tiefenlage der Schichtgrenzen und die Mächtigkeiten wiesen teilweise erhebliche Differenzen auf (Abbildung 8).

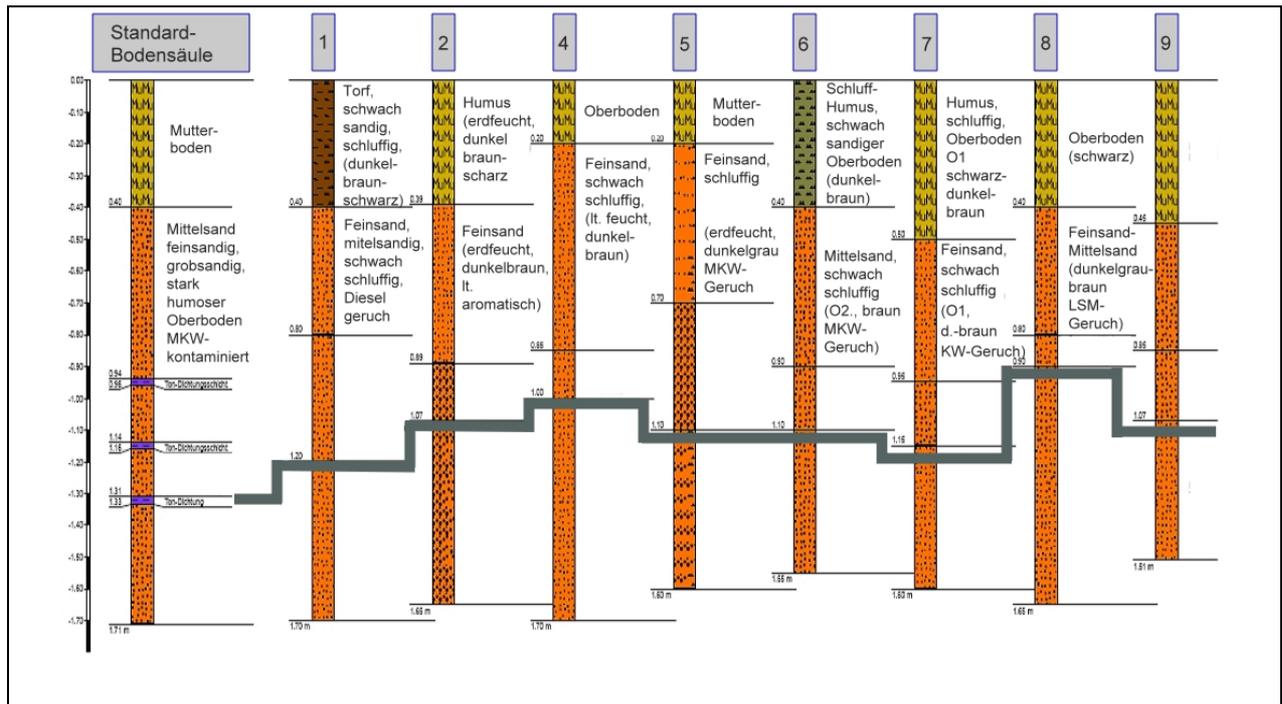


Abbildung 8: Grafische Darstellung der aufgenommenen Bodenprofile der Teilnehmer, modifiziert nach ITVA.

Tabelle 5: Auswertung der Profilsprache bei der ITVA-Vergleichsprobennahme

Parameter	Mittelwert	max.	min.	Wahrer Wert
Schicht 1				
Mächtigkeit	0,32	0,4	0,2	0,4
Ansprache	Hu-Mu	Torf, s', u	U-Hu, s	Hu, ms
Farbe	Sw-d'braun	schwarz	dunkelbraun	
Auffälligkeit	keine			
Schicht 2				
Mächtigkeit	0,46	0,65	0,38	0,54
Ansprache	fS, u'	mS, fs'	fS, u	mS, fs
Farbe	D'braun	dunkelgrau	dunkelbraun	
Auffälligkeit	MKW-Geruch	LSM-Geruch	Diesel-Ger.	
Schicht 3				
Mächtigkeit	0,23	0,4	0,1	0,17
Ansprache	mS, fs	S	fS, ms'	mS, fs
Farbe	hellbraun	beige	gelb	
Auffälligkeit	l. KW-Geruch	LSM-Geruch	MKW-Geruch	
Schicht 4				
Mächtigkeit	0,56	0,78	0,45	0,575
Ansprache	fS-mS, u	S, gs	fS, u'	mS, fs
Farbe	grau	dunkelgrau	gelb	
Auffälligkeit	uneinheitlich	Bänder	keine	

Weiterhin wurde aufgezeigt, dass auch die Bodenansprachen erhebliche Unterschiede aufgewiesen haben, welche neben der mechanischen Verschleppung auch Ungenauigkeiten in der Teufenermittlung vermuten lassen (Tabelle 5). Diese Ungenauigkeit nimmt zu, je kleiner der entsprechende Horizont ist und um durchschnittlich 200 % schwankten die festgestellten Abweichungen zwischen maximal und minimal ermittelter Mächtigkeit.

Insgesamt weisen die dokumentierten Bodeneigenschaften, z.B. Lagerung, Feuchte, etc. erhebliche Unterschiede auf (Tabelle 6).

Die Auswertung der Analyseergebnisse der entnommenen Proben ergab eine Verschleppung der Kontamination in den untersten, nicht kontaminierten Horizont durch alle Teilnehmer.

Es wurden MKW-Gehalte zwischen 105 und 731 mg/kg bestimmt (Tabelle 7). Der Fehler bei der gesamten Probennahme betrug 13 % für Schicht 1 und 10,5 % für Schicht 2, wobei die maximalen Abweichungen bei Schicht 1 bis zu 27 % und für Schicht 2 bis zu 50 % betrugen.

Dokumentierte Bodeneigenschaften							
Teilnehmer	1	2	4	5	6	7	8
DIN	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Konsistenz	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Farbe	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Kalkgehalt				⊙	⊙	⊙	⊙
Geruch	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Lagerung							⊙
KA4		⊙				⊙	
Humus		⊙	⊙			⊙	⊙
Skelett						⊙	
Feuchte		⊙				⊙	
Horizont							

*Tabelle 6:
Umfang der Dokumentation der ITVA-
Versuchsteilnehmer.*

Die Auswertung der ITVA-Vergleichsprobennahme, die mit einer Bestimmung der Unsicherheit mittels „Top down“-Methode vergleichbar ist, zeigte dass z.T. deutliche Schichtverschleppungen durch den Sondiervorgang hervorgerufen werden. Einen u.U. nicht unerheblichen Einfluss auf das Ergebnis und die daraus resultierenden Entscheidungen für

weitergehende Aktivitäten (z.B. Festlegung der Sanierungstiefe) nimmt der systematische Fehler der Verschleppung.

In diesem Versuch liegt der gesamte Fehler der Probennahme bei durchschnittlich 12 %, wobei Abweichungen von bis zu 50 % auftreten.

Jedoch sind die ermittelten Ergebnisse nur bedingt aussagefähig, da durch die geringe Anzahl der Versuchsteilnehmer nur eine geringe statistische Aussagekraft gegeben ist.

Tabelle 7: Ermittelte MKW-Gehalte der Vergleichsprobennahme

Teilnehmer	Schicht 2	Schicht 3	Schicht 4
1	4710	5040	731
2	4190	3050	178
4	4400	2850	123
5	5400	3670	163
6	4960	2890	351
7	4940	4800	105
8	5080	2110	493
9	4770	4940	444
Min.	4190	2110	105
Max.	5400	5040	731
Mittelwert	4806	3669	323
Konventionell wahrer Wert	4250	3350	<100

2.4 Betrachtungen zur Probenmenge

Neben Probennahmestrategie und Probennehmer geht die Probenmenge in die Gesamtunsicherheit der Probennahme ein.

Lamé und Harmsen (2004) beschreiben in der ISO/TC 190, SC 3, WG 9 N85 eine Methode, um bei der Entnahme großer Probenmengen eine ausreichend repräsentative Laborprobe zu erhalten. Die Methode ist für eine spätere Untersuchung von physisch-chemischen Parametern anwendbar.

In einer weiteren Abhandlung setzt Rasemann (2005) sich mit der Abhängigkeit der Probenmenge von dem Probennahmemuster auseinander

Generell hängt die erforderliche Probenmenge maßgeblich von der Korngröße und dem Untersuchungsumfang ab. Die vorhandenen Anforderungen und Vorgaben zur notwendigen Mindestprobenmenge berücksichtigen dies in unterschiedlichem Maße.

Die in den vorhandenen Normen und Regelwerken enthaltenen Empfehlungen und Vorgaben zur Bestimmung der jeweils notwendigen Mindestprobenmenge basieren stets auf der Abhängigkeit des Probennahmefehlers von der jeweiligen Korngröße. Die Probenmenge wird je nach Aufgabenstellung über Größen wie Gewicht oder Körnung bestimmt. Die Abhängigkeit des Probennahmefehlers von der Heterogenität wird in keinem Regelwerk berücksichtigt.

Die geltenden Standards für die Probenvorbehandlung (DIN ISO 11464, DIN ISO 14507 und ISO/DIS 16720) beziehen sich auf Laborproben von maximal 1 kg. Unter Berücksichtigung der maximalen Korngröße ist daher bis zu einer Korngröße von 8 mm eine repräsentative Probe gewährleistet. Zur Probenreduzierung werden nur teilweise Vorgaben gemacht.

Tabelle 8: Mindestprobenvolumen nach LAGA PN 98 (2001) und DIN 18123 (1996)

Max. Korngröße / Stückigkeit [mm]	Mindestvolumen der Einzelprobe [in l]	Mindestvolumen der Laborprobe [in l]	Probenmenge DIN 18123 [in g]	Probenmenge DIN 18123 [in l¹]
≤2	0,5	1	150	0,27
> 2 bis ≤20	1	2	300 - 2.000	0,54 – 3,6
> 20 bis ≤50	2	4	2.001 - 12.000	3,62 – 21,6
> 50 bis ≤120	5	10	< 18.000	< 32,4
> 120	Stück = Einzelprobe	Stück = Einzelprobe		

Für die Probennahme von festen Abfällen wird nach LAGA-Richtlinie PN 2/78 (1978) als ausreichende Probemenge i.d.R. 1 –2 kg angenommen. Dies ist vom Untersuchungsumfang und der Korngröße abhängig.

Konkrete Hinweise zur Mindestprobemenge bei der Untersuchung von Abfällen unterschiedlicher Größe gibt die LAGA PN 98 (2001). Für die Ermittlung wurde aus Praktikabilitätsgründen der volumenbezogene Ansatz gewählt (Tabelle 8).

¹ Die Umrechnung von [g] zu [l] erfolgte unter der Annahme einer durchschnittlichen Dichte des Bodens von 1,8 [g/cm³]

Für Kohlen oder Koks bzw. Abfälle bestimmen die DIN 51 701, Teil 2 (1985) und die LAGA PN 2/78 (1978) die erforderliche Probenmenge nach der Formel (Gl.1, 2):

Korngrößen ≥ 120 mm: $G = 0.6 \times d$ (Gl. 1)

Korngrößen < 120 mm:
(DIN 51 701, Teil 2, 1985) $G = \left(\frac{d}{120}\right)^3$ (Gl. 2)

G = Gewicht der Probe in kg,
d = maximale Korngröße in mm,
6 = Faktor [kg],
120 = Zahlenwert der obersten Korngröße

Tabelle 9: Anforderungen an die Mindestprobenmenge nach DIN 51701, Teil 2 (1985)

DIN 51701 Teil 2		ISO 1988 – 1975 ISO 2309 – 1980
G = 0,06 * d gilt für:	Körnungen < 120 mm	Körnungen > 150 mm, mind. 0,5 kg
$G = G = \left(\frac{d}{120}\right)^3$ gilt für:	Körnungen > 120 mm	Körnungen > 150 mm, nur besonderes Verfahren erlaubt
Öffnung von Probennahmegeräten	3fache der max. Korngröße, mind. 30 mm, bei feuchten Braunkohlen mind. 50 mm	2,5fache der normalen Korngröße
Zu beprobender (abzuräumender) Bandabschnitt	5fache der normalen Korngröße	2,5fache der max. Korngröße, mind. 30 mm

Für die Probenahme von Feststoffen empfiehlt die DIN 51 701, Teil 2 (1985) außerdem bei der Anzahl der Einzelproben für Gutmengen bis 1500 t in bewegte Gutströme und ruhendem Gut zu unterscheiden (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 10: Zusammenhang zwischen Durchmesser des Größtkorns einer Probe und der erforderlichen Mindestprobenmenge für die Bestimmung der Korngrößenverteilung nach DIN 18 123 (aus ALEX-Merkblatt 03).

Ø Größtkorn [mm]	Mindestprobenmenge [g]
2	150
5	300
10	700
20	2000
30	4000
40	7000

Die ISO 1988 (1975) und ISO 2309 (1980) berechnen die Probemengen mit analogem Formelwerk, definieren aber den Anwendungsbereich für Gleichung (1) für Körnungen unter 150 mm, mindestens aber 500 g und den Anwendungsbereich für Gleichung (2) für Korngrößen > 150 mm, wobei aber nur ein besonderes Verfahren erlaubt ist.

In DIN 18 123 (1996) und DIN 19 683 (1997) wird die Mindestprobenmenge für bodenphysikalische Untersuchungen in Abhängigkeit von der Korngröße festgelegt (vgl. Tab. 10).

Nach ITVA-Arbeitshilfe (1995) sollte der Bohrdurchmesser mindestens das Dreifache des Größtkorns betragen, da sonst eine Qualitätsverschlechterung eintritt.

2.4.1 Einzelprobe und Mischprobe

Nach DIN 51 701, Teil 2 (1985) hat die Entnahme der Einzelproben gleichmäßig über die Gutmenge verteilt zu erfolgen. Besteht die Gutmenge aus abgegrenzten Einheiten (Flöze, Gruben, Brikettpressen o.ä.) muss bei der Bildung von Sammelproben die Anzahl der Einzelproben entsprechend den Teilmengen verteilt werden. Bei der massenproportionalen Probennahme müssen die Einzelproben gleich groß sein.

Die Ursache für eine, im Zuge der Probenvorbereitung erstellte, nicht repräsentative Probe können die Eigenschaft des Probengutes oder die gewählte Methode der Probenreduzierung sein. Bei der Probenreduzierung kann die Probe durch Abrieb oder Aufnahme von der gebrochenen Oberfläche und Oxidation an den neu entstandenen Kornoberflächen beeinflusst werden.

Rasemann (2000/2002) hat gezeigt, dass der Mittelwert aus vier Mischproben (à fünf Einzelproben) genauso zuverlässig ist wie der Mittelwert aus 20 Einzelproben. Allerdings war der Bereich der Streuung für die Einzelproben um 10% geringer. Diese Genauigkeit erforderte jedoch auch den fünffachen Analysenaufwand. Die aufgetretenen Messunsicherheiten führte Rasemann (2000/2002) auf die Probenvorbereitung und die Analyse zurück.

2.4.2 Korngröße

Neeße (1997) berechnet anhand seines Probennahmemodells für ein Größtkorn von 2 mm, für welches die LAGA PN 2/78 (1983) eine Probenmenge von 120 g vorgibt, einen relativen Fehler von 9 % bei adsorptiver Schadstoffbindung und 90 % bei einer Schadstoffanreicherung auf einer Organik-Leichtfraktion und sogar 900 % im Falle maximaler Heterogenität. Er empfiehlt daher, die Probenahme aus Böden auf die Fraktion <2 mm zu beschränken. Neeße

(1997) zeigt, dass die bisherigen Empfehlungen zur Probennahme von allgemein zu geringen Probenmassen ausgehen.

Maximale Größe der Einzelkörper in der Probenmenge [mm]	Mindestgröße der Einzelproben [g]
1	2
2	15
4	110
6	360
8	850
10	1600
12	2900
14	4600
16	6800
18	9700
20	13000
22	18000
24	23000
26	29000
38	13000
40	15000
45	21000
50	29000

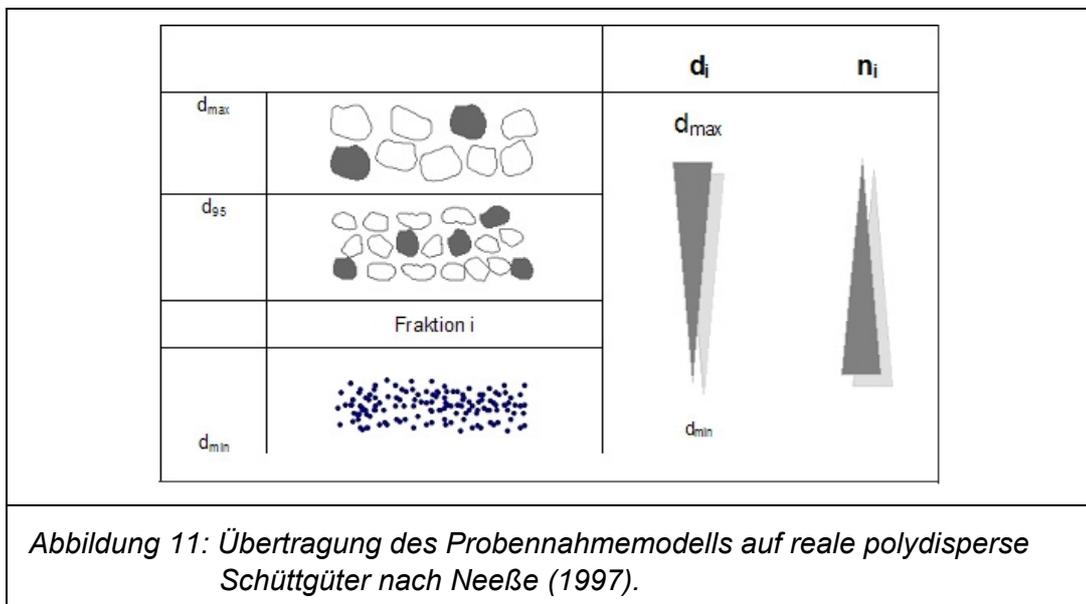
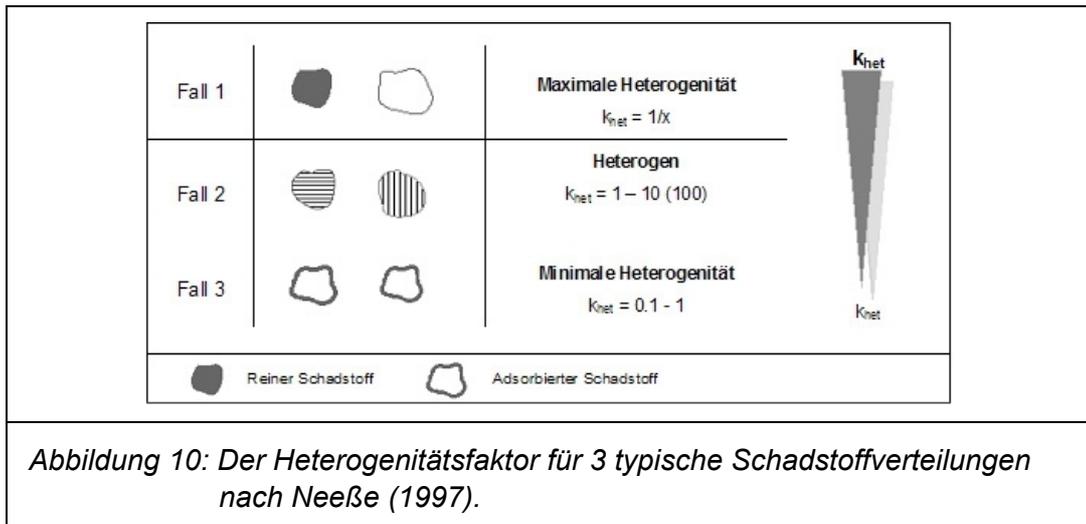
Tabelle 11:

Mindestgewicht der Einzelproben als eine Funktion der maximalen Größe der Einzelkörper in der Probenmenge.

Relativer Fehler $\delta_x = 10\%$	Teilchendurchmesser d_{95} Teilchenanzahl n Probenmasse m_p		
	d_{95}	n	m_p
Heterogenität  $k_{\text{net}} = 10^4$ ($x = 100$ ppm)	1 mm 10 mm	$8 \cdot 10^6$	120 kg 120 t
 $k_{\text{net}} = 100$	1 mm 10 mm		1,2 kg 1,2 t
 $k_{\text{net}} = 1$	1 mm 8 mm 10 mm		12 g 6 kg 12 kg
Relativer Fehler $\delta_x = 10\%$  $k_{\text{net}} = 10^4$ ($x = 100$ ppm)	1 mm 10 mm	$2 \cdot 10^6$	30 kg 30 t

Abbildung 9:

Typische Probenahmemassen für die 3 Typen der Schadstoffverteilung (nach Neeße (1997)).



2.4.3 Homogenität und Heterogenität

Eine der wichtigsten Kenngrößen bei der Betrachtung der Probenmenge ist das Kriterium Homogenität bzw. Heterogenität: "Degree to which a property or a constituent is uniformly distributed throughout a quantity of material." (IUPAC 2005), wobei die Unterscheidung zwischen homogen und heterogen hauptsächlich vom Maßstab der Untersuchung abhängt.

Gy (1992) definiert zwei Arten von Heterogenität: die Zusammensetzungsheterogenität und die Verteilungsheterogenität. Letztere steht in direktem Zusammenhang zur Segregation. Wird die Segregation reduziert, z.B. durch Mischen, wird ebenfalls die Verteilungsheterogenität reduziert. Unter der Voraussetzung, dass jeder Partikel die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzt

für eine Probe ausgewählt zu werden, ist die Zusammensetzungsheterogenität eng mit dem Grundfehler verbunden.

Homogenität bedeutet, dass die Partikel einer bestimmten Menge völlig identisch miteinander sind. Die Hypothese einer strikten Homogenität kann in der Natur fast nie gehalten werden. Stoffe sind immer mehr oder weniger heterogen. Ignoriert man diese Tatsache, erhält man kein verlässliches Probenmaterial. Nicht verlässliche Proben sind solche, die den wahren Stoffgehalt eines Untersuchungsmaterials nicht oder nur sehr ungenau widerspiegeln.

Kern et. al. (2005) haben die erzielbare Entscheidungssicherheit bei homogenen und inhomogenen Kontaminationen untersucht. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass die Vorgehensweise nach BBodSchV (1999), bei welcher der Anfangsverdacht als bestätigt angesehen wird, wenn der Mittelwert einer repräsentativ beprobten Teilfläche oberhalb eines Grenzwertes liegt, bei homogener Schadstoffverteilung zu Entscheidungen mit hoher Entscheidungssicherheit führt. Mit zunehmender Inhomogenität nimmt die Entscheidungssicherheit jedoch stark ab und nähert sich der Zufallswahrscheinlichkeit.

Sie stellen die Vorgehensweise nach BBodSchV der Vorgehensweise nach Soil Screen Guidance (1996) gegenüber. Kern et. al. (2005) kommen zu der Erkenntnis, dass die Vorgehensweise nach Soil Screen Guidance (1996) bei inhomogenen Schadstoffverteilungen zu einer größeren Entscheidungssicherheit führt, wobei aber auch ein höherer Aufwand erforderlich ist.

Neeße (1997) stellt ein Probennahmemodell vor, welches neben dem Einfluss der Korngröße auch den Einfluss der Heterogenität der Schadstoffverteilung berücksichtigt. In Abb. 10 ist die anhand des Modells ermittelten notwendigen Probemassen für unterschiedliche Heterogenitäten und Korngrößen dargestellt. Er definiert einen Heterogenitätsfaktor für unterschiedliche Arten von Heterogenitäten (Abbildung 11).

Untersuchungsergebnissen folgend, halten Lamé und Defize (1993) eine Mindestprobengröße von 10g für ausreichend. Ab dieser Größe ließ sich die Heterogenität des Untersuchungsmaterials gut schätzen. Proben größer 10 g sind unbeeinflusst vom Grundfehler, jedoch nicht vom Segregationsfehler. Dieser kann mit Hilfe von Geostatistiken bestimmt werden:

$$\sigma_G^2 = (1 + \gamma_G^2) \sigma_F^2 \quad (\text{Gl. 3})$$

In einem Semivariogramm kann die Varianz gegen die Distanz vom Probennahmepunkt abgetragen werden. Es wird ersichtlich, dass die Varianz mit zunehmender Entfernung (bis 1,5 m) vom Probennahmepunkt zunimmt. Ab einer Distanz von ca. 2,5 m sinken die Varianzen

wieder. Dies ist auf die Beschränkung hoher Konzentration in nur kleinen Teilbereichen des Untersuchungsfeldes zurückzuführen. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der zufällige Fehler wesentlich größer ist als der Grundfehler. Letzterer kann demnach bei der Analyse von einzelnen Bodenproben ignoriert werden. Des Weiteren zeigte sich, dass der zufällige Fehler ebenfalls unabhängig von der Probengröße ist.

Die Parameter zur Berechnung der Varianz des Grundfehlers können aus den Partikeleigenschaften abgeleitet werden.

Aus einem ersten Experiment gehen Schätzungen der Parameter hervor, die zur Berechnung des Grundfehlers benötigt werden. Diese Berechnung kann dazu benutzt werden, den Einfluss des Grundfehlers auf die Probennahme zu schätzen. Die empirisch ermittelten Werte für den Probennahmefehler nehmen nicht in der gleichen Art wie die theoretischen Werte von Gy mit zunehmender Probengröße ab, vielmehr scheint in diesem Fall der Probennahmefehler für Proben größer als 1g unabhängig von der Probengröße zu sein. Bei Proben < 1g steigt die experimentelle Varianz mit abnehmender Probengröße. Der Grundfehler allein kann also nicht den Probennahmefehler vorhersagen.

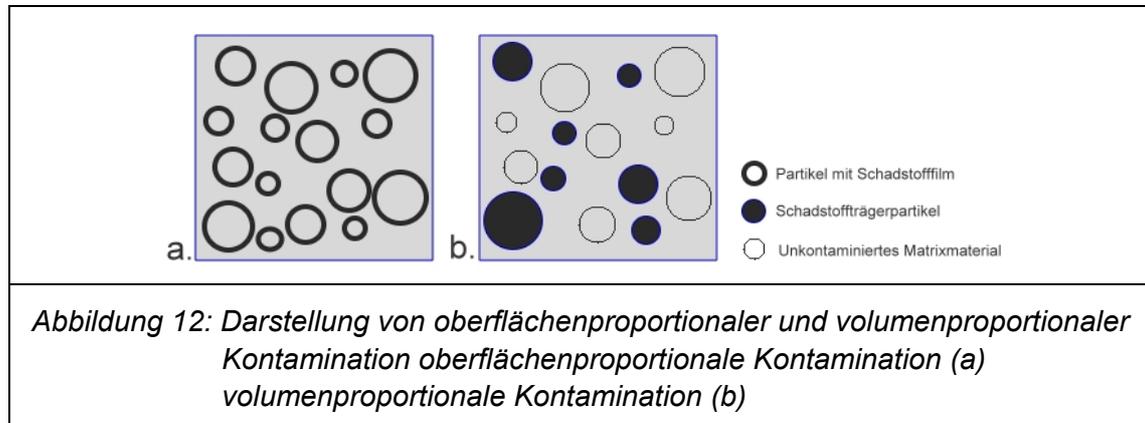
Lamé et. al. (2000) stellen fest, dass eine sinnvolle Voraussage zur Heterogenität von Haufwerken nur gemacht werden kann, wenn bekannt ist, welche Bodeneigenschaften einen Einfluss auf die Heterogenität haben. In den meisten Fällen sind die Variabilitätseigenschaften zu vernachlässigen. Einzig der Typ der Kontaminanten hat einen signifikanten Einfluss auf die zu kalkulierende Heterogenität, z.B. organisches Material oder anorganisches Material (vgl. Tab. 12). Lamé et. al. (2000) kommen zu dem Schluss, dass , sofern keine große Varianz im Haufwerk vorkommt, der Probennahmefehler meist kleiner als 5% ist. Der Probennahmefehler für organische Komponenten liegt i.d.R. deutlich höher als der für anorganische.

Tabelle 12: Prozentsatz der Bodenhaufwerke mit geringerer Heterogenität als 200 % bei verschiedenen Annahmen des Probennahmefehlers.

	Angenommener Probennahmefehler			
	5 %	10 %	15 %	20 %
Anorganische Komponenten	97 %	98 %	98 %	Nicht berechnet
Organische Komponenten	75 %	77 %	Nicht berechnet	82 %

Einen Ansatz zur Abschätzung der minimal zu gewinnenden Probenmasse unter alllastentypischen Rahmenbedingungen entwickeln Bunge und Bunge (1999). Sie unterscheiden zwei Fälle, die oberflächenproportionale Kontamination und die

volumenproportionale Kontamination (Abbildung 12). Dies entspricht der Verteilungsheterogenität nach Gy (1992).



Ein weiteres Probennahmemodell für heterogene Stoffsysteme beschreiben Rasemann und Herbst (2000). Sie ermitteln die Probenmenge, mit der man ein bestimmtes Vertrauen in den Analysenwert setzen kann und bestimmen darüber die Unsicherheit der Probennahme.

2.4.4 Geostatistik

Müskens und Kateman (1977) diskutieren die interne Korrelation von Proben und die daraus resultierende Probenmenge. Bei bestimmten Untersuchungsmaterialien kann die Zusammensetzung der Proben in einer Wechselbeziehung stehen. Dies wird auch als interne Korrelation bezeichnet. Für die Probennahme solcher Materialien müssen andere Strategien angewendet werden, als bei Untersuchungsmaterialien mit zufälliger Zusammensetzung.

Die geringere Probenanzahl weist den Vorteil intern korrelierter Proben aus, die ausreichend die Zusammensetzung eines Untersuchungsmaterials mit einer kleinen Standardabweichung beschreiben.

Um die Varianz der Probenzusammensetzung zu erniedrigen gibt es zwei Möglichkeiten:

1. die Zahl der Einzelproben einer Mischprobe, oder
2. die Größe der Proben zu erhöhen.

Zum Beispiel sind für eine Genauigkeit von einer Konzentration $\pm 0,05 \text{ mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$ 73 Proben notwendig. Ist die geforderte Genauigkeit größer $0,05 \text{ mg l}^{-1}$, steigt die Anzahl der benötigten Proben sprunghaft an (Tabelle 13).

Tabelle 13: Anzahl der Proben n die benötigt werden, um mit einer bestimmten Sicherheit Δ_{est}/\bar{x} die jährlichen Durchschnittswerte des Rhein zu bestimmen (nach Kateman 1977).

Variable		Ratio Δ_{est}/\bar{x}			
		0,1	0,05	0,01	0,005
Konzentration	NH_4^+	24	73	1600	6300
Belastung	NH_4^+	22	65	1400	5500
Konzentration	NO_3^-	12	29	480	1900
Belastung	NO_3^-	19	43	510	1900

Katemann und Müskens (1978) entwickeln auf der Basis von Korrelationsuntersuchungen ein Modell zur Schätzung des Probennahmefehlers. Nach diesem Modell setzt sich der Probennahmefehler aus Fehleranteilen zusammen, welche die Inhomogenitäten der Probe, die Inhomogenitäten des Untersuchungsobjektes und einen Korrelationsanteil berücksichtigen. Sie erachten die zu untersuchenden Materialien als einen endlichen Teil eines Prozesses, wie z.B. eine Wagenladung eines Produkts oder ein Fluss zu einem bestimmten Zeitpunkt. Um eine Strategie für die Entnahme korrelierter Proben aufzustellen, sind Kenntnisse über mögliches Ausmaß und Wechselbeziehungen innerhalb des Untersuchungsmaterials erforderlich.

Die Wechselbeziehung zwischen den Proben aus einem Gesamtuntersuchungsmaterial wird hergestellt durch a) Diffusion oder Durchmischung, z.B. in Mischbehältern oder Flüssen und b) durch veränderte oder wechselnde Eigenschaften der Produzenten des Untersuchungsmaterials wie z.B. Reaktoren. Sie stellen Formeln auf für die Ermittlung der mittleren Zusammensetzung eines Untersuchungsmaterials, der Varianz für die Gesamtprobe und der Varianz für die Zusammensetzung des gesamten Untersuchungsmaterials. Des weiteren wird eine Formel aufgestellt für die Varianz der Reproduzierbarkeit der Gesamtprobe. Die Reproduzierbarkeit der Probe ist gut, wenn die Abweichungen der durch die Probe geschätzten Zusammensetzung zur realen Zusammensetzung gering sind. Wird das gesamte Material beprobt, ist die Abweichung gleich Null. Steht die Entwicklung eines Materials, d.h. der Prozess, in einer starken Wechselbeziehung, ist die Varianz der Wiederholbarkeit ebenfalls null. D.h., die Wiederholbarkeit ist vollkommen gegeben und die realen Werte stimmen mit den geschätzten überein. Die Formel für die Varianz der Reproduzierbarkeit der Gesamtprobe zeigt also, dass für stark korrelierte Untersuchungsmaterialien eine Probe reicht, um deren Zusammensetzung zu beschreiben.

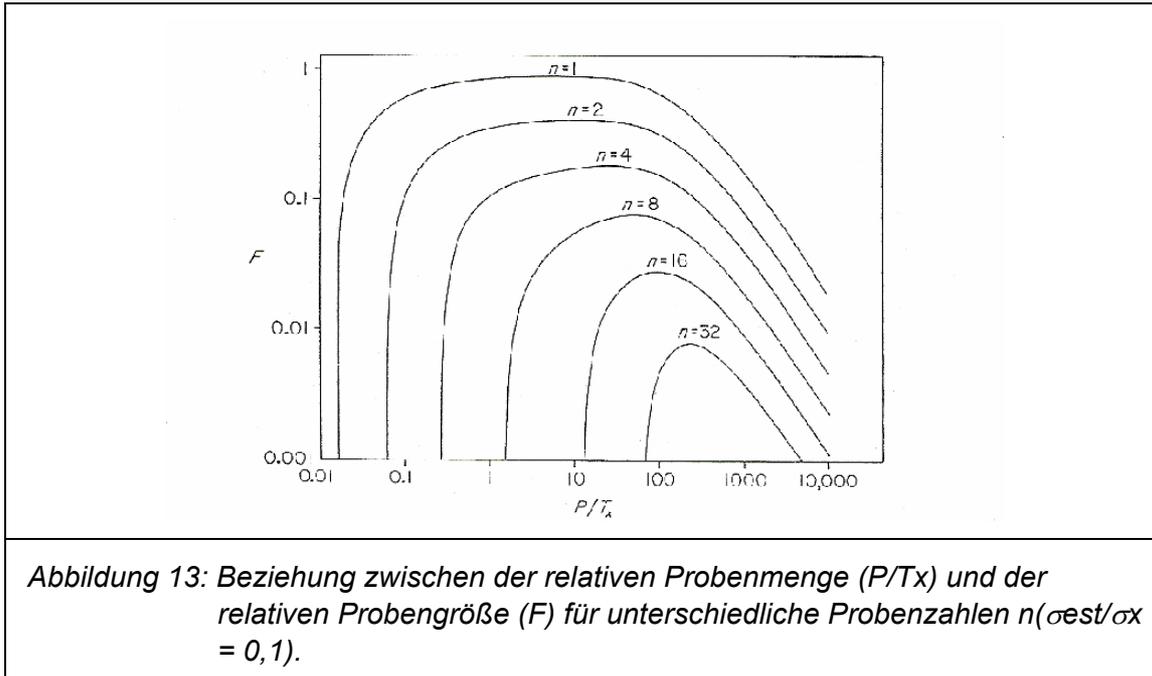


Abbildung 13: Beziehung zwischen der relativen Probenmenge (P/T_x) und der relativen Probengröße (F) für unterschiedliche Probenzahlen n ($\sigma_{est}/\sigma_x = 0,1$).

Die Formel wurde für spezielle Fälle rechnerisch sowie simulatorisch getestet, wobei gute Übereinstimmungen zwischen den theoretischen Rechenergebnissen und der Simulation gefunden werden konnten.

Bunge, R. (1996) stellt einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Größe der Schadstoffherde, der Anzahl der Probennahmestellen, der Trefferwahrscheinlichkeit und der Geometrie des gewählten Rasters her. Er stellt Dreieck, Quadrat- und Rechteckraster gegenüber und zeigt, dass Quadratraster für die meisten praktischen Belange optimal sind. Bunge, R. (1996) kommt zu dem Ergebnis, das bei kleineren Schadstoffherden und groben Rastern die Trefferwahrscheinlichkeit unabhängig von der Geometrie des Rasters ist.

Auf die Beziehung von Probennahmefehler und Probengröße gehen Lamé und Defize (1993) ein. Sie haben mit Hilfe der Theorie von Gy (1982) untersucht, inwiefern die Probengröße und die Heterogenität eines Untersuchungsmaterials die Varianz der Proben beeinflusst.

Als die zwei wichtigsten Ursachen der Probennahmeunsicherheit bei Feststoffen werden der Grundfehler und der zufällige Fehler angesehen.

Der Grundfehler entsteht durch die kleinräumliche Variabilität einzelner Komponenten als minimale Variation der Bodenproben.

Als zufälliger Fehler wird hier das Auftreten eines Analyten bezeichnet, der in bestimmten Teilen des Untersuchungsmaterials konzentriert ist. Die Untersuchungen werden anhand von Probennahmethorien, u.a. von Gy (1982) durchgeführt.

Auf den Einfluss der Probengröße und der Probenanzahl bei der Probennahme aus stark heterogenen Haufwerken gehen Endres-Beckhäuser und Breiter (2002) ein. Sie führten eine

rechnergestützte virtuelle Probenahme mit dem EDV-Programm SGSIM aus der GSLIB (Geostatistical Software Library and User's Guide, Oxford Press University) durch.

Die virtuelle Probennahme basiert dabei auf einer Monte-Carlo-Simulation, bei der Probengröße, Probenanzahl und Probennahmeraster vorgegeben werden können. Die simulierten Modelle hatten eine gleiche Verteilungsheterogenität und eine unterschiedliche räumliche Heterogenität.

Sie kommen anhand ihrer Untersuchungen zu dem Schluss, dass die Zunahme der Probengröße nicht zu einer wesentlichen Reduzierung des Probennahmefehlers führt. Die Anzahl der Einzelproben ist dagegen eine wichtige Einflussgröße bei der Probennahme.

Carlson et. al. (2000) haben gezeigt, dass durch ein mehrstufiges Vorgehen bei der Probennahme eine deutlich geringere Anzahl von Proben das gewünschte Ergebnis bringt. Die geostatistische Festlegung der Probennahmepunkte erfolgte unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Historischen Erkundung, so dass im Fallbeispiel nur 34 statt der sonst notwendigen 150 Proben entnommen werden mussten.

Schnabel et. al. (2004) zeigen, dass die Vorgehensweise für Unsicherheitsbetrachtungen von log-normal und räumlich verteilten Daten geeignet ist. Es wird hier allerdings die Varianz der Proben nicht ausreichend berücksichtigt und bei einer Verunreinigung durch mehrere, unterschiedliche Kontaminanten ist die Vorgehensweise von Schnabel et. al. (2004) nicht geeignet.

Müskens und Kateman (1977) formulieren aus ihren Betrachtungen die allgemeine Regel, dass es besser ist eine große Zahl kleiner Proben zu nehmen, statt eine kleine Zahl großer Proben, wenn die Größe der Gesamtmischprobe sinkt und die mögliche Variabilität der Probenzusammensetzung kleiner wird (Abbildung 13).

Nach den betrachteten Untersuchungen kann festgestellt werden, dass die Bestimmung der mindestens erforderlichen Probenmenge gleichermaßen von der Korngröße und der Varianz abhängig ist.

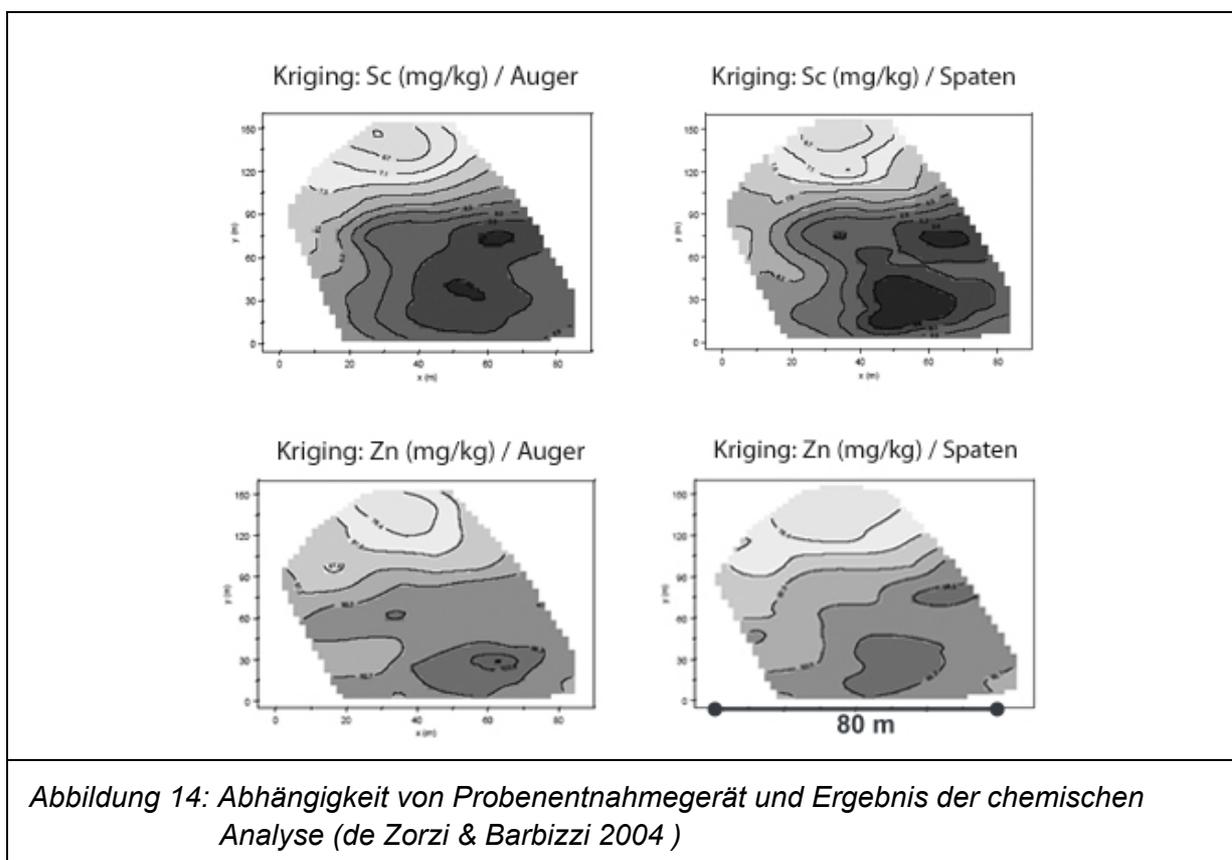
In der Literatur, die sich mit der Auswirkung der Probengröße auf den Probennahmefehler beschäftigt, fallen, wenn man sie auf die Probennahme von kontaminierten Böden bezieht, zwei grundsätzliche Unterschiede auf: Die Konzentrationen sind im Vergleich mit kontaminierten Böden sehr hoch und meistens waren die beprobten Partikel größer als Sand.

2.4.5 Entnahmegерäte

In direktem Zusammenhang mit der notwendigen Probemenge steht das Entnahmegерät. Einige Normen geben deshalb grundsätzliche Vorgaben für geeignete

Probennahmegerätschaften. Nach DIN 51 701, Teil 2 (1985) muss die Öffnung des Probennahmegerätes bei der Probennahme mindestens das 3-fache der maximalen Korngröße betragen. ISO 1988 (1975) und ISO 2309 (1980) verlangen hingegen, dass die Öffnung des Probennahmegerätes die 2,5-fache Größe der normalen Korngröße, mindestens aber 30 mm betragen soll.

Die Wahl eines geeigneten Probenentnahmegeräts, eindeutig definiert in der Probennahmestrategie, ist insofern unerlässlich, da ein unsachgemäßer Einsatz erheblichen Einfluss auf die Analytik und deren Ergebnisse nehmen kann (Abbildung 14).



2.5 Betrachtungen zur Gesamtunsicherheit der Probennahme

Die Einflussgrößen Probennahmestrategie, Probennehmer, Probenmenge und deren Wechselwirkungen bestimmen die Gesamtunsicherheit der Probennahme.

Ramsey und Argyraki (1997) stellen zwei grundsätzlich unterschiedliche Arten zur Abschätzung der Gesamtunsicherheit vor. Sie unterscheiden sich sowohl in der praktischen Handhabung als auch durch die anfallenden Kosten. Hierbei gehen sie vom Ansatz der „Bottom-Up“ bzw. „Top-Down“-Methode aus, s.a. Abschn. 2.3, wobei Sie den Probennahmefehler als Teil des analytischen Fehlers vorstellen.

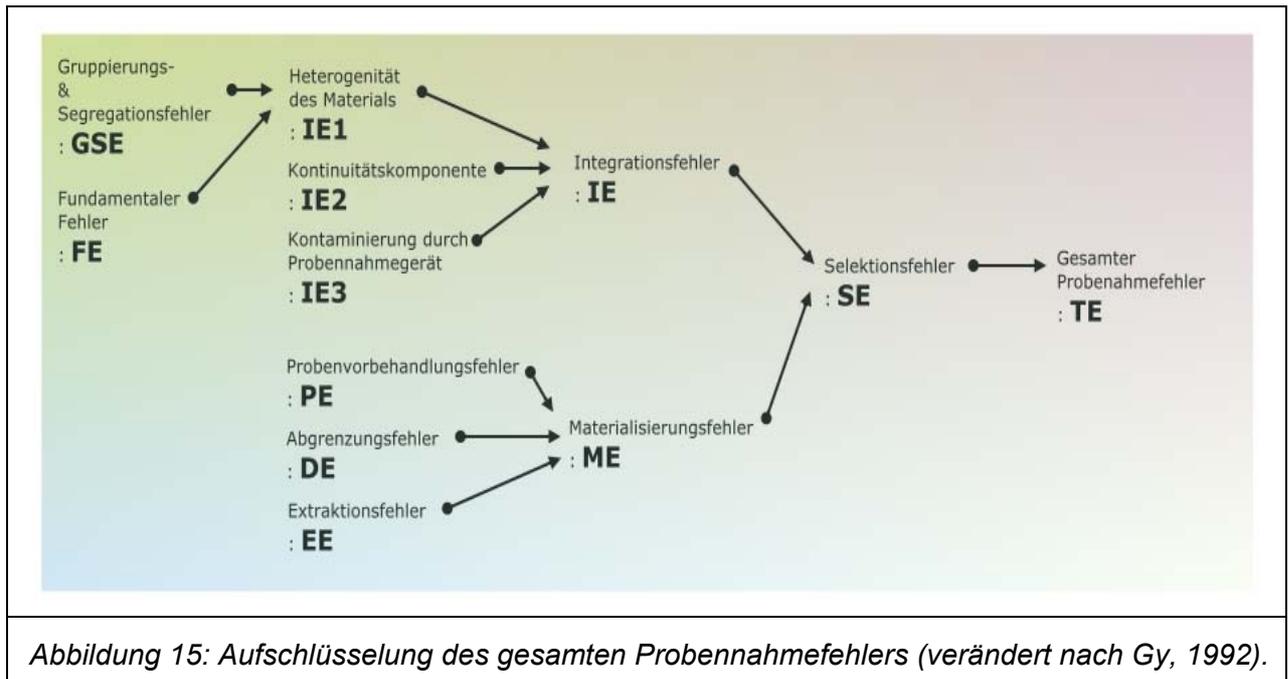


Abbildung 15: Aufschlüsselung des gesamten Probennahmefehlers (verändert nach Gy, 1992).

Das umfangreichste Modell zur Bestimmung des gesamten Probennahmefehlers stammt von Gy (1992). Er gliedert den gesamten Probennahmefehler in seine Komponenten auf und beschreibt deren Eigenschaften. Im Einzelnen definiert er einen Integrationsfehler, welcher sich aus der Heterogenität des Materials und einer Kontinuitätskomponente zusammensetzt und einen Materialisierungsfehler, welcher aus dem Abgrenzungsfehler, dem Extraktionsfehler und dem Probenvorbehandlungsfehler besteht (Abbildung 15).

Der Gesamte Probennahmefehler TE

Der Gesamte Probennahmefehler (TE) als Teil des Gesamtfehlers einer Untersuchung summiert sich aus dem Fehler der Probenahme und dem analytischen Fehler.

Eine Probenahme besteht i.d.R. aus einer Anzahl von Probenahmestufen, deren Zweck es ist die Probe zu gewinnen, wobei jede der einzelnen Maßnahmen zum Fehler der Probenahme beitragen kann. Die Fehler der Stufen summieren sich zum gesamten Probennahmefehler. Im Folgenden wird der Probennahmefehler in jede seiner Stufen aufgeschlüsselt.

(1) Selektionsfehler

Der Selektionsfehler SE ist der Fehler, der durch die selektive Auswahl der Einheiten für die Proben entsteht. Er bestimmt letzt endlich den Fehler der Probenahme (Abbildung 13). Der Fehler setzt sich zusammen aus dem Integrationsfehler (IE) und dem Materialisierungsfehler (ME). Der Integrationsfehler wird durch Eigenschaften des Materials hervorgerufen. Der Materialisierungsfehler beschreibt den Fehler, der bei der Auswahl und Definition der Teile, die zu einer (Teil-)Probe gehören sollen, gemacht wird. Nicht selektive Handlungen gibt es lediglich

bei der Phase der Probenvorbereitung, wobei der Probenvorbereitungsfehler PE generiert wird.

(2) Integrationsfehler IE

Dieser Fehler entsteht durch die Heterogenität des untersuchten Materials und setzt sich aus drei Komponenten zusammen:

- (1) Heterogenität des Materials IE_1 , d.h. der diskreten Struktur bzw. den konkreten heterogenen Eigenschaften des Materials.
- (2) Kontinuitätskomponente IE_2 , d.h. der Prozess, der die Entwicklung des Materials hervorruft.
- (3) Kontaminierung durch Probennahmegerät, d.h. den Fluktuationen in der Qualität des Materials, die auch durch menschliche Handlungen hervorgerufen sein können.

Alle Komponenten des Integrationsfehlers werden mathematisch bzw. computersimulatorisch nach Gy (1992) berechnet.

(3) Heterogenität des Materials IE_1

Die diskrete, d.h. unzusammenhängende Struktur des Untersuchungsmaterials setzt sich aus zwei Arten der Heterogenität zusammen. Erstens kann das Material in seiner Zusammensetzung an sich heterogen sein. Diese Zusammensetzungsheterogenität generiert den fundamentalen Fehler FE. Zweitens kann sich ein Element eines Materials in bestimmten Teilen konzentrieren. Dies wird als Verteilungsheterogenität bezeichnet, welche den Segregationsfehler GSE generiert.

(4) Kontinuitätskomponente IE_2

Dieser Fehler entsteht durch lang andauernde, nicht-periodische Trends, die ein (fließendes) Material in seiner Qualität oder Quantität beeinflussen. Gy (1992) bezeichnet diese Komponente als jene Heterogenitätskomponente, die durch die kontinuierliche Natur des Prozesses hervorgerufen wird, der das Material gebildet hat. Überträgt man diese Definition auf den Boden als Untersuchungsmaterial, ist der Kontinuitätsfaktor in diesem Fall die Pedogenese. Im Vergleich zur Diskontinuität IE_1 ist die Größe von IE_2 unbedeutend. IE_2 wird ebenfalls unbedeutend, wenn man mehr als 30 Proben nimmt oder die Proben zufällig auswählt.

Die Kontinuitätskomponente wird durch periodische Fluktuationen in der Qualität oder auch der Quantität (z.B. Fließrate) eines Materials verursacht. Bodenkundlich gesehen können qualitative Fluktuationen auch veränderte Stoffgehalte durch Düngung sein. Quantitative Veränderungen können z.B. durch Feuchteinflüsse verursachte Dichteveränderungen sein.

(5) Kontaminierung durch Probennahmegerät IE3

Der Fehler IE3 kann vermieden werden, wenn die Probennahme zufällig erfolgt. Aber auch bei systematischer oder stratifizierter Probennahme kann der Fehler zumindest eingeschränkt werden. Die Varianz des Fehlers kann nicht einfach auf mathematischem Weg erklärt werden. Es ist nur möglich den maximalen Wert zu berechnen. Dies geht auf drei verschiedene Arten:

- Bei systematischer Probennahme ist $s^2 \max (IE3) = v_3$ (v_3 ist die periodische Kontinuitätskomponente)

Systematisch ist eine Probennahme, bei der die Entnahme der ersten Teilprobe in der ersten Schicht mit einer zufälligen Positionierung und konstantem Intervall zwischen den folgenden Teilproben erfolgt. Die Probennahme wird dann als geschichtet (stratifiziert) und mit konstanter Schichtlänge bezeichnet.

- Bei stratifizierter Probennahme ist $s^2 \max (IE3) = v_3 T_{st} / TL = v_3 / Q$. T ist ein Zeitintervall, st die Bezeichnung für stratifizierte Probennahme, L ist das Untersuchungsmaterial und Q die Anzahl der Teilproben in einer Probe.

Stratifizierte Probennahme ist geschichtet mit konstanter Schichtlänge und zufälliger Positionierung einer Teilprobe in jeder Schicht.

- Bei zufälliger Probennahme ist $s^2 \max (IE3) = v_3 / Q$ ra, wobei ra für zufällig steht

Bei der zufälligen Probennahme ist die Auswahl der n Teilproben im Untersuchungsmaterial vollständig zufällig.

Die einzige Möglichkeit die Varianz aufzuheben oder zu minimieren ist es, unendlich viele Proben zu nehmen bzw. das ganze Material zu beproben. Auch bei homogenem Material ist die Varianz gleich Null.

(6) Materialisierungsfehler ME

Der Materialisierungsfehler setzt sich, wie bereits erwähnt, aus dem Abgrenzungsfehler DE, dem Extraktionsfehler EE und dem Probenvorbehandlungsfehler PE zusammen. Die Komponenten des Materialisierungsfehlers lassen sich im Gegensatz zu den Komponenten des Integrationsfehlers nicht einfach mathematisch berechnen. Die Komponenten haben aber eins gemeinsam: Sind die Bedingungen einer korrekten Probennahme strikt erfüllt, ist der Materialisierungsfehler null, d.h. strukturell aufgehoben. Der gesamte Probennahmefehler wird dann auf sein Minimum, den Integrationsfehler, reduziert.

(7) Abgrenzungsfehler DE

Bei einer korrekten Teilprobenabgrenzung muss die Teilprobe mit dem Teilprobenmodell übereinstimmen. Für die Bedingungen und die Entstehung unterscheidet Gy (1992) 3-, 2-, 1-

und 0-dimensionale Objekte. Dreidimensionale Objekte sind solche, die sich nicht in ihren Dimensionen reduzieren lassen. Hierunter fallen z.B. mineralische Depositionen oder Böden, auf die sich die folgende Ausführungen beschränken werden. Materialien mineralischen Ursprungs haben je nach ihrem Feuchtegehalt unterschiedliche Auswirkungen auf die Probennahme. Daher werden hier aufgrund der spezifischen physikalischen Eigenschaften, z.B. Oberflächenkräften, flüssig-feste und feste bzw. kompakte Systeme unterschieden.

Häufig werden bei der Probenabgrenzung systematische Fehler begangen.

Der Teilprobenabgrenzungsfehler wird also hervorgerufen, sobald die Ausdehnung bzw. Menge der Teilprobe nicht mehr mit der idealen Menge der Teilprobe übereinstimmt, die durch das theoretische Modell entwickelt wurde. Werden die Bedingungen der korrekten Abgrenzung nicht eingehalten, muss mit folgenden Konsequenzen gerechnet werden:

- Der erwartete Wert m (DE) ist ungleich null und nicht unbedeutend.
- Die Varianz s^2 (DE) ist ungleich null und kann Werte annehmen, die signifikant höher sind als der gesamte Integrationsfehler s^2 IE.

Die Möglichkeiten der Aufhebung des Abgrenzungsfehlers bestehen in der korrekten Abgrenzung. Beim Boden liegt dies vor allem in der Intaktheit der Probe im Probennahmegerät, da diese in direktem Kontakt mit dem Probenmaterial sind.

(8) Extraktionsfehler EE

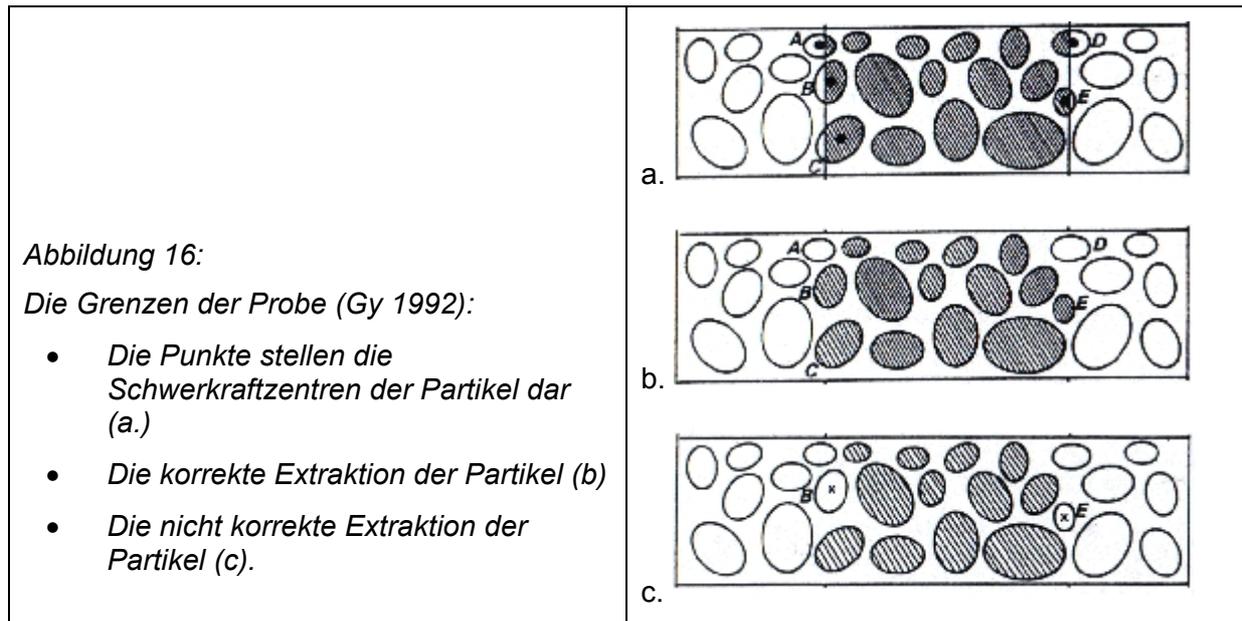
Die Bedingungen der korrekten Teilprobenextraktion und die Generierung des Extraktionsfehlers sind nachfolgend dargestellt:

Alle Teile, deren Schwerpunktzentrum innerhalb der abgegrenzten Probe liegt, müssen mit in die Probe gelangen (Abbildung 16).

Gefahren bei der Beprobung fester Materialien entstehen je nach Feuchtezustand.

Die Regeln einer korrekten Extraktion sind:

- 1) Die Größe bzw. Öffnung des Probennahmegerätes sollte mind. drei Mal größer sein als das größte Korn des Materials.
- 2) Es dürfen keine Partikel verloren gehen, die innerhalb der abgegrenzten Probe liegen.
- 3) Von außen dürfen kein Staub und keine Wassertropfen auf die Probe gelangen.



Der Teilprobenextraktionsfehler tritt auf, wenn eine selektive Interaktion zwischen den Probennahmegeräten und dem beprobten Material auftritt, z.B. Anhaften von Material an Probennahmegerät.

Werden die Proben nicht korrekt extrahiert, ist

- der erwartete Wert des Fehlers ungleich null und nicht unbedeutend. Gy (1992) hat in Versuchen (systematische) Extraktionsfehler von mehr als 20% beobachtet.
- die Varianz ungleich Null und kann höhere Werte als der Integrationsfehler IE annehmen.

Der Fehler soll präventiv verhindert werden, indem die Probennahme bzw. die Extraktion korrekt ausgeführt wird. Die Bedingungen der Probennahme (Geräte, Größe der Geräte, Probennahmemuster) müssen vor der Probennahme festgelegt sein. Sind alle Bedingungen der korrekten Probennahme erfüllt, ist der Fehler aufgehoben.

(9) Teilproben- und Probenvorbehandlungsfehler PE

Ein Probenvorbehandlungsfehler kann während des Probenzuschneidens, während des Probentransfers oder der Verarbeitung passieren. Wie bei der Extraktion ist bei der Probenvorbehandlung die Vollständigkeit der Probe zu berücksichtigen.

Die Komponenten des Vorbehandlungsfehlers sind:

- Die Probenkontaminierung durch fremde Materialien, durch den Probenzuschneider, das Probenaufbewahrungsgefäß oder allgemein den Probennahmekreislauf.
- Der Verlust von Probenmaterial. Sobald ein Partikel in den Probenzuschneider gerät, ist es Teil der Probe und darf nicht verloren gehen.

- Die Veränderung der Probe in ihrer chemischen Zusammensetzung. Dies geschieht meist zwischen Probe und eintretender Luft, z.B. durch O₂ oder CO₂-Aufnahme von sensitiven Materialien.
- Die Veränderung der physikalischen Zusammensetzung. Typische Fehler sind Feuchteverlust oder –aufnahme und das Brechen von groben Feststoffen.
- Unbeabsichtigte Bearbeitungsfehler. Sie resultieren oft aus einer mangelnden Qualifikation der Bearbeiter. Es werden Beschriftungsfehler gemacht, Fraktionen die zu unterschiedlichen Proben gehören vermischt, oder schmutzige und kontaminierte Geräte benutzt.

(10) Gruppierungs- und Segregationsfehler GSE

Der Gruppierungs- und Segregationsfehler (GSE) ist jene Komponente des gesamten Probennahmefehlers, die entsteht, wenn die Auswahl der Partikel nicht auf der gleichen Wahrscheinlichkeit beruht. Hierbei müssten die Partikel nacheinander und unabhängig voneinander genommen werden. Das ist jedoch selten möglich und außerdem kostenaufwändig. Darüber hinaus sind die Partikel nicht unabhängig voneinander. Sie stehen in ihrer Dichte, Form und Größe miteinander in Beziehung. Für praktische Zwecke wird der Wert des GSE gleich null angenommen.

Der Gruppierungs- und Segregationsfehler kann durch Mischen, Umrühren o. Ä. reduziert werden. Die Kontinuitätskomponente kann nach Gy (1992) vernachlässigt werden, wenn mehr als 30 Proben genommen werden oder die Proben zufällig ausgewählt werden.

(11) Fundamentaler Fehler (FE)

Der fundamentale Fehler entsteht durch die heterogenen Eigenschaften eines Materials. Vollkommene Homogenität eines Materials ist nie gegeben. Um den Fehler, der bei der Probennahme heterogener Materialien entsteht, aufzuheben, müsste das gesamte Untersuchungsmaterial beprobt werden. Da dies i.d.R. die zumutbaren Kosten einer Probennahme übersteigt, ist der systematische fundamentale Fehler nie null. Der Fehler ist jedoch so klein ($<10^{-6}$), dass er unbedeutend im Vergleich zum gesamten Probennahmefehler ist.

Gy (1992) setzt zur Minimierung des fundamentalen Fehlers voraus, dass die Masse des Untersuchungsmaterials bekannt ist. Bei der Minimierung des fundamentalen Fehlers können zwei Faktoren beeinflusst werden: die Probenmasse und die Partikelgröße. Als Regel gilt: Je größer die Probe und je kleiner die Partikel, desto kleiner ist der fundamentale Fehler.

Der fundamentale Fehler (FE) kann minimiert werden, indem die Probenmasse erhöht wird oder wenn die Partikelgröße minimiert wird, z.B. durch mahlen oder zerbrechen. Eine solche

Homogenisierung ist zwar bei Erzen o.ä. machbar, allerdings z.B. bei Böden und einer analytischen Aufgabenstellung, wie beispielsweise der Bestimmung leichtflüchtiger Substanzen, ist sie nur eingeschränkt durchführbar.

2.6 Vergleich europäischer Strategien/Vorgehensweisen

Zur Minimierung des Probennahmefehlers ist eine einheitliche Vorgehensweise ein wichtiger Beitrag. Es wird daher ein Vergleich europäischer Strategien/Vorgehensweisen vorgestellt.

Zur Ermittlung von Bodenkontaminationen stützen sich die EU-Mitgliedsstaaten auf verschiedene Strategien und Vorschriften für die Probennahme, was Terytze (2002) belegt.

2.6.1 EU-Projekt "Comparative Evaluation of European Methods"

Das Projekt „*Comparative Evaluation of European Methods for Sampling and Sample Preparation of Soils (CEEM Soil)*“ ist eine EU-weite Untersuchung zur Vergleichbarkeit der Probennahmestrategien und Richtlinien, die zur Ermittlung von Schadstoffkontaminationen in Böden angewendet werden. Das Projekt diente der Definition einheitlicher Bodenqualitätsstandards unter der Berücksichtigung der Probennahme und Probenaufbereitung fördern. Dies sollte in den Bereichen von Kontaminationsuntersuchungen, Boden-Monitoring und UVP erreicht werden. Darüber hinaus sollten Kriterien für die Akkreditierung von Labors entwickelt werden.

Für die Datenbasis der Referenzprobennahme wurden nach sechs verschiedenen Strategien Proben entnommen:

Tabelle 14: Entnommene Probentypen beim CEEM-Ringversuch

Probetyp	Probenzahl
1. Rasternetz-Mischproben	73
0-20 cm Bodentiefe	61
0-10 cm Bodentiefe	61
2. Rasternetz-Einzelproben	75
3. Bodenprofil-Proben	18
4. Hypothesen- und horizontbezogene Proben	34
5. Bohrkerne im 5 cm Tiefenintervall	40
Summe:	301

Die Schwankungsbreite der Teilnehmerergebnisse gestaltete sich aufgrund unterschiedlicher klimatischer Bedingungen und Auswahl der Entnahmelokalität während der Probennahme weitgehend uneinheitlich.

In einer zusammenfassenden Übersicht stellen Wagner G., Theocharopoulos S., Lischer P. et al. (2000) die Ergebnisse eines EU-Projektes „*Europäischer Methodenvergleich Bodenprobennahme*“ vor.

Wagner (2001) stellt fest, dass bei einer horizontübergreifenden Beprobung in Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften stark verfälschte Ergebnisse auftreten können. Er kommt daher zu dem Schluss, dass Einzelproben höhere Abweichungen als Mischproben aufweisen können.

Im Rahmen des CEEM-Projektes gehen Wagner, G., Desaulles, A., Muntau, H. et al. (2001) auf die Vergleichbarkeit von Bodenkontaminationsuntersuchungen auf europäischer Ebene ein. Die Ergebnisse des Projektes sollten dazu verwendet werden, Schritte in Richtung einer besseren Vergleichbarkeit und einer besseren Qualitätskontrolle und Qualitätssicherheit abzuleiten. Folgende Herangehensweisen werden dabei von Wagner (2001) empfohlen:

Die Harmonisierung der Probennahmerichtlinien

Um die Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu verbessern und die Unsicherheit der Probennahme zu reduzieren, ist nach Wagner et al. (2001) die Harmonisierung einiger Verfahrensschritte notwendig.

- a) Probennahmetyp: Die Probennahme sollte flächenbezogen, mit Auslassen von Übergangszonen, oder, bei bekannter bzw. heterogener Kontaminationsstruktur, punktbezogen erfolgen.
- b) Flächenunterteilung: Kleine Untereinheiten oder kurze Probennahmedistanzen sind vorzuziehen. Die Berücksichtigung pedologischer Kriterien kann Abweichungen zwischen den Ergebnissen weiter reduzieren.
- c) Einzel- vs. Mischproben: Bei großer kleinräumlicher Variabilität eines Kontaminanten sollte eine Mischprobe genommen werden, die sich aus Proben eines kleinen Geländeausschnittes zusammensetzt.
- d) Probennahmetiefe: Höchste Übereinstimmungen konnten beim CEEM-Projekt für profilbezogene Probennahmen erreicht werden. Dies gilt nur für natürliche, ungestörte Profile.
- e) Umgang mit Humusschichten: Da viele Schadstoffe in Humusbestandteilen eingelagert und fixiert werden, erhöht eine getrennte Behandlung der Humusaufgabe vom mineralischen Oberboden die Übereinstimmungen der Ergebnisse.

- f) Unterbodenbeprobung: Erfährt man die Hintergrundwerte des Unterbodens, kann eine Kontaminationshypothese daran überprüft werden.

Das Aufstellen von spezifizierten Standardverfahren.

- a) Die bestehenden Richtlinien DIN ISO 10381, Teile 1 bis 5 geben detaillierte Beschreibungen für die Bodenprobennahme, sind jedoch für vielfältige Aufgaben konzipiert und können daher nicht alle wichtigen Parameter berücksichtigen. Eine weitere Harmonisierung und Spezifizierung nationaler und/oder europäischer Richtlinien in Form von Standardverfahren („Standard Operating Procedures - SOP“) sollen von den Richtlinien zur Guten Laborpraxis der OECD abgeleitet werden. U.a. wird eine Referenzprobennametiefe zur Aufnahme in die Richtlinien diskutiert. Die Referenztiefe sollte in Verbindung stehen mit der Landnutzung und der lokal typischen Oberbodenmächtigkeit bzw. Hauptwurzelzone.
- b) Die Ausformulierung von Probennahmestrategieplänen.
- c) Der Strategieplan hat vor allem den Zweck, dass Probennehmer vor Ort keine subjektiven ad hoc Entscheidungen treffen. Die Pläne sollten die Beschreibung und Ziele der Aufgabe berücksichtigen, sowie u.a. eine Kontaminationshypothese, Ergebnisse vorhergehender Studien des zu untersuchenden Feldes, Zeit, Tiefe und Muster der Probennahme enthalten. Der Strategieplan ist eine Grundanforderung an die Probennahme für Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle.
- d) Die Definition der Qualifikation und Erfahrung des Probennahmepersonals.
- e) Bei der Probennahme im Feld gibt es oft Schwierigkeiten bei der Auswahl und dem Auffinden der Probennahmepunkte. Veränderungen der im Vorfeld festgelegten Probennahmepunkte dürfen nur von entsprechend qualifiziertem Personal vorgenommen werden. Generell sollen die Probennahmepunkte jedoch vorab – auch vor Ort – möglichst objektiv ausgewählt werden. Hierbei soll z.B. die Vegetationsbedeckung unberücksichtigt bleiben. Jede Veränderung muss in einem Probennahmeprotokoll notiert werden.
- f) Das Führen von Probennahmeprotokollen.
- g) Sie enthalten eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise bei der Probennahme und der Proben, sowie Vorkommnisse und Bedingungen bei der Probennahme, die einen möglichen Einfluss auf die Qualität oder Aussagekraft der Ergebnisse haben können.
- h) Aufnehmen der Probennahme und Probenvorbehandlung in das akkreditierte System.

- i) Alle Teilnehmer des CEEM-Projektes sahen die Notwendigkeit eines Akkreditierungssystems für Institute, die Bodenprobennahmen durchführen, sowie die Zertifizierung von Methoden der Bodenprobennahme. Anforderungen an die Akkreditierung sollen nach G. Wagner das Verwenden der harmonisierten Richtlinien und Standardverfahren (ISO- oder EN-Standards) sein.

In dieser Untersuchung sehen Wagner et. al. (2001) den Beweis dafür, dass die europäischen Richtlinien zur Probennahme und Probenbehandlung bei Bodenkontaminationsuntersuchungen vereinheitlicht werden müssen. Um vergleichbare Bodenqualitätsstandards und Qualitätskontrollen zu erreichen, muss der Einfluss der Probennahme auf die Untersuchungsergebnisse berücksichtigt werden.

Tabelle 15: Teilnehmer am Probennahme-Ringversuch und relative Beprobungsdichte (Wagner et. al. 2001)

Teilnr. Nr.	Teilnehmerland, Institution	Anzahl Einzelproben	Anzahl Mischproben
1	Finland , Finn. Forest Research Institute	60	15
2	Denmark , University Copenhagen	13	13
3	Great Britain , Macauley Inst. Soil Res.	177	15
4	The Netherlands , AB-DLO, Haren	218	16
5	Belgium , Universiteit Gent	33	12
6	Luxembourg , ITU-LUX/Luxcontrol S.A.	36	11
7	Germany , LUFA Münster	64	14
8	France , INRA Orleans & Arras	45	15
9	Spain (Catalunya) , Universitat Barcelona	60	15
10	Spain , Estacion Exp. del Zaidin	82	14
11	Portugal , Universidade Nova de Lisboa	81	15
12	Switzerland , FAL/AfUE Basel	64	4
13	Austria , BA f. Agrarbiologie, Linz	221	15
14	Italy , Universität Bari, Inst. f. Agrarchemie	65	11
15	Greece , NAGREF, Athens Soil Science Inst.	45	15
SUMME		1454	200

Als sehr aufschlussreich erwies sich eine von Wagner et al. (2001) vorgelegte Zusammenstellung einer Liste von Teilnehmern aus Europa sowie deren Anzahl von Einzel- und Mischproben innerhalb eines Probennahme-Ringversuches (Tabelle 15). Die Spannweite

der Einzelproben lag zwischen 13 - 221 bzw. für die Mischproben zwischen 4 - 16. Diese hohen Abweichungen untereinander erlauben keine eindeutige wirtschaftliche bzw. wissenschaftliche Aussage.

2.6.2 IUPAC-Projekt "Assessment of uncertainty associated with soil sampling in agricultural, semi-natural, urban and contaminated environments"

Das Projekt SOILSAMP soll den Beitrag der Probennahme zur Gesamtunsicherheit der Messergebnisse erfassen und will außerdem die Rolle einzelner Faktoren dabei differenzieren. Das Ziel war die Entwicklung von Probennahmeprotokollen für unterschiedliche Medien, die Bewertung von Unsicherheiten die mit den unterschiedlichen Probennahmemethoden zusammenhängen und die Ausweisung eines Referenzprobennahmestandortes über die Verteilung der Spurenelemente. Das Projekt wurde von der Nationalen Umweltschutzbehörde Italien für neun internationale Teilnehmer ausgerichtet. Die Vorgehensweise von SOILSAMP orientiert sich an dem „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)“. Ein weiteres Ziel des Projektes war es, Anforderungen an einen Referenzprobennahmeort aufzustellen. De Zorzi, Belli, Barbizzi (2002) beschreiben die methodische Herangehensweise des Projektes SOILSAMP. Als ersten Schritt des Projekts sollen die wichtigsten Ursachen der Probennahmeunsicherheit identifiziert werden. Dazu wird ein Ursache-Wirkungs-Diagramm aufgestellt, welches alle Komponenten der Probennahme enthält (Abbildung 17).

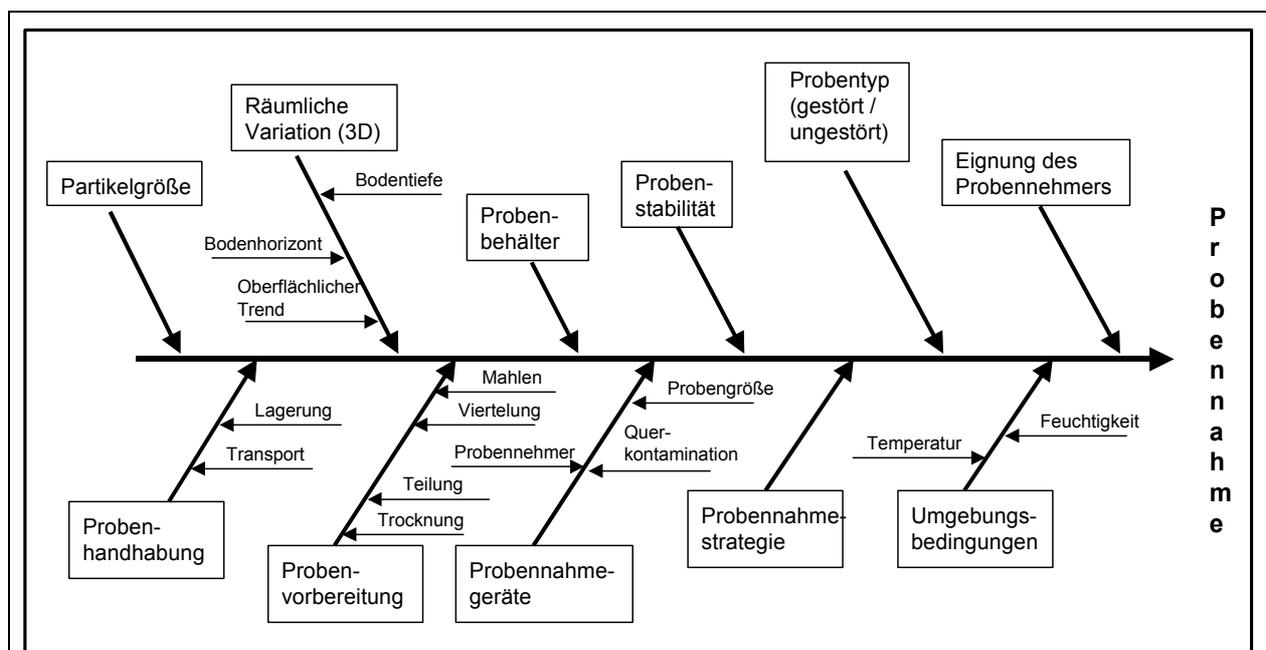


Abbildung 17: Ursache-Wirkungs-Diagramm für die Probennahme nach de Zorzi et. al. (2002)

Hieraus können die Faktoren der Unsicherheit und ihre Beziehungen untereinander abgelesen werden. Die Anwendung dieses Diagramms ist auf den jeweiligen Fall anzupassen. Zum Beispiel ist bei der Identifikation von „Hot Spots“ die Probennahmestrategie viel entscheidender als bei der Feststellung der durchschnittlichen Kontamination eines Feldes. Bestimmte Teile können demnach bei der Ermittlung der Unsicherheitsquellen aus der Betrachtung ausgeklammert werden.

Soll ein Ort als Referenzprobennahmeort dienen, muss er genau auf die klein- und großräumliche Variabilität der Gehalte an (Spuren-) Elementen untersucht werden.

Des Weiteren sollte der Probennahmeort eine repräsentative Größe haben, einfach zugänglich und heterogen sein, sowie einen geeigneten Spurenelementgradienten aufweisen. Erfüllt das Untersuchungsfeld wie im Falle von SOILSAMP nicht die erforderliche Heterogenität, kann sie herbeigeführt werden, z.B. durch eine Düngerapplikation in definierten Teilbereichen.

2.7 Zusammenfassung

Eine kontaminierte Teilfläche exakt zu lokalisieren zeichnet die Leistungsfähigkeit einer Probennahmевorschrift aus.

Hierzu liefern die vorhandenen Anforderungen zur Probennahmestrategie nur sehr allgemein gehaltene bzw. unvollständige Vorgehensweisen.

Im Wesentlichen zeigen die betrachteten Untersuchungen, dass die Festlegung der Vorgehensweise und somit auch die Anordnung der Probennahmepunkte von der Varianz der zu untersuchenden Schadstoffe abhängt.

Der Einsatz von Computersimulationen oder gestaffelte Probennahmen können zu guten Ergebnissen bei relativ geringen Kosten führen. Wenn die Probennahme anhand konkreter Vorschriften durchgeführt wird ist die Reproduzierbarkeit auch unter verschiedenen Probennehmern gut, wobei die Anzahl der untersuchten Probennehmer relativ gering sein kann.

Für die Erfassung aller notwendigen Daten und die Festlegung einer angemessenen Vorgehensweise werden in den betrachteten Normen und Regelwerken teilweise umfangreiche Vorgaben gemacht und Hinweise gegeben. Die Vorgehensweise umfasst immer einen Probennahmeplan, welcher die festgelegten Probennahmepunkte enthält.

Die Sicherheit einer repräsentativen Probe wächst mit zunehmender Probenmenge oder abnehmender Varianz des Probengutes. Zur Bestimmung der erforderlichen Probenmenge sind daher im Vorfeld einer Probennahme Kenntnisse über die Zusammensetzung des zu untersuchenden Materials und der vorgesehene Untersuchungsumfang zu berücksichtigen.

Die in den vorhandenen Normen und Regelwerken enthaltenen Empfehlungen und Vorgaben zur Bestimmung der jeweils notwendigen Mindestprobenmenge basieren stets auf der Abhängigkeit des Probennahmefehlers von der jeweiligen Korngröße. Die Probenmenge wird je nach Aufgabenstellung über Größen wie Gewicht oder Körnung bestimmt. Die Abhängigkeit des Probennahmefehlers von der Heterogenität wird in keinem der betrachteten Regelwerke zur Bestimmung der Probenmenge berücksichtigt.

Nach den Untersuchungen von Gy (1992) können zwei grundsätzliche Aussagen festgehalten werden:

- „Je größer die Probenmasse, desto kleiner der fundamentale Fehler“ und
- „Je größer die Homogenität, desto kleiner der Gruppierungs- und Segregationsfehler“.

Zusammenfassend kann aus den Untersuchungen von Gy (1992) angenommen werden, dass bei einer korrekten Ausführung der Probennahme der Materialisierungsfehler ME vernachlässigbar klein ist.

Der Integrationsfehler IE wird maßgeblich von der Heterogenität des Materials beeinflusst, welche wiederum als Verteilungs- (GSE) und Zusammensetzungsheterogenität (FE) betrachtet wird.

Die innerhalb der EU vorgenommenen Versuche zur Vereinheitlichung der verschiedenen Vorgehensweisen und Vorschriften z.B. betreffs Probennahme, lassen sich in zwei ausführlich dokumentierten Versuchsreihen einsehen: CEEM und SOILSAMP. Beide Projekte bieten Ansätze zur Vergleichbarkeit und einer ersten Qualitätskontrolle, bedürfen allerdings noch erheblicher Verbesserungen respektive Vereinheitlichung der Vorgehensweisen und Kontrolle.