

# Anhang

## A.1 Bodenluft

Tabelle 24: Standardausrüstung für die Entnahme von Bodenluftproben zur Bestimmung von VOCs nach E DIN ISO 10381-7 (2004).

| Ausrüstung und Zweck   | Anforderungen, Anwendungsbeschränkungen  |
|--|--|
| Elektrische Hämmer für das Einrammen von Bodenluftsonden und das Anlegen von Bohrlöchern mit Rammkernsonden<br>Generator für den Betrieb elektrisch angetriebener Geräte | Mögliche Kontamination aufgrund von Abgasen, Benzin und Öl aus benzingetriebenen Motoren muss vermieden werden.<br>Aufstellen des Generators in ausreichendem Abstand und in der geeigneten Windrichtung   |
| Hebevorrichtung (hydraulisch oder mechanisch)  |  |
| Elektrohammer oder Kernbohrvorrichtung für das Bohren durch versiegelte oder verfestigte Oberflächen   |  |
| Bodenluftsonden  | Stabil, temperaturresistent, inert (nicht rostender Stahl), leicht zu bedienen, gasdicht verlängerbar, leicht zu reinigen, bekanntes Totvolumen, definierter enger Öffnungsbereich, Probenahmekopf mit Septum, sofern erforderlich. Verbindung zwischen Gashahn und Sondenkopf, um, sofern erforderlich, direkte Messungen mit einem Gaschromatographen durchführen zu können  |
| Pumpe für das Ansaugen von Bodenluft   | Regelbar hinsichtlich des Volumenstromes, möglichst mit kontinuierlich einstellbarem gewünschtem Bodenluftvolumen (alternativ dazu ein Gasmessgerät). Bei Anwendung von direktanzeigenden Prüfröhrchen ist die für den Prüfröhrchentyp geeignete Balgenvakuumpumpe anzuwenden  |
| Manometer (sofern nicht in die Pumpe integriert)   | Für die Messung des sich während der Entnahme der Bodenluftprobe entwickelnden Unterdruckes  |
| Volumenstrommessgerät  | Z. B. Gasmessgerät zur Messung des Probenahmenvolumens<br>Schwebekörperdurchflussmessgerät zur Regelung des Volumenstromes   |
| Wasserabscheider, sofern erforderlich  | Z. B. Wulffsche Flasche  |
| Probenahmegeräte   | Z. B. Pasteur-Pipetten, Gasmäuse, Septumgläschen mit PTFE-beschichtetem Septum (Dampfraumgläser, Volumen 10 ml oder 20 ml; die Septen müssen nach dem Einführen sowie nach dem Herausziehen der Spritze selbstdichtend sein).<br>Probenahmegeräte und, sofern erforderlich, Verschlüsse sind vor dem Einsatz auszuheizen, um eine Verschleppung der Kontamination zu vermeiden. So genannte „Gasbeutel“ sind für die Analyse der VOCs nicht geeignet |
| Kartusche (Butan) mit Brenner  | Zum Verschmelzen der Enden der mit der Probe gefüllten Pasteur-Pipetten  |
| Verschlusszange für Septumgläschen   | Für das gasdichte Befestigen der Septen an den Ampullen mit Aluminiumdichtringen   |
| Adsorptionsröhrchen mit Schutzkappen Gefüllt mit Aktivkohle oder XAD-4.  | Gasdicht verschließbare Schutzkappen für den Transport und die Lagerung  |
| Dekontaminationsmittel oder -geräte  |  |
| Glasspritze  | Gasdicht   |
| Evakuierungsvorrichtung (Unterdruckpumpe oder Spritze mit großem Volumen)  |  |
| Verbindungsschläuche   | Möglichst aus inertem Material (nichtrostender Stahl)  |
| Zeitmessgerät, um den Beginn der Probenahme zu bestimmen oder die Dauer der Probenahme zu messen   |  |
| Barometer zur Beobachtung (durch mehrere Messungen) des Luftdruckes an der Messstelle  |  |
| Thermometer zur Messung der Außentemperatur und der Temperatur der Bodenluft   |  |
| Psychrometer zur Messung der relativen atmosphärischen Feuchte   |  |

## A.2 Geo(Statistik)

Eine herausragende Stellung bei der Bewertung von Unsicherheiten nimmt die geostatistische Herangehensweise ein. Um die mit der Probennahme verbundenen komplexen Abhängigkeiten und wechselseitigen Beziehungen statistisch beschreibbar zu machen bieten sich multivariate Analysemethoden an. Dadurch können die Einflüsse verschiedener Variablen erfasst und verglichen werden.

### A.2.1 ANOVA

Die Varianz kann sich einerseits auf die Heterogenität der Schadstoffverteilung und andererseits auf die Heterogenität der Untersuchungsfläche beziehen. Gy (1992) definiert deshalb zwei Arten von Heterogenität: Die konstitutionelle Heterogenität (constitution heterogeneity) und die Verteilungsheterogenität (determination heterogeneity).

Anhand einer Studie in London, bei der 16 Flächen (meist Gärten) auf Schwermetalle untersucht wurden, kommen Thompson und Maguire bereits 1993 zu dem Ergebnis, dass bei einer orientierenden Untersuchung, bei der ANOVA angewendet wird, eine unübliche Messung (Ausreißer) deutlich sicherer erkannt wird als bei der herkömmlichen Methode. Sie weisen in ihren Untersuchungen auf die Wichtigkeit eines guten Probennahmeprotokolls als Datengrundlage für die Anwendung von ANOVA hin.

Einen praxisbezogenen Ansatz beschreibt Thompson (1997). Aus den Analysen soll die Streuung mit den Techniken zur Analyse der Streuung bzw. Varianzanalyse (ANalysis Of VAriance = ANOVA) geschätzt werden, um die Unsicherheit der Probennahme und die der Analyse zu quantifizieren.

Angenommen, die Varianzen sind unabhängig voneinander, so ergibt sich für die Varianz von  $x$  ( $\text{var}(x)$ ):

$$v(x) = \sigma^2_{\text{Untersuchungsgebiet}} + \sigma^2_{\text{Probennahme}} + \sigma^2_{\text{Analytik}}$$

Gl. 8  $x$  = Wahrer Wert des Untersuchungsgebietes + Probennahmefehler + Analysenfehler  
 $\sigma^2_{\text{Untersuchungsgebiet}}$  = Varianz des wahren Wertes des Untersuchungsgebietes  
 $\sigma^2_{\text{Probennahme}}$  = Varianz des wahren Wertes der Probennahme  
 $\sigma^2_{\text{Analytik}}$  = Varianz des wahren Wertes der Analytik

Thompson (1997) kommt zu dem Ergebnis, dass die Varianzanalyse dann ein verlässliches Ergebnis liefern kann, wenn:

- (1) Mehr als zehn Proben analysiert werden und wenn die analytische Unsicherheit mindestens dreimal so klein ist wie die Unsicherheit der Probennahme.
- (2) Von verschiedenen Probennahmepunkten mit vergleichbarer Bodenbeschaffenheit doppelte Proben gezogen werden und jede Probe zweimal analysiert wird. Das Ergebnis ist ein Mittelwert aus allen Proben. Diese Methode liefert einen besseren Schätzwert für die Unsicherheit als das unter Abschn. 1. beschriebene Verfahren, da es nicht auf einer einzigen Probe beruht, die atypisch für eine Fläche sein könnte (zufälliger Fehler). Damit das Ergebnis eines solchen Experiments brauchbar ist, dürfen die Proben nur nach einer Probennahmenvorschrift, unabhängig voneinander und zufällig genommen werden. Die Untersuchung der Proben sollte ebenfalls in zufälliger Reihenfolge und unter Wiederholbedingungen erfolgen.

#### A.2.2 Variogramm

Ein Variogramm beschreibt die Abweichungen von Stoffgehalten mit zunehmendem Abstand von einem jeweiligen Probennahmepunkt. Die Gehalte eines Stoffes werden punktuell durch ein bestimmtes Probennahmeschema bestimmt. Die Gehalte zwischen den Punkten sind unbekannt, können aber mithilfe eines Variogramms geschätzt werden. Der Fehler, der bei dieser Schätzung gemacht wird, ist die Varianz der Ausgangs- bzw. Originaldaten (de Zorzi et. al. 2003). Sie beschreiben wie die Originaldatenvarianz von Variogrammen unter Berücksichtigung regionaler Gegebenheiten minimiert werden kann.

#### A.2.3 Gruppierungs- und Segregationsfehler GSE

Die Varianz  $s^2$  (GSE) berechnet sich wie folgt (Gl. 9):

$$s^2(GSE) = YZs^2(FE) \quad \text{Gl. 9} \quad \left| \begin{array}{l} Y = \text{Relative Varianz des} \\ \text{Probennahmefehlers (dimensionslos)} \\ Z = \text{Segregationsfaktor (dimensionslos)} \end{array} \right.$$

Die Größe von Y hängt von der mittleren Anzahl der Partikel in einer Teilprobe ab. Z kann Werte zwischen 1 und 0 annehmen. Bei einem Wert von 1 wäre das Material komplett heterogen, bei Null wäre das Material homogen. Da die Partikel nicht unabhängig voneinander sind, ist die Aufhebung der Varianz nicht möglich. Die Varianz kann jedoch minimiert werden, indem die Größe der Teilproben verringert wird. Dies reduziert den Gruppierungsfaktor. Der Segregationsfaktor kann durch Mischen, Umrühren o. Ä. reduziert

werden. Praktisch konnte  $s^2$  (GSE) bis jetzt nicht gemessen werden.

Zur Berechnung der Varianz des Probengehaltes hat Gy (1992) eine Formel aufgestellt, die auch als Grundformel für die Varianz der Unsicherheit bei der Probennahme gilt, Gl. 10:

$$\sigma_j^2 = \left( \frac{M_0 - m_p}{m_p} \right) \sum_{i=1}^N (g_{ij} - g_i)^2 \pi_i^2 \quad \text{Gl. 10}$$

Um die Heterogenität des Stoffbestandes zu berücksichtigen, hat Rasemann (2002) einige Modifizierungen an der Formel vorgenommen, die sich zunächst auf die Klasseneinteilungen der Körner<sup>1</sup> in Größe, Gehalt und Dichte stützen. Weiterhin entwickelt er Faktoren, welche die mineralogische Zusammensetzung (g/cm<sup>3</sup>), die Abweichungen der Kornklassengehalte vom Gesamtgehalt, die Kornform (reales Kornvolumen/Volumen des idealen Würfels) und die maximale Korngröße bei einer Siebdurchgangskurve von 95% berücksichtigen. Alle Faktoren zusammen werden auch als Probennahmefaktor bezeichnet.

Für heterogene Feststoffe, wie z.B. Abfall- oder Recyclingprodukte, ist dieses Modell jedoch nicht anwendbar. Abfälle sind selten rieselfähig. Sie sind aus vielen Stoffkomponenten zusammengesetzt und können verklebt sein, wodurch ihre Geometrie nicht vorherzubestimmen ist.

#### A.2.4 Heterogenitätskonstante

Die Heterogenitätskonstante HIL ist nach Gy (1992) eine Eigenschaft der Anzahl der elementaren Partikel, die der Probennahme unterliegen. Es werden zwei Fälle unterschieden:

- a) Die elementaren Partikel (Ionen, Moleküle) können nicht verändert werden, z.B. bei Flüssigkeiten.
- b) Die elementaren Partikel können verändert werden. Dies ist z.B. bei festen Materialien der Fall. Es ist üblich Feststoffe mineralischen Ursprungs zu zermahlen, so wird die Korngröße reduziert. Bei sinkender Partikelgröße nimmt der Freisetzungsfaktor zu. Der Freisetzungsfaktor beschreibt die Heterogenität eines Korns, die durch unterschiedliche Trennung der Komponenten innerhalb des Korns verursacht wird. Dadurch entstehen unterschiedliche Gehalte im Korn. Der Faktor mittelt den Gehalt eines Korns und beschreibt die Abweichungen der Korngehalte vom Gesamtgehalt (vgl. Gy (1992) und Rasemann (2000)). Der Freisetzungsfaktor wird 1, wenn die Partikel die Freisetzungsgröße erreichen.

---

<sup>1</sup> Als Korn bezeichnet Rasemann hier zusammenfassend Körner und Stücke (Teilchen > 10mm).

### A.2.5 Fundamentalener Fehler

Gy (1992) berechnet den fundamentalen Fehler FE wie folgt (Gl. 11):

$$m(FE) \approx -\frac{1-P}{P} \sum_i \left[ \frac{(a_1 - a_L)^2}{a_L} \cdot \frac{M_1^2}{M_L^2} \right] \quad \text{Gl. 11}$$

|  |
|--|
| P = Auswahlwahrscheinlichkeit aller Partikel                                     |
| a <sub>L</sub> = mittlerer kritischer Gehalt des Materials in g/t                |
| M <sub>L</sub> = Masse des Materials in g  |
| a <sub>1</sub> = kritischer Gehalt von Partikel (Fragment) F <sub>i</sub> in g/t |
| M <sub>1</sub> = Masse des Partikels (Fragment) F <sub>i</sub> in g              |

Der Mittelwert wird ungleich Null sein, aber im gewöhnlichen Wertebereich (1–10<sup>-6</sup>) ist er unbedeutend. Der Spurenbereich liegt nach Gy (1992) bei < 10<sup>-6</sup>.

Die Varianz des fundamentalen Fehlers berechnet sich nach der Formel (Gl. 12):

$$s^2(FE) \approx \left[ \frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right] c \beta f g d^3 \approx \left[ \frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right] HI_L \quad \text{Gl. 12}$$

|   |
|---|
| M <sub>s</sub> = Probenmasse in g   |
| M <sub>L</sub> = Masse des Untersuchungsmaterials in g                        |
| HI <sub>L</sub> = Heterogenitätskonstante                                     |
| d = Kante der quadratischen Öffnung die 5% der Materialmasse enthält [cm],    |
| b = Freisetzungsfaktor (dimensionslos)  |
| f = Kubizitätskoeffizient bzw. Formfaktor der Partikel = 0,5 (dimensionslos), |
| g = Verteilungsfaktor für die Größe Partikel                                  |
| c = Zusammensetzungsparameter   |

In den meisten Fällen ist die Probenmasse sehr viel kleiner als die Masse des Untersuchungsmaterials, was 1/M<sub>L</sub> unbedeutend macht im Vergleich zu 1/M<sub>s</sub>.

Daraus folgt für praktische Zwecke (Gl. 13):

$$s^2(FE) = \frac{HI_L}{M_L} \quad \text{Gl. 13} \quad \left| \begin{array}{l} \text{dimensionslos} \end{array} \right.$$

Angesichts der Tatsache, dass die Probenmasse im Vergleich zur Masse des

Untersuchungsmaterials sehr klein ist, ist  $1/ML$  vernachlässigbar im Vergleich zu  $1/M_S$ . Es gilt daher (Gl. 14):

$$s^2(FE) \approx \frac{HI_L}{M_L} \approx \frac{Kd^3}{M_S}$$

Gl. 14 | K =  
d = Partikelgröße  
MS = Masse der Probe in g  
ML = Masse des  
Untersuchungsmaterials

Mittels Gl. 12 lassen sich drei Probleme lösen:

- Die Schätzung der fundamentalen Varianz  $s^2$  (FE) bezogen auf die Probenmasse und die maximale Partikelgröße.
- Die Schätzung der minimalen Probenmasse, bezogen auf die tolerierbare fundamentale Varianz und der aktuellen maximalen Partikelgröße.
- Die Schätzung der maximalen Partikelgröße, zu der das Material vor der Probennahme gemahlen werden muss, bezogen auf die minimale Probenmasse, die erforderlich ist und die fundamentale Varianz, die tolerierbar ist.

Die Varianz des fundamentalen Fehlers berechnet sich direkt aus Gl. 8. Voraussetzung ist immer, dass  $M_S < M_L$ .

Als Beispiel stellt Gy (1992) einen „allgemeinen Fall“ vor: Das Material ist ein 20 mm Eisenerz mit

$HI_L = 0,058$  g,  $M_L = 106$  g,  $P = 0,05$  (freier Parameter),  $M_S = 5 \cdot 10^4$  g (durchschnittliche Probenmasse)

Man berechnet:

|  |           |   |
|--|-----------|---|
| $s^2(FE) \approx \frac{HI_L}{M_S} \approx \frac{0,058}{5 \cdot 10^{-6}}$ | dann gilt | $s(FE) \approx 1,1 \cdot 10^{-3}$ oder 0,1% |
|--|-----------|---|

### A.2.6 Kontinuitätskomponente

Die Varianz von  $IE_2$  kann mit einem Variogramm geschätzt werden, Gl. 15:

$$v(j) = v_0 + v_1 j + v_2 j^2$$

Gl. 15 |  $v(j)$  = Variogramm der Variable h für eine Verzögerung j  
 $v_0$  = Achsenabschnitt des Variogramms  
 $v_1$  = Diskontinuitätskomponente  
 $v_2$  = Kontinuitätskomponente  
j = diskrete Verzögerung (dimensionslos)

Das Variogramm bzw. die Werte können linear, flach oder parabolisch aufgebaut sein. Dies ist abhängig von den Zeitabständen, mit denen die Proben genommen werden, der Länge der Schichten und der Zahl der Teilproben. Die Aufhebung der Varianz erfolgt, wenn die Proben alle zu einem Zeitpunkt, zufällig, oder unendlich viele Proben genommen werden. Diese Art der Fehlerbehebung nennt Gy (1992) strukturell. Strukturell sind in diesem Zusammenhang Dinge, die wir bei der Probennahme beeinflussen können. Die Varianz kann außerdem aufgehoben werden, wenn das Material homogen ist (Diskontinuitätskomponente IE1 + Kontinuitätskomponente IE2 = 0).

Wird die Probennahme korrekt ausgeführt, d.h. die Partikel werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausgewählt, ist der erwartete Wert für den Integrationsfehler gleich null. Die Varianz der Heterogenität kann durch ein variographisches Experiment geschätzt werden:  $s^2 (IE1) = v_0 / Q$  (Gleichung x). Dabei ist  $v_0$  der Ordinatenabschnitt des Variogramms für die Varianz der Messung und des analytischen Fehlers.  $v_0$  kann nie aufgehoben werden.  $Q$  ist die Anzahl der Teilproben, die eine Probe ergeben. Die Zahl der Teilproben kann erhöht werden, um die Varianz zu verringern. Aus Kostengründen ist dies aber nur begrenzt möglich.

Betrachtet man die Masse und den Gehalt eines Kornes als Zufallsgrößen, kann man den Zusammenhang zwischen Probenmasse und Streuung des Probengehaltes direkt über statistische Gesetzmäßigkeiten ermitteln (statistisches Probennahmemodell). Masse und Gehalt des Kornes haben eine entsprechend zufällige Verteilung und einen endlichen Erwartungswert für den Gehalt und die Varianz des Gehalts. Die Varianz des Probengehaltes ist auf die unterschiedlichen Korninhalte und die variable Kornanzahl in der Probe zurückzuführen. Um die Varianz zu bestimmen, sind Kenntnisse über die Verteilung der Kornparameter nötig. Die theoretische Verteilung der Kornmassen, zum Beispiel bei Wälzschlacke, zeigt, dass leichtere Teilchen (0,00001 g) häufiger auftreten als schwere (1 g) (sog. „PARETO-Verteilung“).

Unter der Voraussetzung, dass bei der Probennahme kein systematischer Fehler begangen wird und damit der erwartete Gehalt der Probe  $E[G_j^p]$  gleich dem wahren Gehalt  $G_j$  im Haufwerk ist, ergibt sich nach den Rechenregeln für verallgemeinerte Verteilungen für die Varianz des Probengehaltes ( $\sigma_j^2$ ), Gl. 16 (Rasemann 2000):

$$\sigma_j^2 = Var[G_j^p] = Var\left[G_{1j} \frac{M_1}{M_p}\right] E[N_p] + Var[N_p] E^2\left[G_{1j} \frac{M_1}{M_p}\right] \quad \text{Gl. 16}$$

Die Varianz des Probengehaltes setzt sich additiv aus der Varianz des Korninhaltes (Gehalt x Masse), multipliziert mit der erwarteten Kornanzahl in der Probe und der Varianz der Kornanzahl in der Probe, multipliziert mit dem Quadrat des erwarteten Korninhaltes zusammen.

Die Mindestprobenmasse ergibt sich, sofern die Forderung besteht, dass der Gehalt der Probe höchstens um den Betrag  $\varepsilon_0$  mit der Vertrauenswahrscheinlichkeit  $\beta$  vom wahren Gehalt des Haufwerks abweichen darf und die Varianz des Probengehaltes  $\sigma_j^2$  durch die Abschätzung, Gl. 17:

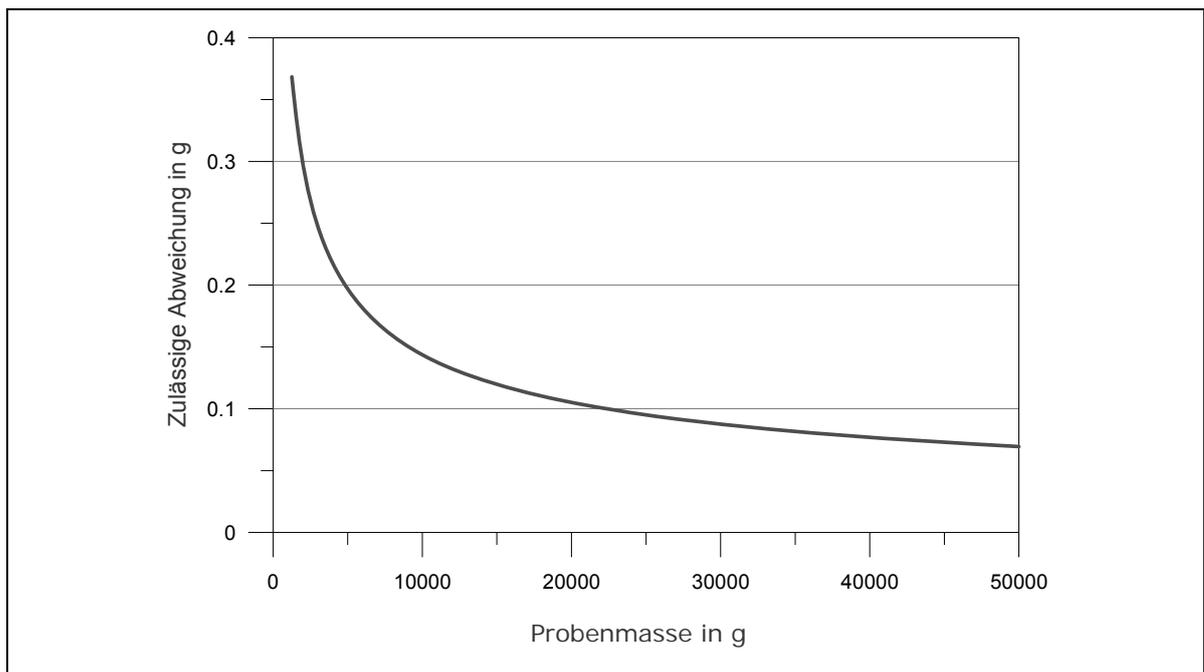
$$\sigma_j^2 \leq \left( \frac{\varepsilon_0}{z(1+\beta)/2} \right)^2 \quad \text{Gl. 17}$$

ersetzt wird, aus der Gl. 18:

$$m_p \geq \frac{V_j}{\varepsilon_0^2} z_{(1+\beta)/2}^2 \quad \text{Gl. 18}$$

Die Mindestprobenmasse kann durch die Varianz des Probengehaltes und durch Größen aus der Verteilung der Einzelkornmassen ausgedrückt werden. Die Mindestprobenmasse kann ebenfalls so berechnet werden, dass der Gehalt der Probe höchstens um einen bestimmten Betrag vom wahren Gehalt des Haufwerkes abweicht. So ergibt sich für die Bestimmung des Grobanteils in Wälzschlacke eine Mindestprobenmasse von 20 kg bei einer Vertrauenswahrscheinlichkeit von 95% (Abbildung 26).

Um für stark heterogene Haufwerke repräsentative Messergebnisse zu erhalten, sind die Probennahme nach einem bestimmten Muster und Regeln für die Anzahl der Einzelproben bzw. Mischproben notwendig. Rasemann (2002) möchte mit einem statistischen Modell die Frage beantworten, wie viele Einzelproben von einer altlastenverdächtigen Fläche man braucht, damit man in den Mittelwert ein bestimmtes Vertrauen setzen kann. Die Ergebnisse aus Mischproben sind nach Rasemann genauso verlässlich wie die Mittel- oder Einzelwerte der ihnen zu Grunde liegenden Einzelproben.



*Abbildung 26: Mindestprobenmasse für die Beurteilung des Grobanteils in der Wälzschlacke der Hütte Freiberg in Abhängigkeit von der zulässigen Abweichung des Probenwertes vom wahren Wert bei verschiedenen Vertrauenswahrscheinlichkeiten (Sicherheiten) nach Rasemann (2000).*

Fordert man, dass der Mittelwert mit der Sicherheit  $\beta$  höchstens um den Betrag  $\varepsilon_0$  vom wahren Wert abweicht, ergibt sich für die Anzahl der notwendigen Einzelproben  $n_0$ , Gl. 19:

$$n_0 \geq \left( \frac{\sigma_{Y_0} * z_{(1+\beta)/2}}{\varepsilon_0} \right)^2 \quad \text{Gl. 19}$$

Bei einer Sicherheit von 95 % und einem auf 2 gerundeten z-Wert (statt 1,96) ergibt sich die vereinfachte Abschätzung, Gl. 20:

$$n_0 \geq 4 \left( \frac{\sigma_{Y_0}}{\varepsilon_0} \right)^2 \quad \text{Gl. 20}$$

Soll nun der Mittelwert so genau sein wie der Einzelwert, d.h. bei  $\varepsilon_0 = \sigma_{Y_0}$ , sind mindestens  $n_0 \geq 4$  Einzelproben je Mischprobe zu nehmen, damit der Mittelwert um nicht mehr als einen bestimmten Betrag, z.B. der Standardabweichung, vom wahren Wert abweicht. Je nach Probennahmemuster sind mehr Proben zu nehmen.

Ersetzt man den Mittelwert aus  $n_0$  Einzelproben  $\bar{Y}_{n_0}$  durch den Mittelwert aus  $m_0$  Mischproben  $\bar{Y}_{n_0}^*$ , die Standardabweichung des Einzelprobenmittels  $\sigma_{\bar{Y}_{n_0}} = \sigma_{\bar{Y}_0} / \sqrt{n_0}$  durch die des Mischprobenmittels  $\sigma_{\bar{Y}_m} = \sigma_i / \sqrt{m_0}$ , die zulässige Abweichung  $\varepsilon_0$  durch die neue Schranke  $\varepsilon_0^*$  sowie  $n_0$  durch  $m_0$  ergibt sich die Abschätzung für die Mindestanzahl der Mischproben wie folgt, Gl. 21:

$$m_0 \geq \left( \frac{\sigma_i^* \cdot z_{(1+\beta)/2}}{\varepsilon_0^*} \right)^2 \quad \text{Gl. 21}$$

Müskens und Kateman (1978) demonstrieren die praktische Anwendung bei der Probennahme aus einem Fluss. Im Fallbeispiel soll das jährliche Mittel einer Komponente in einem Fluss geschätzt werden. Je nach verlangter Präzision des Ergebnisses, wird eine entsprechende Anzahl an Proben genommen. Der Fehler der Bestimmung (mg/l) berechnet sich aus: Reproduzierbarkeit der Gesamtmischprobe ( $\sigma_{2_{est}}$ ) + Varianz der analytischen Methode ( $\sigma_{2a}$ ) / Anzahl der Proben ( $n$ ) (Tabelle 25, Abbildung 27):

| n  | A   | G  | $\sigma_{est}(\text{calc})$ | $s_{est}(\text{sim})$ |
|----|-----|----|-----------------------------|-----------------------|
| 1  | 100 | 50 | 0.139                       | 0.138                 |
| 1  | 100 | 10 | 0.402                       | 0.408                 |
| 1  | 100 | 5  | 0.552                       | 0.585                 |
| 1  | 100 | 1  | 0.853                       | 1.017                 |
| 2  | 50  | 10 | 0.266                       | 0.266                 |
| 2  | 50  | 5  | 0.377                       | 0.374                 |
| 2  | 50  | 1  | 0.595                       | 0.701                 |
| 10 | 10  | 5  | 0.111                       | 0.12                  |
| 10 | 10  | 1  | 0.234                       | 0.294                 |
| 20 | 5   | 1  | 0.134                       | 0.173                 |

Tabelle 25: Zusammenstellung der Werte für  $\sigma_{est}$  und  $s_{est}$  (nach Müskens und Kateman 1978)

Aus der Grafik können Schlussfolgerungen auf die Probennahmestrategie gezogen werden. Der kleinste Fehler als beste Probennahmestrategie wird erreicht, wenn über das ganze Jahr verteilt Proben genommen werden. Können die Proben nicht konserviert werden, müssen mehr Proben genommen werden, die sofort analysiert werden. Die Anzahl der benötigten Proben kann ebenfalls für eine bestimmte relative Abweichung berechnet werden

Bunge, R. und Bunge, B. (1999) erachten bei oberflächenproportionalen

Schadstoffbindungen die „etablierten Faustregeln“ für die minimale Probenmasse in Abhängigkeit von der maximalen Korngröße für ausreichend um eine repräsentative Probe zu gewinnen. Für Probenmengen mit volumenproportional gebundenen Schadstoffen wenden sie die Bernoulli-Regel<sup>2</sup> an und gehen dabei von idealisierten Bedingungen aus. Die Probenmasse liegt als homogenes, homodispersives und binäres Gemisch vor. Sie stellen die Faustregel auf, dass man soviel Probemasse ziehen soll, dass mindestens 100 Schadstoffträgerpartikel erfasst werden. Er errechnet an dem Beispiel eines Kugelfangwalls eine Probenmenge von 20 kg bei einem akzeptierten Fehler von 20 % und einem Vertrauensbereich von 95 %.

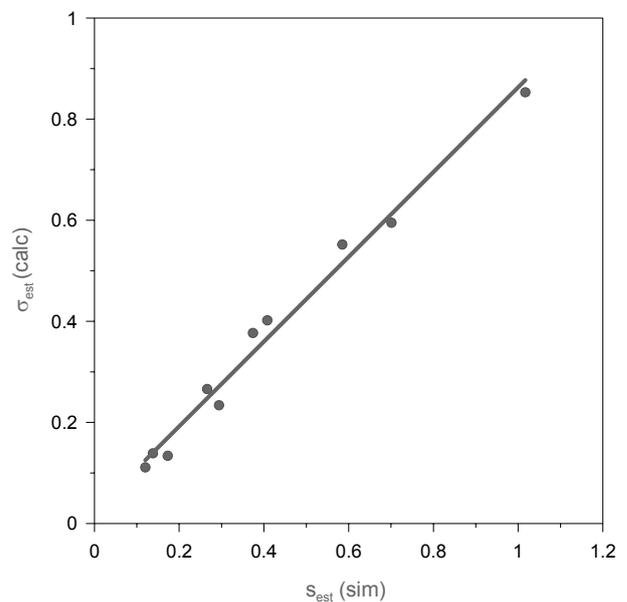


Abbildung 27:  
Regressionsanalyse als Mittel zur Abschätzung der Beziehung verschiedener abhängiger Variablen (nach Müskens und Kateman 1978)

Bunge (1996) stellt für die minimal notwendige Probenmasse die Formel auf, Gl. 22:

$$M = \frac{1}{\omega} \left( \frac{z}{\varepsilon} \right)^2 \frac{\pi \rho \Gamma^2}{6} \frac{1}{1 + 31g \frac{d_{T \max}}{d_{T10}}} \times d_{T \max}^3 \quad \text{Gl. 22}$$

<sup>2</sup> Die Formel für die Bernoulli- oder Binomialverteilung lautet allgemein:

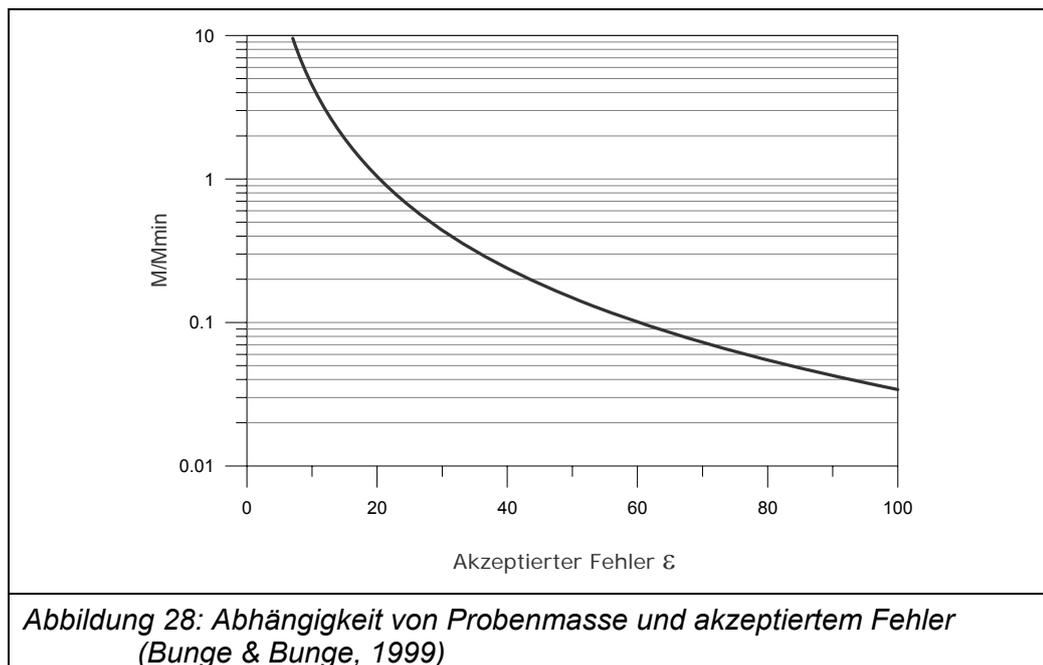
$$f(x) = \binom{n}{x} \cdot p^x \cdot (1-p)^{n-x}$$

Die Binomialverteilung gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein bestimmtes Ereignis bei  $n$  unabhängigen Ausführungen eines Experimentes genau  $x$ -mal eintritt, wenn es bei einer Einzelausführung die Wahrscheinlichkeit  $p$  besitzt. Sie ist die wichtigste diskrete Verteilung und wird symmetrisch für  $p = 0,5$ , sonst unsymmetrisch. Es sind für jedes Experiment nur zwei Ergebnisse möglich, deren Gesamtwahrscheinlichkeit sich zu 1 addieren muss (rote oder weiße Kugel beim Ziehen). Sie hat zwei Parameter:  $n$  die Anzahl der Versuche,  $p$  die Wahrscheinlichkeit, bei einem Versuch eines der beiden möglichen Ergebnisse zu erzielen.

- Die Varianz ergibt sich zu:  $n \cdot p \cdot (1-p)$
- Der Erwartungswert ist:  $n \cdot p$

Bei der Verfahrensweise nach den herkömmlichen Probennahmerichtlinien wären nur ca. 2 kg Material entnommen worden, was zu einem akzeptierten Fehler von 60 % geführt hätte (Abbildung 28).

Lamé und Defize (1993) haben durch Versuche mit cyanidbelastetem Boden gezeigt, dass der systematische Fehler die Varianz beeinträchtigt, wenn Proben < 10 g genommen werden. Bei größeren Probenmengen wird die Varianz durch den zufälligen Fehler bestimmt.



### A.3 Probennahmeprotokoll

## TITELDATEN

|                      |  |                      |                        |
|----------------------|--|----------------------|------------------------|
| <b>Auftraggeber:</b> |  |                      |                        |
| <b>Projektbez:</b>   |  | <b>Kataster-Nr.:</b> |                        |
| <b>Projekt-Nr.:</b>  |  | <b>Labor-Nr.:</b>    | <b>Aufschlussbez.:</b> |

|                             |  |                       |  |                 |  |
|-----------------------------|--|-----------------------|--|-----------------|--|
| <b>Untersuchungsstelle:</b> |  | <b>Datu</b><br>m :    |  | <b>Uhrzeit:</b> |  |
| <b>Probennehmer:</b>        |  | <b>Qualifikation:</b> |  |                 |  |
| <b>Aufschlussart:</b>       | <input type="checkbox"/> KRB <input type="checkbox"/> Bohrstock <input type="checkbox"/> Profil <input type="checkbox"/> ..... |                       |  |                 |  |

|                               |             |   |                        |   |
|-------------------------------|-------------|---|------------------------|---|
| <b>Lage:</b>                  | Rechtswert: |   | Hochwert:              |   |
| <b>Höhe d. Ansatzpunktes:</b> | zu NN       | m | zu:                    | m |
| <b>Lageskizze:</b>            |             |   | <b>Blatt Nr. TK25:</b> |   |
| <b>Gemarkung</b>              |             |   | <b>Flur-Nr.</b>        |   |

## 6 Aufnahmesituation

|                                |                                 |                                    |    |                              |             |
|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|----|------------------------------|-------------|
| <b>Neigung</b> <sup>58</sup> * | <b>Exposition</b> <sup>59</sup> | <b>Reliefwölbung</b> <sup>62</sup> |    | <b>Formtyp</b> <sup>63</sup> | <b>Lage</b> |
|                                |                                 | h:                                 | v: |                              |             |

|                                   |                                 |                                   |        |                                |    |
|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------|--------------------------------|----|
| <b>akt. Nutzung</b> <sup>72</sup> | <b>Vegetation</b> <sup>73</sup> | <b>Versiegelung</b> <sup>72</sup> |        | <b>Witterung</b> <sup>74</sup> |    |
|                                   |                                 | Art                               | Grad % | T(°C)                          | Ns |

\* Seite in Bodenkundlicher Kartieranleitung 5 Aufl. (KA 5)

## Bohrtechnik

| Tiefe in m<br>Bohrlänge in m<br>von   bis | Bohrverfahren |       | Bohrwerkzeug |      |         |                | Verrohrung    |               |            | Bemerkungen |
|---|---------------|-------|--------------|------|---------|----------------|---------------|---------------|------------|-------------|
|   | Art           | Lösen | Art          | ø mm | Antrieb | Spül-<br>hilfe | Außen ø<br>mm | Innen ø<br>mm | Tiefe<br>m |             |
|   |               |       |              |      |         |                |               |               |            |             |
|   |               |       |              |      |         |                |               |               |            |             |
|   |               |       |              |      |         |                |               |               |            |             |
|   |               |       |              |      |         |                |               |               |            |             |
|   |               |       |              |      |         |                |               |               |            |             |
|   |               |       |              |      |         |                |               |               |            |             |

| Angaben über Grundwasser, Verfüllung und Ausbau |     |       |     | POK über GOK (m): |      |  |  |
|---|-----|-------|-----|-------------------|------|--|--|
| Wasser erstmals angetroffen b. (m u.GOK):       |     | Datum |     | Uhrzeit:          |      |  |  |
| Höchster Wasserstand b. (m u.GOK):              |     | Datum |     | Uhrzeit:          |      |  |  |
| Verfüllung von (m u.GOK):                       | bis | Art:  | von | bis               | Art: |  |  |
| Vollrohr von (m u.GOK):                         | bis | Ømm   | von | bis               | Ømm  |  |  |
| Filterrohr von (m u.GOK):                       | bis | Ømm   | von | bis               | Ømm  |  |  |
| Filterschütt. v. (m u.GOK):                     | bis | Art:  | von | bis               | Art: |  |  |
| Sperrschicht v. (m u.GOK):                      | bis | Art:  | von | bis               | Art: |  |  |

|  |                               |                                      |  |                                |
|--|-------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------|
| <b>Wiederherstellen d. Oberfläche:</b> | <input type="checkbox"/> nein | <input type="checkbox"/> Kaltasphalt | <input type="checkbox"/> Schnellzement | <input type="checkbox"/> ..... |
|--|-------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------|



# Bodenprobenahme: Schichtenverzeichnis und Probenahmeprotokoll

Variante 1

|                |  |
|----------------|--|
| Projekt-Nr.    |  |
| Labor-Nr.      |  |
| Aufschlussbez. |  |

## Horizont- und Probandaten

| Horizont Unter-grenze   | Feinboden-art  | Grobboden-art | technogene Beimengungen | Carbo-nat  | Hum-us | Boden-farbe                  | Geruch | Feuchte | Redox-merk.         | Gefüge | Anz. d. Einzel-proben  | Homoge-nisiert? | Entnahme-tiefe | Proben-gefäß | Proben-nr. |
|-------------------------|--|---------------|-------------------------|--|--------|------------------------------|--------|---------|---------------------|--------|--|-----------------|----------------|--------------|------------|
| m u. GOK                |  |               |                         |  |        | n. Munsell                   |        |         |                     |        |  | ja/nein         | m u. GOK       |              |            |
| 79*                     | 140ff*   | 148ff*        | 148, 183*               | 168*   | 110*   | 108*                         | 190*   | 114*    | 112*                | 117ff* |  |                 |                |              |            |
|                         |  |               |                         |  |        |                              |        |         |                     |        |  |                 | v. bis         |              |            |
|                         | <u>Bohrfortschritt:</u>  |               |                         | <u>Bemerkung:</u>  |        |                              |        |         |                     |        |  |                 |                |              |            |
|                         |  |               |                         |  |        |                              |        |         |                     |        |  |                 | v. bis         |              |            |
|                         | <u>Bohrfortschritt:</u>  |               |                         | <u>Bemerkung:</u>  |        |                              |        |         |                     |        |  |                 |                |              |            |
|                         |  |               |                         |  |        |                              |        |         |                     |        |  |                 | v. bis         |              |            |
|                         | <u>Bohrfortschritt:</u>  |               |                         | <u>Bemerkung:</u>  |        |                              |        |         |                     |        |  |                 |                |              |            |
|                         |  |               |                         |  |        |                              |        |         |                     |        |  |                 | v. bis         |              |            |
|                         | <u>Bohrfortschritt:</u>  |               |                         | <u>Bemerkung:</u>  |        |                              |        |         |                     |        |  |                 |                |              |            |
|                         |  |               |                         |  |        |                              |        |         |                     |        |  |                 | v. bis         |              |            |
|                         | <u>Bohrfortschritt:</u>  |               |                         | <u>Bemerkung:</u>  |        |                              |        |         |                     |        |  |                 |                |              |            |
| <b>Proben-transport</b> | <input type="checkbox"/> KÜHLSCHRANK ( °C) <input type="checkbox"/> KÜHLBOX<br><input type="checkbox"/> LICHTGESCHÜTZT |               | <b>Lagerung</b>         | <input type="checkbox"/> KÜHLSCHRANK ( °C) <input type="checkbox"/> KÜHLBOX<br><input type="checkbox"/> LICHTGESCHÜTZT |        | <b>Transport in Labor am</b> |        |         | <b>Transportart</b> |        | <input type="checkbox"/> KURIER <input type="checkbox"/> KURIERDIENST <input type="checkbox"/> ..... |                 |                |              |            |

\* = Seite in Bodenkundlicher Kartieranleitung 5. Auflage (KA 5)

**Lebenslauf  
von  
Thorsten Spirgath  
geboren am 09.09.1966 in Berlin**

**Ausbildung**

|                   |  |
|-------------------|--|
| 1972 - 1978       | SÜDPARK-GRUNDSCHULE, Berlin  |
| 1978 - 1984       | KANT-GYMNASIUM, Berlin<br>Abschluß: <b>Abitur / Allg. Hochschulreife</b>   |
| 04/1985 - 03/1987 | TECHNISCHE UNIVERSITÄT Berlin<br>Studium der Betriebswirtschaft  |
| 04/1987 - 08/1994 | TECHNISCHE UNIVERSITÄT Berlin<br>Studium der Geologie<br>Abschluß: <b>Dipl.-Geologe</b><br>Thema der Diplomarbeit: <i>"Schadstoffbelastung in Aueböden im Stadtgebiet von Halle/Saale"</i> . |

**Beruflicher Werdegang**

|                   |   |
|-------------------|---|
| 12/1992 – 03/1994 | <b>Kalbhenn &amp; Partner, Geotechnisches Büro</b> , Potsdam  |
| 03/1994 - 09/1995 | <b>GBU, Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen und Umweltschutz mbH</b> , Berlin   |
| 10/1995 – 06/2000 | <b>GHU, GESELLSCHAFT FÜR HYDROGEOLOGIE UND UMWELTSCHUTZ MBH</b> , Berlin<br>seit 1998: <b>HARRESS PICKEL CONSULT GMBH</b> |
| 07/2000 – 12/2000 | <b>Freiberufliche Tätigkeit als Gutachter</b>   |
| 01/2001 – 05/2001 | <b>ARGUS Umweltbiotechnologie GmbH</b> , Berlin   |
| 06/2001 – 09/2003 | <b>DAP Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH</b> , Berlin  |
| seit 10/2003      | <b>B H R Ingenieur GmbH</b> , Berlin  |

**Sonstige Tätigkeiten und Qualifikationen**

|           |  |
|-----------|--|
| Seit 1999 | Fachbegutachter für Probennahmeverfahren der DAP GmbH                              |
| Seit 2002 | DGQ-Qualitätsmanager   |
| Seit 2003 | DGQ-/EOQ-Auditor   |
| Seit 2003 | Mitglied im Sektorkomitee Chemie (SK-C) der DAP GmbH                               |
| Seit 2003 | Mitglied des DIN-Normungsausschuss NAW I UA 1.2                                    |
| Seit 2003 | Mitglied im Fachausschuss F 2 (Probennahme) des ITVA e.V.                          |
| Seit 2004 | Stellvertretender Vorsitzender des SK-C der DAP GmbH                               |
| Seit 2005 | Fachbegutachter für Probennahmeverfahren der DACH GmbH                             |
| Seit 2005 | Mitglied im Sektorkomitee Bau, Brandwesen, Geräusche und Schwingungen der DAP GmbH |