

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Schätzung der Messunsicherheit aus Ringversuchen

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden zur Ableitung von Messunsicherheiten für die Parameter des Anhanges 2 der BBodSchV erarbeitet (NESTLER, 2007b). Zur Methodenentwicklung wurden Abstimmungen mit dem Fachbeirat Bodenuntersuchungen, Umweltbundesamt (FBU), und dem Bundesministerium für Umweltschutz, Naturschutz und Reaktorsicherheit vorgenommen (NESTLER 2005a; 2006a), um für den Vollzug der BBodSchV eine praktikable und transparente Vorgehensweise zu entwickeln.

Insgesamt liegen für die organischen Stoffe und Stoffgruppen weitaus weniger Ringversuchsdaten vor als für die anorganischen Stoffe. Die Ergebnisse zur Berechnung der Parameter-Messunsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen zeigen, dass insgesamt für die organischen Stoffe und Stoffgruppen höhere Parameter-Messunsicherheiten als für die anorganischen Stoffe gegeben sind.

Für einige Parameter des Anhanges 2 der BBODSCHV (1999), wie für Aldrin und Hexachlorbenzol, wurden bisher keine oder nur in begrenzten Umfang Ringversuche durchgeführt. Einige Ringversuche wurden zur Validierung der Verfahren absolviert, so dass diese Daten, wie z.B. für die Organochlorpestizide und für die PCB<sub>6</sub>, nicht mehr dem Stand der Technik entsprechen.

#### 4.1.1 Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt

In der BBodSchV wurden Maßnahmen- und Prüfwerte für Arsen und Schwermetalle, basierend auf der Extraktion in Königswasser nach der DIN ISO 11466: 1997-06, festgelegt. Zur Bestimmung der Schwermetalle werden heutzutage insbesondere die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) sowie die Graphitrohrfurn-, die Flammen-, Hydrid-, Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) sowie die Atomfluoreszenzspektrometrie eingesetzt (BAM, 2007).

Insgesamt bereitet den Laboratorien die Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt keine Probleme. In den Ringversuchen der BAM (2006; 2007) wurden keine signifikanten Abhängigkeiten zwischen den eingesetzten Bestimmungsmethoden und den Analyseergebnissen für jedes der Elemente, auch für die außerhalb der Toleranzgrenzen liegenden Werte, festgestellt.

Eine hohe Reproduzierbarkeit der ICP-MS-Messungen wurde in einem Vergleich zwischen den eingesetzten Bestimmungsmethoden im 2. Ringversuch nach BBodSchV des Instituts für Hygiene und Umwelt (HH, 2006) bestätigt. Minder- und Überbefunde, die teilweise starke Abweichungen zeigten, wurden mit den Bestimmungsmethoden Graphitrohr-AAS und ICP-OES beobachtet.

Die Ergebnisse zur Parameter-Messunsicherheit für Arsen und Schwermetalle im Königswasserextrakt werden zunächst für Arsen, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei und Zink dargestellt, da diese in den Ringversuchsproben in einem höheren Gehaltsbereich auftreten, als dies bei Cadmium und Quecksilber der Fall ist.

In Abbildung 8 bis Abbildung 13 sind die Parameter-Messunsicherheiten der Elemente Arsen, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei und Zink für den Gehaltsbereich bis 100 mg/kg TM ausgewählt, um die Messunsicherheit in diesem Gehaltsbereich zu veranschaulichen. Da für Bodengehalte > 100 mg/kg TM die Messunsicherheit in einem konstanten Bereich streut, wird dieser Bereich in den grafischen Darstellungen nicht berücksichtigt. In Tabelle 6 und Tabelle 7 sind die Ergebnisse für Arsen, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei und Zink, unterteilt in verschiedene Gehaltsbereiche, dargelegt.

Die in den Ringversuchsbodenproben enthaltenen Gehalte an Cadmium und Quecksilber befinden sich einem niedrigeren Gehaltsbereich. Die Ergebnisse werden für Cadmium und Quecksilber für Bodengehalte < 2 mg/kg in der Abbildung 14 und Abbildung 15 wiedergegeben. In Tabelle 8 werden die Ergebnisse gruppiert nach Gehaltsbereichen vorgestellt.

Arsen

Für Arsen stehen zur Berechnung der Parameter-Messunsicherheit insgesamt 27 Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung zur Verfügung. Der durch die Ringversuche abgedeckte Gehaltsbereich liegt zwischen 2,61 mg/kg TM und 72,91 mg/kg TM, während sich die Prüfwerte und der Maßnahmenwert der BBODSCHV (1999) zwischen 25 mg/kg TM und 200 mg/kg TM befinden.

Abbildung 8 zeigt die Verteilung der Parameter-Messunsicherheit für Arsen über die Gehalte der untersuchten Ringversuchsbodenproben. Die Parameter-Messunsicherheit liegt für Gehalte > 10 mg/kg TM zwischen 15% und 47%. Für die Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch wird eine Angabe der **Parameter-Messunsicherheit für Arsen von 25%** (gerundeter Median und Mittelwert über alle Daten) vorgeschlagen.

Im Validierungsringversuch zur horizontalen Normenentwicklung für die Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt in den Matrices Klärschlamm, Kompost und Boden (HORIZONTAL, 2007) wurden bei Arsen-Gehalten von 7,2 mg/kg TM und 20,66 mg/kg TM Vergleichsstandardabweichungen von 13,9% und 8,1% erzielt. Diese Daten würden sich gut in die vorhandenen Daten mit Parameter-Messunsicherheiten von 28% und 16% einreihen.

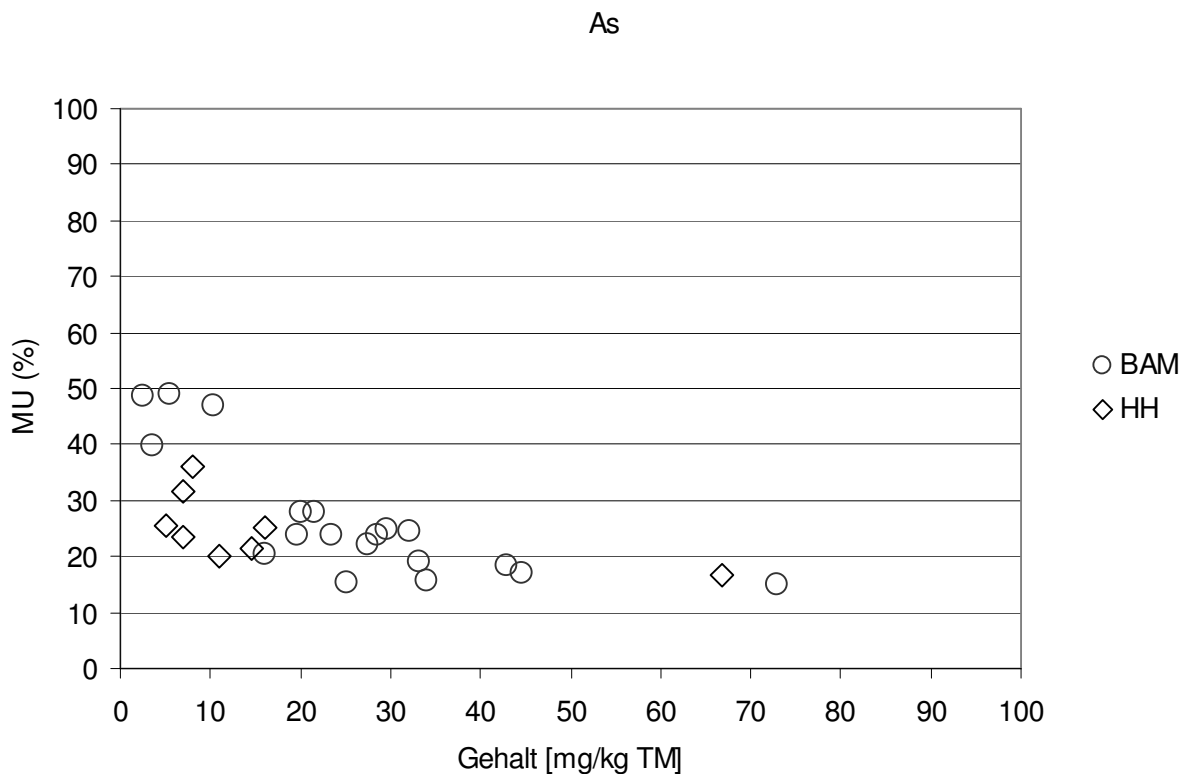


Abbildung 8: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Arsen** im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM

Chrom

Die Vorsorgewerte betragen für Chrom 30 mg/kg TM, 60 mg/kg TM und 100 mg/kg TM. Im entsprechenden Gehaltsbereich von 10-100 mg/kg TM stehen 59 Datensätze aus Ringversuchen zur Verfügung. Die Parameter-Messunsicherheit liegt zwischen 13% und 38% (Abbildung 9). Über die gesamten Daten wurden für die Parameter-Messunsicherheit ein Median von 20% und ein Mittelwert von 21% ermittelt, so dass für die Angabe der Parameter-Messunsicherheit alle vorhandenen Daten zugrunde gelegt werden können. Für **Chrom** wird eine **Parameter-Messunsicherheit von 20%** vorgeschlagen.

Die Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch sind zwischen 200 mg/kg TM und 1000 mg/kg TM verordnet. Im Gehaltsbereich > 100 mg/kg TM wurden insgesamt 15 Bodenproben in Ringversuchen untersucht. Die vorhandenen Parameter-Messunsicherheiten für diesen Gehaltsbereich liegen zwischen 13% und 23%. Infolge der Datenlage für Chrom ist die Festlegung der Parameter-Messunsicherheit für die Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch, basierend auf den Parameter-Messunsicherheiten über den gesamten Gehaltsbereich, zu empfehlen.

Die Daten zeigen, dass im Gehaltsbereich < 10 mg/kg TM höhere Parameter-Messunsicherheiten und im Gehaltsbereich > 100 mg/kg TM niedrigere als der Median von 20% bzw. der Mittelwert von 21% über alle Daten zu erwarten sind.

Die Vergleichsstandardabweichungen, die im Validierungsringversuch (HORIZONTAL, 2007) für Bodengehalte von 18,07 mg/kg TM und 51,2 mg/kg TM ermittelt wurden, betragen 7,0% und 8,1%. Diese ergeben Parameter-Messunsicherheiten von 14% und 16%. Die Werte decken sich gut mit den vorliegenden Ergebnissen.

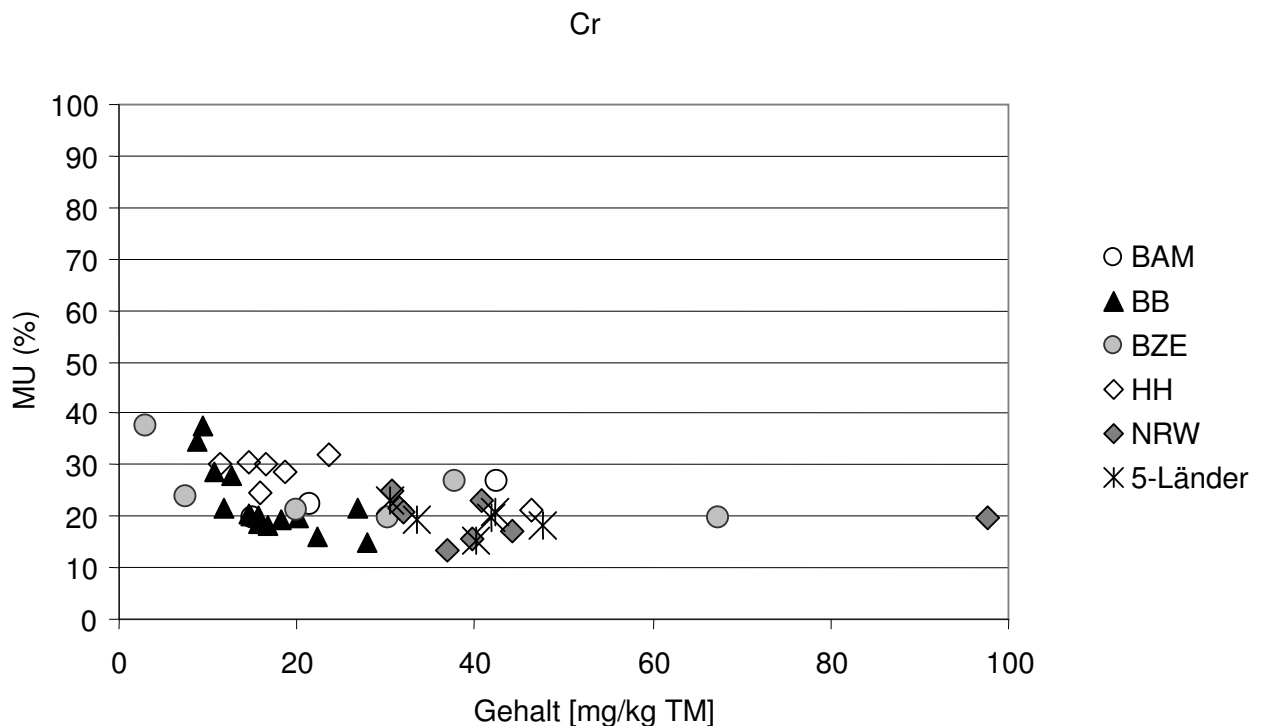


Abbildung 9: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Chrom** im Königswasserextrakt für Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM

Kupfer

In der BBODSCHV (1999) sind für den Wirkungspfad Boden-Mensch keine Prüfwerte für Kupfer festgelegt. Für den Schadstoffübergang Boden-Nutzpflanze auf Grünlandflächen ist unter Nr. 2.3, Anhang 2 BBODSCHV (1999), ein Maßnahmenwert von 1300 mg/kg TM, bzw. bei Grünlandnutzung durch Schafe ein Wert von 200 mg/kg TM angegeben. Des Weiteren werden für Kupfer Vorsorgewerte für die Bodenart Ton (60 mg/kg TM), die Bodenart Lehm/Schluff (40 mg/kg TM) und für die Bodenart Sand (20 mg/kg TM) geregelt.

Die vorliegenden Ringversuchsdaten decken den Gehaltsbereich von 0,01 mg/kg TM bis 773,1 mg/kg TM ab. Der Mittelwert, Median und der Modalwert der Parameter-Messunsicherheit betragen 17%, 15% und 12% (Abbildung 10).

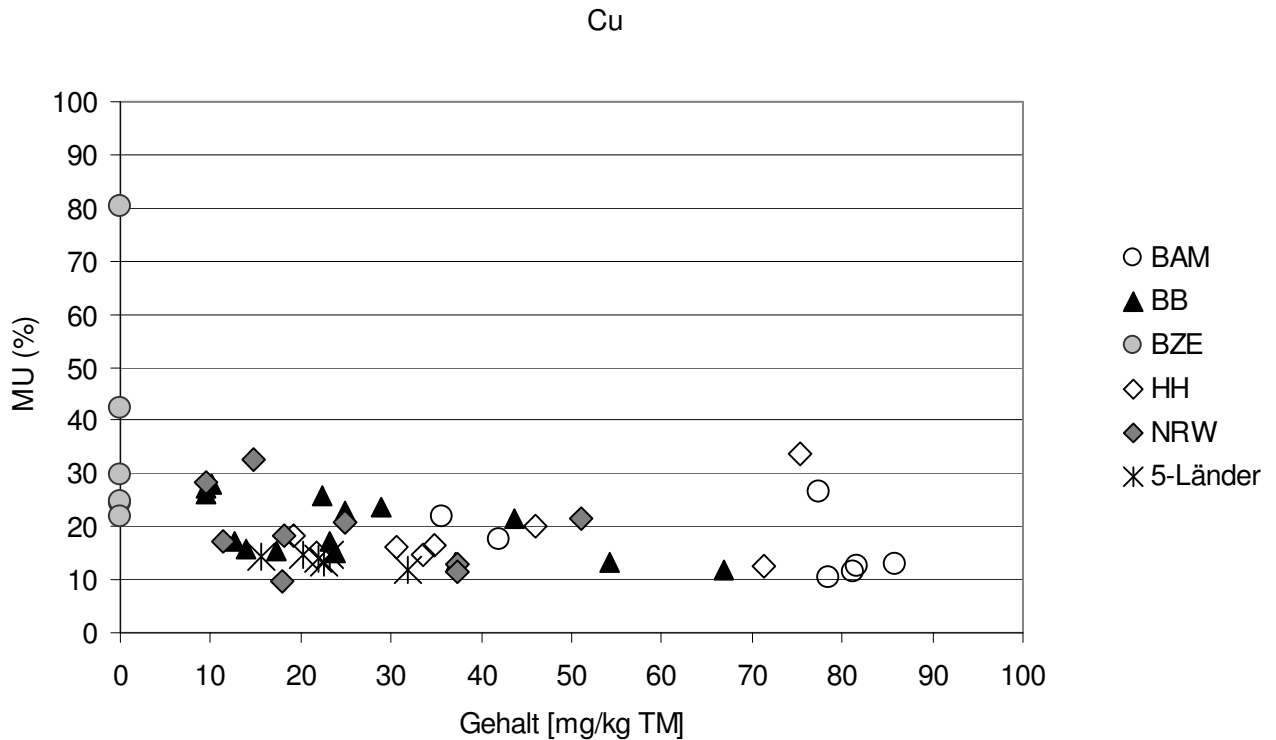


Abbildung 10: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Kupfer** im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM

Die Parameter-Messunsicherheit liegt für den Gehaltsbereich 10-100 mg/kg TM, innerhalb dessen sich die Vorsorgewerte befinden, im Median bei 16% und im Mittelwert bei 17%.

Für die Maßnahmenwerte für Kupfer des Anhanges 2 BBodSchV, Nr. 2.3 sind sowohl der Gehaltsbereich 100-1000 mg/kg TM als auch der Gehaltsbereich > 1000 mg/kg TM relevant. Es liegen insgesamt nur 13 Daten für den Gehaltsbereich 100-1000 mg/kg TM vor und für den Gehaltsbereich > 1000 mg/kg TM existieren keine Daten.

Eine **Parameter-Messunsicherheit von 20%** kann für die Elementbestimmung von Kupfer im Königswasserextrakt für den gesamten Gehaltsbereich basierend auf dem gerundeten Mittelwert der Parameter-Messunsicherheit angegeben werden.

Parameter-Messunsicherheiten, die aus den Vergleichsstandardabweichungen des HORIZONTAL-Ringversuchs (2007) berechnet werden können, sind in einer vergleichbaren Größenordnung. Diese betragen für einen Bodengehalt von 8,75 mg/kg TM 19% und 16% bei einem Gehalt von 26,41 mg/kg TM.

Nach dem Bottom-up-Ansatz werden in SASTRE et al. (2002) kombinierte Messunsicherheiten für die Elementbestimmung im Königswasserextrakt aus der Messung zertifizierter Referenzmaterialien geschätzt. Die kombinierte Messunsicherheit der Kupfer-Bestimmung im Königswasserextrakt aus Böden wird mit 3,2% ( $125 \pm 4$  mg/kg TM), 6,8% ( $74 \pm 3$  mg/kg TM) und 8,9% ( $45 \pm 4$  mg/kg TM) angegeben (Angaben in Klammern: Messwerte zertifizierter Referenzmaterialien  $\pm$  Standardabweichung). Unter Berücksichtigung eines Erweiterungsfaktors von 2 liegen die Werte in einer vergleichbaren Größenordnung mit den geringsten Parameter-Messunsicherheiten der entsprechenden Gehaltsniveaus.

### Nickel

Die Vorsorgewerte erstrecken sich für Nickel von 15 mg/kg TM bis 70 mg/kg TM. Die Prüfwerte Boden-Mensch umfassen den Bereich von 70 mg/kg TM bis 900 mg/kg TM und der Maßnahmenwert für den Schadstoffübergang Boden-Nutzpflanze auf Grünlandflächen beträgt 1900 mg/kg TM.

Wie der Abbildung 11 zu entnehmen ist, streut die Parameter-Messunsicherheit um 20% für Gehalte  $> 10$  mg/kg TM, so dass für Nickel die gerundeten Werte des Medianes und des Mittelwertes **von 20% als Parameter-Messunsicherheit**, die aus dem gesamten vorliegenden Gehalten berechnet werden, angegeben werden kann.

Vergleichsstandardabweichungen von 20% und 6% wurden für Bodengehalte von 4,12 mg/kg TM und 34,73 mg/kg TM im HORIZONTAL-Ringversuch (2007) bestimmt. Die entsprechenden Parameter-Messunsicherheiten von 40% und 12% gliedern sich gut in die vorliegende Datenbasis ein.

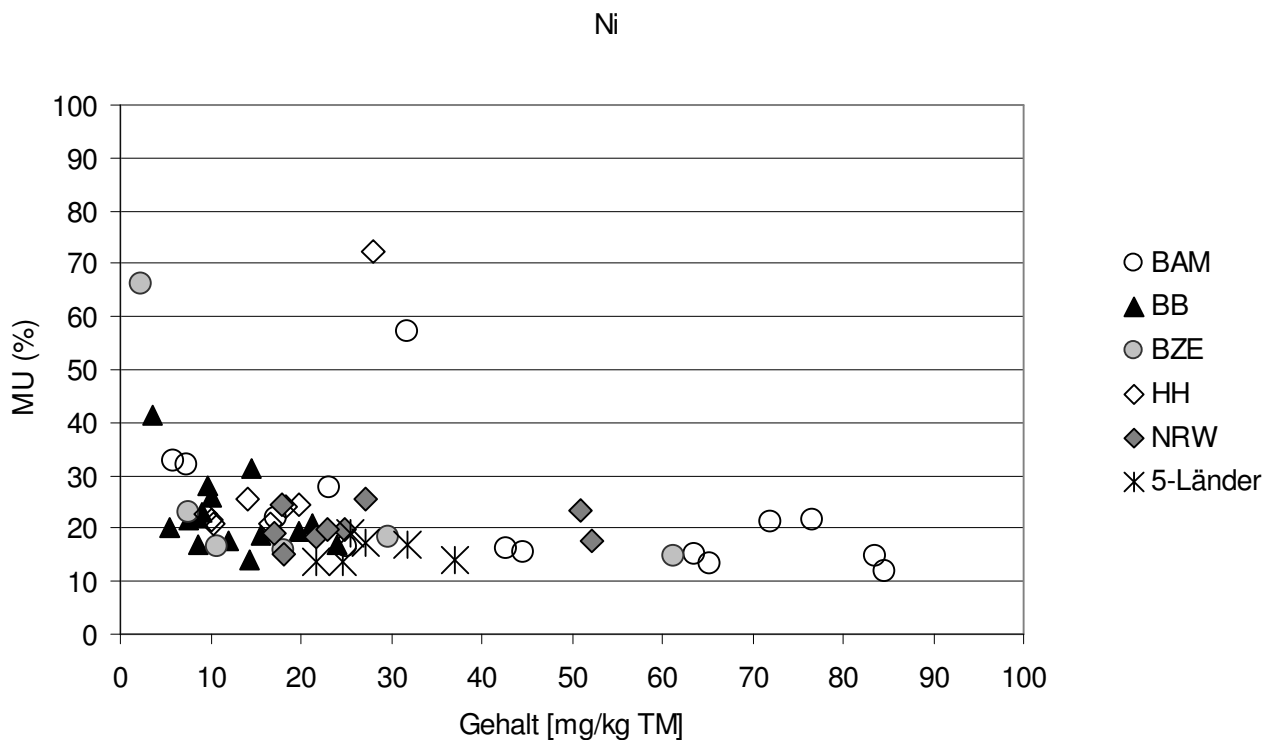


Abbildung 11: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Nickel** im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben  $< 100$  mg/kg TM

Blei

Die Vorsorgewerte befinden sich für Blei zwischen 40 mg/kg TM und 100 mg/kg TM und die Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch zwischen 200 mg/kg TM und 2000 mg/kg TM. Für den Schadstoffübergang Boden-Nutzpflanze auf Grünlandflächen wird ein Maßnahmenwert von 1200 mg/kg TM angegeben.

Da ausreichend Daten im Vorsorgewertebereich sowie im Prüf- und Maßnahmenwertebereich zur Verfügung stehen, kann eine **Parameter-Messunsicherheit von 20% für Blei** (gerundeter Mittelwert sowie gerundeter Median über die gesamten Daten, Tabelle 7) zugrunde gelegt werden (Abbildung 12).

Im HORIZONTAL-Ringversuch (2007) werden Vergleichsstandardabweichungen von 13,8% und 7,1% bei Bodengehalten von 25,3 mg/kg TM und 28,48 mg/kg TM erzielt. Daraus können Parameter-Messunsicherheiten von 28% und 14%, die gut den vorliegenden Daten entsprechen, berechnet werden.

Kombinierte Messunsicherheiten wurden für Blei-Gehalte im Königwasserextrakt (Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung) von  $26 \pm 3$  mg/kg TM,  $57 \pm 5$  mg/kg TM und  $185 \pm 5$  mg/kg TM mit 7,7%, 7% und 2,7% geschätzt (SASTRE et al., 2002). Die Werte der ersten beiden Gehaltsniveaus stimmen unter Berücksichtigung eines Erweiterungsfaktors von 2 mit den geringsten Parameter-Messunsicherheiten der entsprechenden Gehaltsniveaus überein.

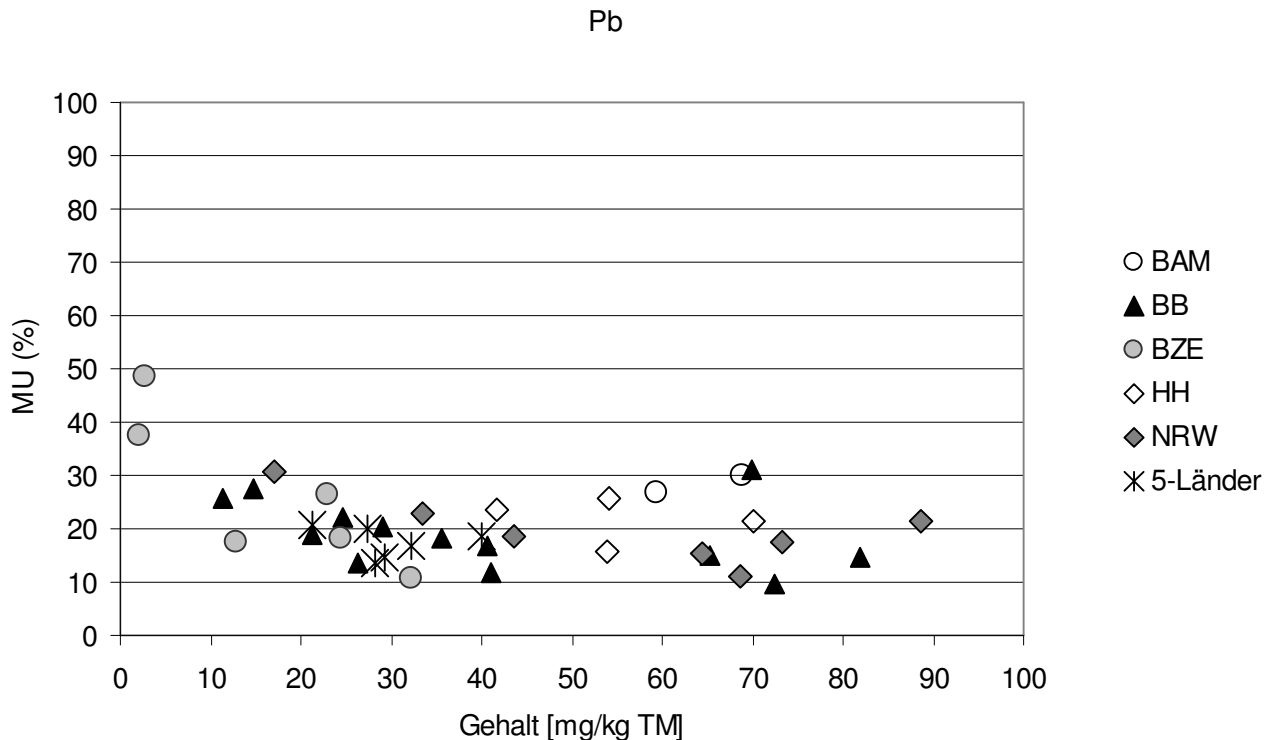


Abbildung 12: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Blei** im Königwasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM

Zink

Für Zink liegen in der BBODSCHV (1999) bisher nur Vorsorgewerte von 200 mg/kg TM (Bodenart Ton), 150 mg/kg TM (Bodenart Lehm/Schluff) und 60 mg/kg TM (Bodenart Sand) vor. Im Gehaltsbereich zwischen 10-100 mg/kg TM und 100-1000 mg/kg TM streut die Parameter-Messunsicherheit um 15%. Über den gesamten Gehaltsbereich beträgt der Mittelwert 15%, der Median 14% und der Modalwert 13% (Abbildung 13). Als Parameter-Messunsicherheit wird für Zink eine **Parameter-Messunsicherheit von 15%** vorgeschlagen (Tabelle 7).

Auch für Zink reihen sich die Parameter-Messunsicherheiten von 12% und 11%, die aus den Vergleichsstandardabweichungen des HORIZONTAL-Ringversuchs von 6,1% und 5,5% für Bodengehalte von 58,65 mg/kg TM und 79,99 mg/kg TM berechnet wurden, gut in die vorhandene Datenbasis ein (HORIZONTAL, 2007).

Für die Bestimmung von Zink im Königswasserextrakt wurden in SASTRE et al. (2002) für Gehalte (Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung) von  $111 \pm 9$  mg/kg TM,  $284 \pm 16$  mg/kg TM und  $1067 \pm 18$  mg/kg TM kombinierte Messunsicherheiten nach dem Bottom-up-Ansatz von 8,1%, 6,6% und 2,1% ermittelt. Mit einem Erweiterungsfaktor von 2 ergeben sich für die beiden niedrigsten Gehaltsniveaus erweiterte Messunsicherheiten von 16% und 13% gute Überstimmungen mit den Parameter-Messunsicherheiten der vorliegenden Daten der entsprechenden Gehaltsbereiche (Tabelle 7).

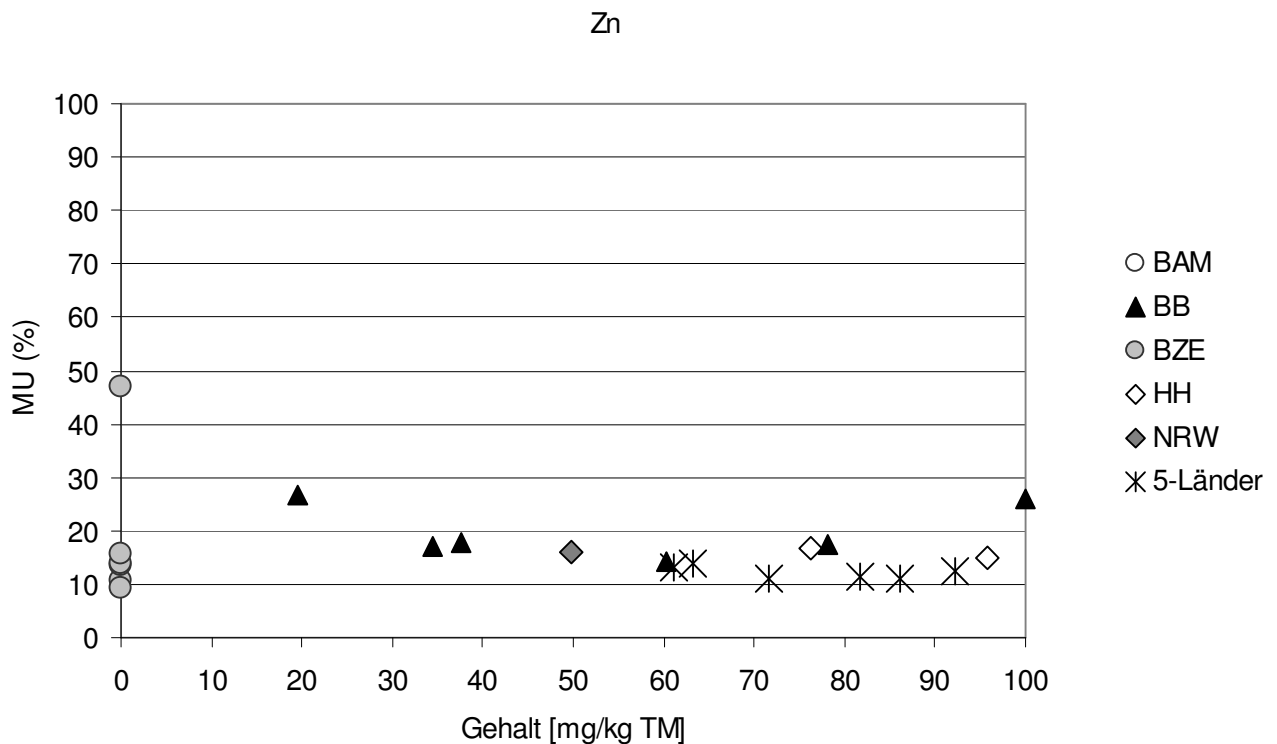


Abbildung 13: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Zink** im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM

Tabelle 6: **Arsen, Chrom und Kupfer im Königswasserextrakt -**  
 Statistische Kennwerte für die Gehalte  $\bar{x}$  der Ringversuchsbodenproben sowie für die  
 Parameter-Messunsicherheit  $MU$  aus Ringversuchen.  
 ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

	Arsen		Chrom		Kupfer	
	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)
Gehaltsbereich	gesamt		gesamt		gesamt	
Anzahl n	$n = 27$		$n = 59$		$n = 61$	
Median	20,02	24 (~25)	31,46	20 (~20)	34,90	15
Mittelwert	23,31	26 (~25)	100,95	21 (~20)	97,90	17 (~20)
Min	2,61	15	3,06	13	0,01	10
Max	72,91	49	893,77	38	773,10	34
Modalwert		24		20		12
Gehaltsbereich	< 10		< 10		< 10	
Anzahl n	$n = 7$		$n = 4$		$n = 7$	
Median	5,40	36	8,22	36	0,01	26
Mittelwert	5,56	36	7,25	33	4,09	26
Min	2,61	23	3,06	24	0,01	22
Max	8,09	49	9,50	38	9,57	30
Gehaltsbereich	10-100		10-100		10-100	
Anzahl n	$n = 20$		$n = 41$		$n = 41$	
Median	26,39	22	26,80	21	30,90	16
Mittelwert	29,53	22	29,23	22	37,10	17
Min	10,31	15	10,69	13	10,18	10
Max	72,91	47	97,64	32	85,87	34
Gehaltsbereich	100-1000		100-1000		100-1000	
Anzahl n	$n = 0$		$n = 14$		$n = 13$	
Median			288,26	15	268,21	12
Mittelwert			337,74	16	340,19	13
Min			121,80	13	113,20	10
Max			893,77	23	773,10	18



Tabelle 7: **Nickel, Blei und Zink im Königswasserextrakt -**  
 Statistische Kennwerte für die Gehalte  $\bar{x}$  der Ringversuchsbodenproben sowie für die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  aus Ringversuchen.  
 ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

	Nickel		Blei		Zink	
	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)
Gehaltsbereich	gesamt		gesamt		gesamt	
Anzahl n	n = 64		n = 64		n = 60	
Median	21,70	19 (~ 20)	69,34	16	152,85	14 (~15)
Mittelwert	37,73	22 (~ 20)	224,63	18 (~ 20)	349,28	15 (~15)
Min	2,23	12	2,13	10	0,01	9
Max	206,20	72	2072,91	49	2792,30	47
Modalwert		17		18		13
Gehaltsbereich	< 10		< 10		< 10	
Anzahl n	n = 12		n = 2		n = 6	
Median	7,57	23	-	-		
Mittelwert	7,10	29	2,42	43	0,05	18
Min	2,23	17	2,13	37	0,01	9
Max	9,60	66	2,71	49	0,10	47
Gehaltsbereich	10-100		10-100		10-100	
Anzahl n	n = 46		n = 36		n = 14	
Median	23,51	24	37,73	18	67,40	14
Mittelwert	30,86	31	42,81	20	64,81	15
Min	10,10	10	11,27	10	19,51	11
Max	84,59	72	88,65	31	95,90	27
Gehaltsbereich	100-1000		100-1000		100-1000	
Anzahl n	n = 6		n = 22		n = 34	
Median	-	-	222,39	14	211,59	14
Mittelwert	151,68	16	272,58	15	278,70	15
Min	102,50	14	103,35	11	100,00	10
Max	206,20	18	984,46	23	840,63	26
Gehaltsbereich	> 1000		> 1000		> 1000	
Anzahl n	n = 0		n = 4		n = 6	
Mittelwert			1708,38	13	1762,19	14
Min			1330,73	11	1066,35	12
Max			2072,91	16	2792,30	16

### Cadmium

Der Gehaltsbereich der Ringversuchsbodenproben von Cadmium befindet sich zwischen 0,01 mg/kg TM und 35,63 mg/kg TM. Durch die vorliegenden Daten wird der Gehaltsbereich der Vorsorgewerte, des Maßnahmenwertes im Schadstoffübergang Boden-Nutzpflanze auf Grünlandflächen sowie der Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch für Kinderspielflächen, Haus- und Nutzgärten sowie Wohngebiete abgedeckt. Für den Wirkungspfad Boden-Mensch existieren für die Gehalte der Prüfwerte für Park- und Freizeitflächen von 50 mg/kg TM und für Industrie-/ Gewerbeflächen von 60 mg/kg TM keine Daten.

Über den gesamten Gehaltsbereich wurde für die Parameter-Messunsicherheit ein Mittelwert von 32% und ein Median von 25% berechnet. Der häufigste ermittelte Wert, der Modalwert, beträgt für die Parameter-Messunsicherheit 25%. Das Minimum liegt bei 12% und das Maximum bei 104% (Tabelle 7).

Eine differenzierte Angabe der Parameter-Messunsicherheit in dem Gehaltsbereich der Vorsorgewerte sowie dem der Prüf- und Maßnahmenwerte wird für Cadmium vorgeschlagen, da sich die Messunsicherheit in den entsprechenden Gehaltsbereichen deutlich unterscheidet.

Der Gehaltsbereich  $> 2$  mg/kg TM wird für den Prüfwerte- und Maßnahmenwertebereich von Cadmium (2 - 60 mg/kg TM) herangezogen. In diesem Gehaltsbereich beträgt die Parameter-Messunsicherheit im Mittelwert 19% und im Median 18%. Eine **Parameter-Messunsicherheit von 20%** wird demzufolge für den **Prüfwert- und Maßnahmenwertebereich** angegeben.

Für den **Vorsorgewertebereich**  $< 2$  mg/kg TM (siehe auch Abbildung 14) wird auf der Grundlage des Mittelwertes von 43% und des Median von 36% eine **Parameter-Messunsicherheit von 40%** vorgeschlagen.

Für einen Bodengehalt von 0,38 mg/kg TM wurde im Ringversuch zur horizontalen Normung eine Vergleichsstandardabweichung von 20,1% ermittelt (HORIZONTAL, 2007). Daraus kann eine Parameter-Messunsicherheit von 40% berechnet werden, die den vorliegenden Daten im Vorsorgewertebereich entspricht.

In SASTRE et al. (2002) wurden Messunsicherheiten nach dem Bottom-up-Ansatz für die Cadmium-Bestimmung im Königswasserextrakt von 2,7% bei einem Gehalt von  $73 \pm 2$  mg/kg TM, 5,2% bei  $13,4 \pm 0,6$  mg/kg TM sowie 33% bei einem Gehalt von  $0,24 \pm 0,02$  mg/kg TM geschätzt.

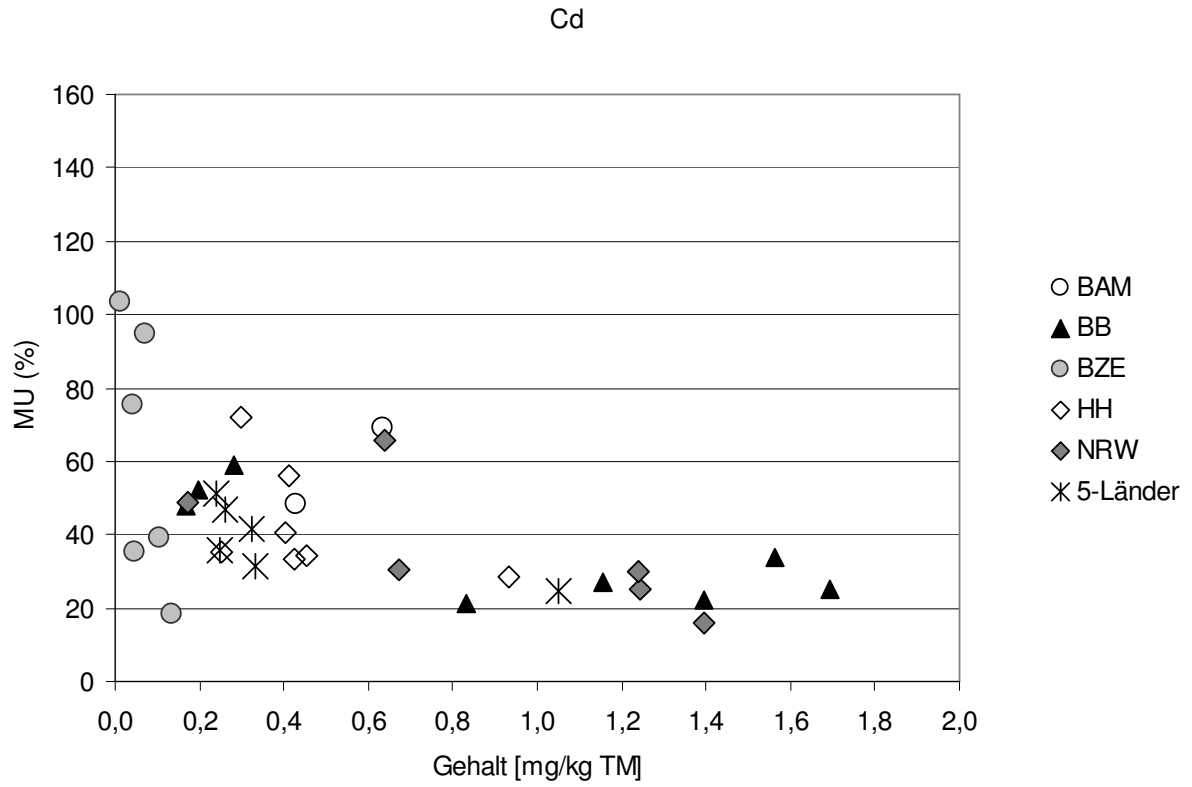


Abbildung 14: Parameter-Messunsicherheit  $MU$  von **Cadmium** in Königswasser für Gehalte der Ringversuchsbodenproben  $< 2 \text{ mg/kg TM}$

Quecksilber

Das Maximum der Quecksilber-Gehalte in den Ringversuchsbodenproben beläuft sich auf 42,2 mg/kg TM. Die vorhandenen Daten wurden für Quecksilber in < 2 mg/kg TM für den Gehaltsbereich der Vorsorgewerte und > 2 mg/kg TM für den Gehaltsbereich der Prüfwerte aufgeteilt.

Im Anhang 2 der BBodSchV sind für Quecksilber ein Maßnahmenwert von 2 mg/kg TM sowie Prüfwerte zwischen 5 mg/kg TM und 80 mg/kg TM festgelegt. Für den **Maßnahmen- und Prüfwertbereich** werden nur die Gehalte > 2 mg/kg TM berücksichtigt. Für diesen Gehaltsbereich wurde ein Median von 24% und ein Mittelwert von 25% geschätzt, so dass die **Parameter-Messunsicherheit mit rund 20%** angegeben werden kann.

Die Vorsorgewerte von Quecksilber sind festgelegt bei 1 mg/kg TM (Bodenart: Ton), 0,5 mg/kg TM (Bodenart: Lehm/Schluff) und bei 0,1 mg/kg TM (Bodenart: Sand). Der Median liegt im Gehaltsbereich < 2 mg/kg TM bei 34% und der entsprechende Mittelwert bei 40% (Abbildung 15). Dies kann zu einer **Parameter-Messunsicherheit von 40% für den Vorsorgewertebereich** zusammengefasst werden.

In GUEVARA-RIBA et al. (2006) wurden für die Quecksilberbestimmung im Königswasserextrakt Messunsicherheiten aus der Messung von zertifizierten Referenzmaterialien (Sediment) bestimmt. Die Messunsicherheit wurde im Wesentlichen nach dem Nordtest-Ansatz aus der Kombination der systematischen Messabweichung sowie der laborinternen Präzision ermittelt. Es wurden kombinierte Messunsicherheiten von 10,03% mit der Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS), 6,65% mit der Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS) und 5,2% mit der ICP-MS aus der Messung ermittelt. Dies entspricht erweiterten Messunsicherheiten von etwa 20%, 13% und 10%.

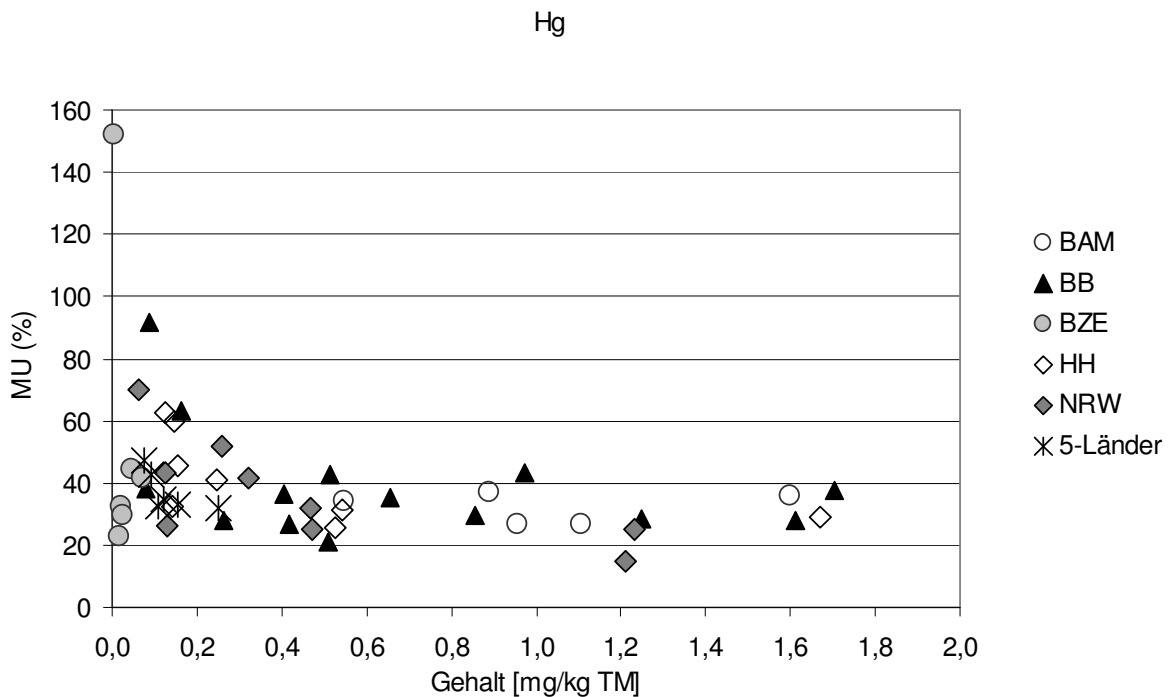


Tabelle 8: **Elemente in Königswasser – Cadmium, Quecksilber -**  
 Statistische Kennwerte für die Gehalte  $\bar{x}$  der Ringversuchsbodenproben sowie für die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  aus Ringversuchen.  
 ~: Vorschläge zur Angabe der Messunsicherheit

	Cadmium		Quecksilber	
	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)
Gehaltsbereich	gesamt		gesamt	
Anzahl n	$n = 65$		$n = 60$	
Median	1,40	25	0,49	32
Mittelwert	5,22	32	2,44	37
Min	0,01	12	0,01	15
Max	35,63	104	42,20	152
Modalwert		25		23
Gehaltsbereich	< 2		< 2	
Anzahl n	$n = 35$		$n = 48$	
Median	0,41	36 (~ 40)	0,26	34
Mittelwert	0,56	43 (~ 40)	0,49	40 (~ 40)
Min	0,01	16	0,01	15
Max	1,69	104	1,71	152
Gehaltsbereich	> 2		> 2	
Anzahl n	$n = 30$		$n = 12$	
Median	6,62	18 (~ 20)	5,79	24 (~ 20)
Mittelwert	10,65	19 (~ 20)	10,25	25
Min	2,15	12	2,04	19
Max	35,63	31	42,20	31

#### 4.1.2 Arsen- und Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt

Basierend auf der Arsen- und Elementbestimmung in 1 molarer Ammoniumnitratlösung nach DIN 19730: 1997-06 wurden in der BBodSchV (1999) Maßnahmen- und Prüfwerte für den Transfer Boden-Pflanze von Schwermetallen und Arsen festgelegt. Bisher wurden zur Arsen- und Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt nach DIN 19730: 1997-06 nur von der BAM und vom Institut für Hygiene und Umwelt in Hamburg Ringversuche veranstaltet.

Für die Arsen- und Elementbestimmung in Ammoniumnitratextrakt sind die Ergebnisse in Tabelle 9 dargelegt. Die Parameter-Messunsicherheit liegt für Cadmium, Kupfer, Nickel, Thallium und Zink in einer vergleichbaren Größenordnung von etwa 40%. Für Arsen und Blei wurden Mittelwerte der Parameter-Messunsicherheiten von 61% und 54% ermittelt.

Im 11. BAM-Altlastenringversuch (BAM, 2006) war im Vergleich zum 6. und 8. BAM-Altlastenringversuch (BAM, 2000; 2003) für jedes der Elemente im Ammoniumnitratextrakt eine Verbesserung der aus den Ringversuchsergebnissen berechneten Vergleichsstandardabweichung zu verzeichnen. Insgesamt zeigt sich aber für die Elemente im Ammoniumnitratextrakt, dass die Ergebnisse entweder ausnahmslos über oder unter den Referenzwerten der Ringversuchsbodenproben lagen. Dies weist auf nicht standardisierte Bedingungen hin, denn bereits geringfügige Unterschiede im pH-Wert können einen erheblichen Einfluss auf die Extraktionseffizienz haben (BAM, 2006).

Im Jahr 2006 durchgeführten Ringversuch des Institutes für Hygiene und Umwelt (HH, 2006) war ebenfalls eine Verbesserung gegenüber dem Ringversuch von 2004 (HH, 2004) zu beobachten. Was hier auf die weitgehend einheitliche Vorgehensweise der Laboratorien, die in den meisten Fällen 20 g der Probe extrahierten und ohne Zentrifugation über 30 mm bis 50 mm große Membranfilter mit 0,45 µm Porengröße filtrierten (HH, 2006), sowie die zunehmende Erfahrung der Laboratorien zurückgeführt werden kann.

Die dennoch im Vergleich zu den Elementen im Königswasserextrakt deutlich höheren Vergleichsstandardabweichungen können eventuell auf den fehlenden Einsatz von zertifiziertem Referenzmaterialien für die Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt zurückgeführt werden. Denn so haben die Laboratorien, die dieses Verfahren anwenden, Probleme, ihre Leistung zu bestimmen (TRAUB & SCHARF, 2001). Das zertifizierte Referenzmaterial BCR® – 483 ist neben der Extraktion in EDTA und Essigsäure (zertifizierte Werte) auch für die Extraktion mit Calciumchlorid-, Natriumnitrat- und Ammoniumnitratlösung (indikative Werte) geeignet (QUEVAUVILLER, 1997; IRMM, 2007). Für die Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt nach DIN 19730: 1997-06 erwies sich das zertifizierte Referenzmaterial BCR® – 483 (IRMM, 2007) in PUEYO et al. (2004) als geeignet.

Um die Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Laboratorien zu berücksichtigen, werden für die Elemente Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink nur die Ringversuche aus dem Jahr 2006 der BAM und des Institutes für Hygiene und Umwelt in Hamburg für einen Vorschlag zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit berücksichtigt. Auf dieser Basis können **Parameter-Messunsicherheiten von 30% für Cadmium, Kupfer, Nickel, und Zink angegeben** werden.

Für **Arsen und Blei** werden die gerundeten Mittelwerte zur Angabe der **Parameter-Messunsicherheit** mit **50%** zugrunde gelegt.

Die schlechte Reproduzierbarkeit für Blei im Ammoniumnitratextrakt wird auch durch die Standardabweichung des indikativen Mittelwertes des Referenzmaterials BCR® – 483 (IRMM, 2007) sowie in Untersuchungen von PUEYO et al. (2004) bestätigt.

Tabelle 9: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für die Arsen- und Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
As	0,057	35,7	71	BAM, 2003
	0,087	27,6	55	
	0,130	30,2	60	
	0,139	34,8	70	HH, 2004
	0,176	23,2	46	HH, 2006
<b>Mittelwert As</b>			<b>61</b>	
Cd	0,46	19,6	39	BAM, 2000a
	0,448	15,6	31	BAM, 2003
	0,291	16,4	33	
	0,166	18,0	36	
	0,5	11,7	23	BAM, 2006
	0,47	13,6	27	
	0,49	12,0	24	
	0,041	17,1	34	HH, 2002a
	0,020	31,6	63	HH, 2004
	0,020	17,6	35	HH, 2006
<b>Mittelwert Cd</b>			<b>35</b>	
Cu	1,48	15,4	31	BAM, 2000a
	1,606	15,9	32	BAM, 2003
	1,438	18,0	36	
	1,248	17,2	34	
	2,02	16,1	32	BAM, 2006
	1,2	15,9	32	
	0,91	15,9	32	
	0,087	28,2	56	HH, 2002a
	0,387	18,0	36	HH, 2004
	0,743	14,2	28	HH, 2006
<b>Mittelwert Cu</b>			<b>35</b>	

Fortsetzung Tabelle 9

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
Ni	3,09	18,4	37	BAM, 2000a
	1,697	16,5	33	BAM, 2003
	1,205	17,7	35	
	0,773	15,6	31	
	0,163	14,8	30	HH, 2002a
	0,033	40,8	82	HH, 2004
	0,441	14,5	29	HH, 2006
<b>Mittelwert Ni</b>			<b>40</b>	
Pb	0,06	63,5	127 <sup>a)</sup>	BAM, 2000a
	0,585	14,9	30	HH, 2002a
	0,071	34,6	69	HH, 2004
	0,065	31,1	62	HH, 2006
<b>Mittelwert Pb</b>			<b>54</b>	
Tl	10,329	23,3	47	HH, 2004
	0,524	14,0	28	HH, 2006
<b>Mittelwert Tl</b>			<b>37</b>	
Zn	41,94	10,2	20	BAM, 2000a
	6,892	28,2	56	BAM, 2003
	3,479	25,3	51	
	1,595	19,4	39	
	37,6	12,2	24	BAM, 2006
	38,1	12,6	25	
	32,1	15,7	33	
	7,466	13,4	27	HH, 2002a
	0,365	31,1	62	HH, 2004
	3,888	13,9	28	HH, 2006
<b>Mittelwert Zn</b>			<b>36</b>	

a) ohne Berücksichtigung



#### 4.1.3 Bodensättigungsextrakt und S4-Eluat

Zur Abschätzung von Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser sind in der BBodSchV (1999) das Bodensättigungsextrakt, das S4-Eluat (DIN 38414-4: 1984-10) für anorganische Stoffe sowie ein Säulentest oder ein Lysimeterversuch für organische Stoffe vorgesehen.

Ringversuche zur Elementbestimmung im Bodensättigungsextrakt und im S4-Eluat wurden vom Institut für Hygiene und Umwelt veranstaltet. Die Konzentrationen, die Vergleichsstandardabweichungen und die Parameter-Messunsicherheit sind für das Bodensättigungsextrakt in Tabelle 10 und für das S4-Eluat in Tabelle 11 dargelegt.

Die Elemente Arsen, Cadmium, Kupfer und Zink im Bodensättigungsextrakt weisen eine vergleichbare Größenordnung der Parameter-Messunsicherheit von rund 60% auf. Parameter-Messunsicherheiten > 100% wurden für Chromat, Quecksilber und Blei bestimmt. Für Chrom wurde ein Mittelwert der Parameter-Messunsicherheit von 80% ermittelt.

Die Parameter-Messunsicherheiten, die für die Elementbestimmung im S4-Eluat berechnet wurden, erstrecken sich von 35% (Arsen) bis etwa 116% (Blei).

Die Ergebnisse der einbezogenen Ringversuche verdeutlichen insbesondere bei einigen Elementen eine schlechte Reproduzierbarkeit der Elementbestimmung im Bodensättigungsextrakt und S4-Eluat, die sich in den hohen Vergleichsstandardabweichungen ausdrückt. Aus diesem Grunde wurde keine verallgemeinernde Parameter-Messunsicherheit abgeleitet.

Batch- und Extraktionsverfahren sind im Grundsatz für die Untersuchung des Auslaugungsverhaltens von anorganischen Stoffen, wenn die Durchführung insbesondere im Hinblick auf die Vorbehandlung des Sickerwassers für die Analyse stringent festgelegt ist, geeignet (KALBE et al., 2007).

Im Zuge der Novellierung der BBodSchV werden das Bodensättigungsextrakt sowie der Säulentest durch normierte Verfahren, die bereits als Normentwürfe vorliegen (Norm-Entwurf DIN 19528: 2007-07; Norm-Entwurf DIN 19529: 2007-07) ersetzt werden. Der Säulentest zeigte im Ringversuch eine gute Reproduzierbarkeit für die anorganischen Stoffe und die PAK, so dass dieser sowohl für die anorganischen als auch für die organischen Stoffe geeignet ist (KALBE et al., 2007).

Tabelle 10: Konzentrationen der Ringversuchsproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  und die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für die Arsen- und Elementbestimmung im Bodensättigungsextrakt

Parameter	Konzentration [µg/l]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
As	11,53	32,4	65	HH, 2002a
	70,8	23,2	46	HH, 2004
	53,44	34,7	69	HH, 2006
<b>Mittelwert As</b>			<b>60</b>	
Cd	7,57	28,4	57	HH, 2002a
	9,27	30	60	HH, 2004
	11,1	29,2	58	HH, 2006
<b>Mittelwert Cd</b>			<b>58</b>	
<b>Chromat</b>	31882	53,8	<b>108</b>	HH, 2006
<b>Cobalt</b>	411,7	22,5	<b>45</b>	HH, 2006
Cr	5,5	38,6	77	HH, 2002a
	12,3	59,3	119	HH, 2004
	174	22,6	45	HH, 2006
<b>Mittelwert Cr</b>			<b>80</b>	
Cu	135,29	33,3	67	HH, 2002a
	253,1	42,6	85	HH, 2004
	314,9	13,5	27	HH, 2006
<b>Mittelwert Cu</b>			<b>60</b>	
Hg	1,11	78,9	158	HH, 2004
	0,34	71	142	HH, 2006
<b>Mittelwert Hg</b>			<b>150</b>	
Pb	8,89	67,4	135	HH, 2002a
	36,8	51,4	103	HH, 2004
	17,56	58,5	117	HH, 2006
<b>Mittelwert Pb</b>			<b>118</b>	
Zn	1498,5	26,5	53	HH, 2002a
	222,9	38,9	78	HH, 2004
	2142	20,8	42	HH, 2006
<b>Mittelwert Zn</b>			<b>57</b>	

Tabelle 11: Konzentrationen der Ringversuchsproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  und die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für die Arsen- und Elementbestimmung im S4-Eluat

Parameter	Konzentration [µg/l]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
As	22,84	17,5	35	HH, 2002a
Cd	0,91	27	54	
Cr	3,81	38,4	77	
Hg	0,13	33,4	67	
Pb	9,22	57,8	116	
Zn	180,05	22,6	45	

#### 4.1.4 Cyanide

In der BBodSchV wird der Norm-Entwurf der DIN ISO 11262: 1994-06 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Cyanid (ISO/CD 11262: 1993)“ für die Bestimmung der Cyanide angegeben. Inzwischen liegt auf der ISO-Ebene eine veröffentlichte Norm (ISO 11262: 2003-09) vor, die aber, aufgrund der schlechten Validierungsergebnisse für leichtfreisetzbare Cyanide, nicht als DIN übernommen wurde (NESTLER, 2007a).

Neben dem Norm-Entwurf DIN ISO 11262: 1994-06 steht in der Zwischenzeit auch die DIN ISO 17380: 2006-05 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Gehalts an gesamtem Cyanid und leicht freisetzbarem Cyanid - Verfahren mit kontinuierlicher Fließanalyse (ISO 17380: 2004)“ zur Verfügung. Für die Gesamtcyanidbestimmung werden mit Bodengehalten von 7,73 mg/kg TM, 31,8 mg/kg TM und 193 mg/kg TM Vergleichsstandardabweichungen von 13,3%, 10,5% und 10,8% erzielt. Die Parameter-Messunsicherheit ergibt entsprechende Werte von 27%, 21% und 22%.

Die Parameter-Messunsicherheiten der Cyanide, die aus den Vergleichsstandardabweichungen des BAM-Ringversuches (BAM, 2001) sowie der Ringversuche des Instituts für Hygiene und Umwelt geschätzt (HH, 2000b<sup>2</sup>; 2004) befinden sich jedoch deutlich über denen der DIN ISO 17380: 2006-05. Die Werte, die der Tabelle 12 zu entnehmen sind, rangieren weitgehend gehaltsunabhängig zwischen 31% und 49%.

Im Anhang 2 der BBodSchV werden für die Gesamtcyanide Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Mensch von 50 mg/kg TM und 100 mg/kg TM angegeben. Die in Ringversuchen untersuchten Gehalte decken diesen Gehaltsbereich ab. Auf der Grundlage der vorhandenen Daten wird der Mittelwert als **Parameter-Messunsicherheit von 40%** vorgeschlagen.

Da den Laboratorien bisher keine zertifizierten Referenzmaterialien für die verfahrensdefinierte Cyanidbestimmung nach dem Norm-Entwurf der DIN ISO 11262: 1994-06 zur Verfügung stehen, können die Laboratorien nicht ihre Leistungsfähigkeit bestimmen. Dies ist sicherlich eine Ursache der hohen Vergleichsstandardabweichungen in den Ringversuchen. Darüber hinaus fehlte bisher eine geeignete Norm, die die Verfahrensschritte detailliert festlegt.

Tabelle 12: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für Cyanide.

~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
Cyanide	86,6 <sup>a)</sup>	15,6	31	BAM, 2001
	81,7 <sup>a)</sup>	22,2	44	
	50,9 <sup>a)</sup>	18,3	37	
	48,2 <sup>a)</sup>	25,5	51	
	131,4	15,4	31	HH, 2000b
	4,79	24,3	49	
	2039,5	17,5	35	HH, 2004
Mittelwert			40 (~40)	

<sup>a)</sup> Sollwerte

<sup>2</sup> Alternativ konnte die DIN 38405 D13: 1981-02 eingesetzt werden.

#### 4.1.5 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF)

Zur Validierung des Verfahrens der DIN 38414-24: 2000-10 wurde ein Ringversuch mit der Matrix Klärschlamm durchgeführt. In Tabelle 13 sind die internationalen Toxizitätsäquivalente (ITEQ) der Ringversuchsbodenproben, die Vergleichsstandardabweichungen und die daraus geschätzte Parameter-Messunsicherheit dargelegt.

Da in der BBODSCHV (1999) die DIN 38414-24: 2000-10 als Untersuchungsverfahren vorgeschrieben ist, wird für die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane der gerundete Mittelwert als **Parameter-Messunsicherheit von 60%** aus Tabelle 13 herangezogen.

Tabelle 13: Mittelwert der Toxizitätsäquivalente (ITEQ) von polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofuranen, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus DIN 38414-24: 2000-10 sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für die Matrix Klärschlamm. ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

	ITEQ ng/kg	$s_R$ (%)	$MU$ (%)
Probe 1	29,9	35,5	71
Probe 2	21,5	25,4	51
Mittelwert			61 (~60)

Ein Ringversuch „Dioxine im Boden“ wurde von der Unterarbeitsgruppe „Referenzmeßprogramme“ der Bund/Länder Arbeitsgruppe „Dioxine“ veranstaltet (ROTARD et al., 1999). Als Analysenverfahren wurden die jeweiligen „Hausverfahren“ der Laboratorien, unter der Voraussetzung, dass diese den Vorgaben der (ABFKLÄRV, 1992) Anhang 1<sup>3</sup> entsprechen, eingesetzt. Die Ergebnisse des Ringversuchs, die in Tabelle 14 zusammengefasst sind, weisen darauf hin, dass unter Berücksichtigung der Gehaltsniveaus, durchaus eine bessere Reproduzierbarkeit erzielt werden kann.

Wie die Ergebnisse von STEINKE et al. (2002) zitiert in REINER et al. (2006) zeigen, liegen laborinterne Messunsicherheiten für die Bestimmung von polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane in Böden, die entsprechend dem EURACHEM/CITAC-Leitfaden (2004) ermittelt wurden, zwischen 15% und 20%.

Tabelle 14: Toxizitätsäquivalente (TEQ) von polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofuranen, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus dem Ringversuch „Dioxine im Boden“ sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$

	TEQ ng/kg TM	$s_R$ (%)	$MU$ (%)
Probe 1	2,06	27,7	55
Probe 2	105	11,3	23
Mittelwert			39

<sup>3</sup> Richtlinie E VDI 3499 Blatt 3: 1996-12 sowie insbesondere Richtlinie EN 1948 Teil 2 und 3: 1997

#### 4.1.6 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Im Zuge der Novellierung der BBodSchV sind für die Bestimmung der PAK in Böden die DIN ISO 13877: 2000-01 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren (ISO 13877: 1998)“ sowie die DIN ISO 18287: 2006-05 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) - Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS) (ISO 18287: 2006)“ vorgesehen.

Der Stand der Technik zur PAK-Routineanalytik in der Bundesrepublik Deutschland lässt sich mit der Verteilung der Extraktions- sowie der Messmethoden im Rahmen des 12. BAM Altlastenringversuches darstellen (BAM, 2007). Die Laboratorien verwendeten zu 35,4% die Extraktion im Ultraschallbad im geschlossenen Gefäß, zu 29,1% die klassische Soxhletextraktion, zu 25,2% verschiedene Schütteltechniken und zu 7,9% die ASE®. Als Messmethoden setzten 56,7% HPLC, 42,5% GC/MS und 0,8% GC/FID ein.

Zur Bestimmung der Parameter-Messunsicherheit für die 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK<sub>16</sub>) wurden Vergleichsstandardabweichungen, die in Ringversuchen der BAM, des Instituts für Hygiene und Umwelt, Bereich Umweltuntersuchungen, der Hansestadt Hamburg sowie in NRW ermittelt wurden, herangezogen. In der Abbildung 16 und Abbildung 17 sind die Parameter-Messunsicherheiten, die aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung der Ringversuchsergebnisse berechnet wurden, über die Bodengehalte der PAK<sub>16</sub> sowie für Benzo(a)pyren (BaP) abgebildet.

Für die Summe der PAK<sub>16</sub> sind in der BBODSCHV bisher nur Vorsorgewerte (10 mg/kg TM bei einem Humusgehalt > 8% und 3 mg/kg TM bei einem Humusgehalt ≤ 8%) festgelegt. Die Spannweite der Bodengehalte, die durch die vorliegenden Ringversuche abgedeckt wird, liegt für die PAK<sub>16</sub> zwischen 3,61 mg/kg TM und 493,9 mg/kg TM.

Für die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zeichnet sich eine Gehaltsabhängigkeit ab, so dass im niedrigeren Gehaltsbereich höhere Parameter-Messunsicherheiten als für den hohen Gehaltsbereich gegeben sind. Im Gehaltsbereich < 50 mg/kg TM streut die Parameter-Messunsicherheit etwa zwischen 30% und 60%, während im Gehaltsbereich > 50 mg/kg TM die Parameter-Messunsicherheit annähernd konstante Werte von etwa 30% einnimmt. Die Parameter-Messunsicherheit liegt über dem gesamten Gehaltsbereich der Ringversuchsbodenproben für die PAK<sub>16</sub> zwischen 27% und 71%. Der Median der Parameter-Messunsicherheit beträgt 36% und der Mittelwert 39%. **Diese auf 40% gerundeten Werte werden als Parameter-Messunsicherheit für die PAK<sub>16</sub> vorgeschlagen.**

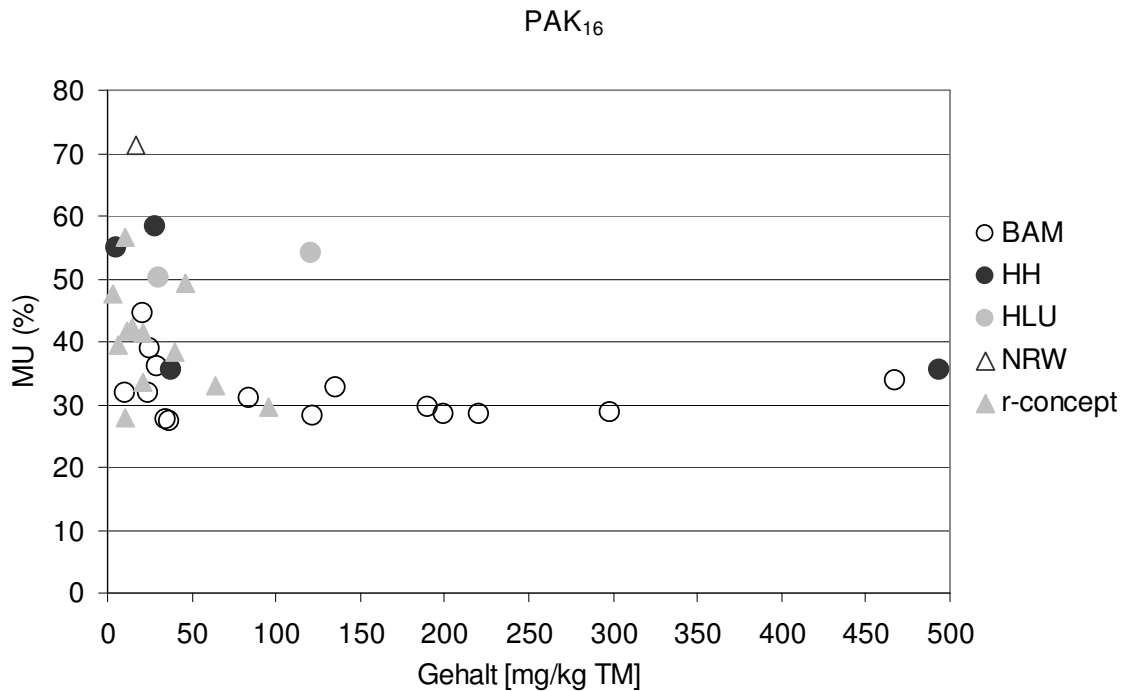


Abbildung 16: Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für die **Summe der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK<sub>16</sub>)** über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben

Die Prüfwerte der BBodSchV liegen für Benzo(a)pyren zwischen 1 mg/kg TM und 12 mg/kg TM und die Vorsorgewerte bei 0,3 mg/kg TM und 1 mg/kg TM. Die Ringversuchsdaten decken für Benzo(a)pyren eine Spannweite Bodengehalte zwischen 0,09 mg/kg TM und 15,60 mg/kg TM ab (Tabelle 16), so dass der für die Bodenwerte relevante Gehaltsbereich erfasst wird. Durch die vorliegenden Ringversuchsdaten wird der Gehaltsbereich der Vorsorgewerte und Prüfwerte im Wesentlichen abgedeckt, so dass im Vollzug der BBodSchV eine entsprechende Variabilität der Parameter-Messunsicherheit zu erwarten ist.

Die Parameter-Messunsicherheit liegt in dem Gehaltsbereich der Ringversuchsbodenproben für Benzo(a)pyren zwischen 30% und 77%. Wobei sich eine Gehaltsabhängigkeit der Parameter-Messunsicherheit derart abzeichnet, dass mit abnehmenden Bodengehalten die Parameter-Messunsicherheit tendenziell größer ist (Abbildung 17). Der Median über die gesamten vorliegenden Vergleichsstandardabweichungen befindet sich bei 48% und der Mittelwert bei 51%. **Zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit wird für Benzo(a)pyren der Mittelwert von 50% vorgeschlagen.**

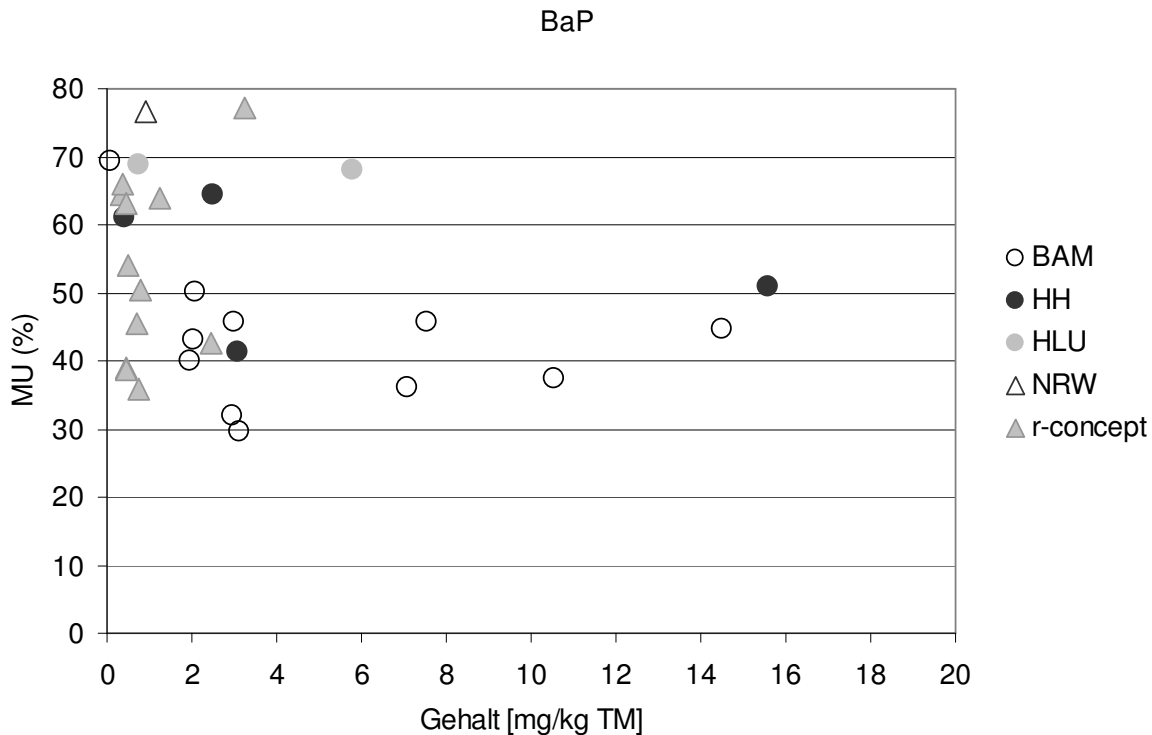


Abbildung 17: Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für **Benzo(a)pyren (BaP)** über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben

Im 9., 10. und 12. BAM Ringversuch ließen sich keine signifikanten Effekte auf die Ringversuchsergebnisse durch die Anwendung unterschiedlicher Bestimmungsverfahren (GC-MS vs. HPLC) und verschiedener Extraktionsverfahren (Heiß- vs. Kaltextraktionsverfahren) feststellen. Insgesamt zeigte sich in diesen BAM-Ringversuchen, dass der Großteil der Laboratorien die PAK-Analytik beherrschten. Dies ist zum einen auf die längere Etablierung dieses Parameters in den Laboratorien und zum anderen auf den Einsatz von zertifizierten Referenzmaterialien zurückzuführen. (BAM 2004b; BAM 2005, BAM 2007)

Bei den in der Analytik der PAK auftretenden Fehlerquellen stehen die laborbedingten Einflüsse, die in den Angaben zu den Messbedingungen nicht spezifiziert werden, im Vordergrund (BAM 2004b; BAM 2005, BAM 2007), so dass diese vermutlich zu hohen Vergleichsstandardabweichungen in Ringversuchen führen können.

Mit der superkritischen Fluid Extraktion wurden etwa vergleichbare Größenordnungen der Vergleichsstandardabweichungen, jedoch für einen deutlich geringeren Gehaltsbereich der Einzelsubstanzen zwischen 0,08 mg/kg TM und 1,68 mg/kg TM im Ringversuch erzielt. Für 11 untersuchte Einzelsubstanzen der PAK wurden Vergleichsstandardabweichungen zwischen 8% (Fluoranthen) und 30% (Dibenzo(a,h)anthracen) bestimmt. Die Vergleichsstandardabweichung von Benzo(a)pyren betrug 22% bei einem Ringversuchsmittelwert von 0,56 mg/kg (HARTONEN et al. 2002).

In Kapitel 4.2.2 wird der Zusammenhang zwischen den Gehalten der Ringversuchsbodenproben und der Vergleichsstandardabweichung beschrieben und im Kapitel 4.3.1 werden laborinterne Messunsicherheiten aus der Messung zertifizierter Referenzmaterialien dargestellt und diskutiert.

Tabelle 15: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK<sub>16</sub>).  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
PAK <sub>16</sub>	220,30 <sup>a)</sup>	14,3	29	BAM, 2001
	199,50 <sup>a)</sup>	14,2	29	
	135,95 <sup>a)</sup>	16,4	33	
	122,22 <sup>a)</sup>	14,0	28	
	84,28	15,5	31	BAM, 2004b
	34,45	13,8	28	
	24,07	16,0	32	
	10,31	15,9	32	
	467,68	16,9	34	BAM, 2005
	298,7	14,4	29	
	190,27	14,8	30	
	29,32	18,0	36	BAM, 2007
	20,67	22,3	45	
	36,43	13,6	27	
	24,72	19,4	39	
	28,04	29,1	58	HH, 2003b
	4,83	27,4	55	
	493,9	17,7	35	HH, 2004
	37,95	17,8	36	HH, 2006
	120,6	27,0	54	DIN ISO 18287: 2006-05
	30,3	25,1	50	NRW, 2005
	16,37	35,7	71	
	46,16	24,6	49	R-CONCEPT, 2001
	3,61	23,8	48	
	20,55	20,7	41	R-CONCEPT, 2002
	6,09	19,7	39	
	10,36	28,3	57	R-CONCEPT, 2003
	11,40	20,9	42	
	63,64	16,5	33	R-CONCEPT, 2004
	15,07	21,1	42	
10,27	13,9	28	R-CONCEPT, 2005	
96,05	14,8	30		
21,26	16,8	34	R-CONCEPT, 2006	
39,42	19,2	38		
Median			36 (~40)	
Mittelwert			39 (~40)	
Min	3,61		27	
Max	493,9		71	

a) Sollwerte aus dem Ringversuch



Tabelle 16: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  von Benzo(a)pyren.  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
Benzo(a)pyren	7,53	22,9	46	BAM, 2004b
	2,94	16,0	32	
	1,97	19,9	40	
	0,09	34,6	69	
	14,49	22,4	45	BAM, 2005
	10,53	18,7	37	
	7,08	18	36	
	3,01	22,8	46	BAM, 2007
	2,10	25,1	50	
	3,11	14,8	30	
	2,03	21,5	43	HH, 2003b
	2,48	32,2	64	
	0,43	30,5	61	HH, 2004
	15,6	25,5	51	HH, 2006
	3,08	20,7	41	DIN ISO 18287: 2006-05
	5,78	34,0	68	NRW, 2005
	0,75	34,4	69	R-CONCEPT, 2001
	0,92	38,3	77	
	3,24	38,6	77	R-CONCEPT, 2002
	0,32	32,2	64	
	1,26	31,9	64	R-CONCEPT, 2003
	0,39	32,9	66	
	0,45	19,5	39	R-CONCEPT, 2004
	0,76	17,9	36	
	0,48	31,5	63	R-CONCEPT, 2005
	0,51	27,0	54	
	0,47	19,3	39	R-CONCEPT, 2006
	2,46	21,3	43	
0,7	22,7	45		
0,77	25,1	50		
Median			48 (~50)	
Mittelwert			51 (~50)	
Min	0,09		30	
Max	15,6		77	

#### 4.1.7 Organochlorpestizide

Die Ringversuche zu DDT (CAS-Nr.: 50-29-3; Synonyme: 4,4'-DDT, Dichlordiphenyltrichlorethan, 1,1'-(2,2,2-Trichlorethyliden)bis (4-chlorbenzol), p,p'-DDT) in Bodenproben lieferten Vergleichsstandardabweichungen zwischen 20% und 47% (Tabelle 17). Die daraus berechneten Parameter-Messunsicherheiten befinden sich entsprechend zwischen 40 und 94%. Der Mittelwert liegt bei **70% für die Parameter-Messunsicherheit** und dieser wird zur Angabe der Messunsicherheit vorgeschlagen.

Tabelle 17: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für DDT.

~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
4,4'-DDT	24,39	37,2	74	HH, 2006
	125	39,8	80	BAM, 1998a
	192,5	42,7	85	BAM, 2001
	75,4	40,8	82	
	59,5	39,8	80	
	1,62	20,2	40	R-CONCEPT, 2004
	1,42	32,0	64	
	16,45	47,2	94	R-CONCEPT, 2005
	2,86	22,8	46	
	8,84	33,0	66	R-CONCEPT, 2006
	1,16	27,6	55	
Mittelwert			<b>70 (~70)</b>	
Min	1,16		40	
Max	16,45		94	

Aus den Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen wurden für Hexachlorbenzol Parameter-Messunsicherheiten zwischen 38% und 70% berechnet (Tabelle 18). Der Mittelwert beträgt 55%, so dass eine auf **60% gerundete Parameter-Messunsicherheit für Hexachlorbenzol** berücksichtigt werden kann. Vergleichbare Größenordnungen der Vergleichsstandardabweichung zwischen 16% und 30% wurden für Chlorbenzene in einer Laborvergleichsuntersuchung zur Optimierung der Leistungsfähigkeit von Laboratorien erzielt (BOLEY et al., 2006).

Tabelle 18: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  von Hexachlorbenzol.  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
Hexachlorbenzol	3,23	24,5	49	R-CONCEPT, 2004
	2,07	27,6	55	
	4,59	31,4	63	R-CONCEPT, 2005
	1,59	27,0	54	
	2,36	35,2	70	R-CONCEPT, 2006
	0,53	19,2	38	
Mittelwert			55 (~ 60)	

Für  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan sind die Ergebnisse zur Parameter-Messunsicherheit, denen die Vergleichsstandardabweichungen der BAM-Ringversuche zugrunde liegen, in Tabelle 19 enthalten. Der Mittelwert der Parameter-Messunsicherheit beträgt für  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan 66%, das Minimum liegt bei 61% und das Maximum bei 72%.

Zur Vereinheitlichung der Parameter-Messunsicherheit für die Organochlorpestizide DDT, Aldrin,  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan und Hexachlorbenzol wurde eine Expertenschätzung<sup>4</sup> durchgeführt, so dass eine **Parameter-Messunsicherheit für die Organochlorpestizide von 60%** festgelegt wurde.

Tabelle 19: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan ( $\beta$ -HCH).  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
$\beta$ -HCH	287,2	31,75	64	BAM, 1998a
	109	30,6	61	BAM, 2001
	37,3	36	72	
	24,78	33,6	67	
Mittelwert			66 (~ 70)	
Maximum			72	
Minimum			61	

<sup>4</sup> Expertenschätzung im Rahmen der 14. Sitzung des Fachbeirates für Bodenuntersuchungen, Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN), Berlin 18.10.2006

#### 4.1.8 Polychlorierte Biphenyle

Für die Bestimmung der sechs polychlorierten Biphenyle nach BALLSCHMITTER (PCB<sub>6</sub>) in Böden ist die DIN ISO 10382: 2003-05 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor (ISO 10382: 2002)“ vorgesehen.

Aus den vorhandenen Daten zweier Ringversuchsveranstalter (HH, 2006; R-CONCEPT 2001-2006) wurde für die Summe der sechs polychlorierten Biphenyle ein Mittelwert der Parameter-Messunsicherheit von 50% bestimmt (Tabelle 20). Die Spannweite der Parameter-Messunsicherheit liegt zwischen 24% und 65%. Die Gehalte der PCB<sub>6</sub> in den Ringversuchsbodenproben erstrecken sich von 0,2 mg/kg TM bis 2,3 mg/kg TM.

Eine Gehaltsabhängigkeit ist für die vorhandenen Daten nicht feststellbar, da die Parameter-Messunsicherheiten um 50% streuen.

Diese hohen Werte können auf die unterschiedlichen Extraktionsmittel/-verfahren, das Lösungsmittelverhältnis, die Bestimmung mit GC-MS, GC-ECD sowie auf verschiedene interne Standards zurückgeführt werden.

Theoretisch berechnete Vergleichsstandardabweichungen nach der Horwitzfunktion liegen, bis auf eine Ausnahme, unter den Vergleichsstandardabweichungen der vorliegenden Daten. Der Horrat-Faktor ist, bis auf einen Datensatz, für alle Daten  $\leq 2$ , so dass eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Methoden gegeben ist.

Die PCB<sub>6</sub>-Gehalte der einzelnen Kongenere in den Ringversuchsbodenproben befanden sich zwischen 0,01 mg/kg TM und 0,7 mg/kg TM. Die Mittelwerte für die Parameter-Messunsicherheit lagen für die einzelnen Kongenere etwa zwischen 50-70% [PCB 28 68% (Min 35%; Max 128%), PCB 52 67% (Min 41%; Max 98%), PCB 101 50% (Min 36%; Max 82%), PCB 138 59% (Min 46%, Max 78%), PCB 153 52% (Min 30%, Max 74%) und PCB 180 52% (Min 24%, Max 80%)] (HH, 2006; R-CONCEPT 2001-2006).

Mit Ausnahme des PCB 28 wurden alle PCB in der Bodenprobe zufriedenstellend bestimmt. Aus früheren Ringversuchen ist bekannt, dass bei der Bestimmung dieses trichlorierten Kongener häufig eine Coelution mit dem PCB 31 zu Fehlern führen kann (HH, 2006).

Zur Quantifizierung der PCB mittels GC-ECD nach DIN 38414-20: 1996-02 sind die Verfahrenskenndaten sowohl für die Kalibrierung mit internen als auch mit externen Standard dargelegt. Daraus können mittlere erweiterte Messunsicherheiten bei Kalibrierung mit internem Standard von 46% und mit externem Standard von 53% berechnet werden. Diese Norm ist ebenfalls zur Bestimmung der PCB in der BBodSchV (1999) vorgesehen.

In einem Ringversuch zur Bestimmung von PCB in Böden mit der superkritischen Fluid Extraktion und der Bestimmung mit GC-ECD lagen die Vergleichsstandardabweichungen zwischen 9,1% und 14%, während für PCB 28 Vergleichsstandardabweichungen von 21% und 29% bestimmt wurden (HARTONEN et al., 2002). Dies belegt, dass für die PCB-Analytik in Böden grundsätzlich eine bessere Reproduzierbarkeit erzielt werden kann. Die bessere Reproduzierbarkeit kann durch die eingesetzte Methode, durch die eindeutige Vorgabe der Methodendetails im Ringversuch und/oder durch die Auswahl der Laboratorien beeinflusst worden sein.

Ringversuche mit PCB in Sedimenten im  $\mu\text{g/kg}$ -Bereich ergaben für die PCB<sub>6</sub> relative Vergleichsstandardabweichungen um 50% (CARVALHO et al., 1999; VILLENEUVE et al., 2000; VILLENEUVE et al., 2002).

Im Validierungsringversuch zum Norm-Entwurf CEN/TC BT, TC BT WI CSS99016: Soils, sludges and treated bio-waste — Determination of polychlorinated biphenyls — Method by GC-MS and GC-ECD (CEN, 2007-02) wurde für die Matrix Boden eine Vergleichsstandardabweichung von 43% bei einem Bodengehalt von 1,92 µg/kg für die Summe der PCB ermittelt. Wobei für drei der sieben untersuchten PCB eine zu schlechte Reproduzierbarkeit aufgrund der niedrigen Bodengehalte erzielt wurde, so dass überprüft werden muss, ob die Methode für den Untersuchungszweck geeignet ist.

Tabelle 20: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für die Summe der polychlorierten Biphenyle.  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
PCB <sub>6</sub>	0,91	28,7	57	HH, 2006
	0,24	30,6	61	R-CONCEPT, 2001
	1,96	29,3	59	
	0,19	28,2	56	R-CONCEPT, 2002
	2,3	24,7	49	
	0,77	11,8	24	R-CONCEPT, 2003
	1,04	17,3	35	
	0,64	32,7	65	R-CONCEPT, 2004
	1,82	19,8	40	
	0,69	19,7	39	R-CONCEPT, 2005
	1,04	23,5	47	
	0,42	28,7	57	R-CONCEPT, 2006
	0,44	31,8	64	
	Mittelwert			50 (~50)
Min	0,19		24	
Max	2,3		65	

#### 4.1.9 Pentachlorphenol

Die Methode nach dem Stand der Bodenanalytik für die Pentachlorphenol-Bestimmung in Böden ist die DIN ISO 14154: 2005-12 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Chlorphenolen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektronen-Einfang-Detektion (ISO 14154: 2005).“ Die DIN ISO 14154: 2005-12 wurde einschließlich der Ergebnisse einer Laboratoriumsvergleichsuntersuchung, die mit 20 teilnehmenden Laboratorien der nordeuropäischen Staaten durchgeführt wurde, veröffentlicht.

Die veröffentlichte Norm weist gegenüber dem Norm-Entwurf DIN ISO 14154: 1998-06, der im Anhang 1 der BBodSchV (1999) zitiert wird, nur geringfügige Änderungen auf.

Die Extraktion Hexan/Aceton, entsprechend DIN ISO 14154: 2005-12, führt zu hohen Vergleichsstandardabweichungen und insgesamt eher zu Minderbefunden durch Analytverluste (BAM, 2000b; TRAUB et al., 2002). Dieses Verfahren wurde im 5. BAM Ringversuch „Altlasten“ von der Mehrzahl der Laboratorien angewendet, so dass der Konsensuswert des Ringversuches maßgeblich dadurch beeinflusst wird. Zertifiziertes Referenzmaterial wurde in diesem Ringversuch von etwa 10% der Laboratorien eingesetzt. Signifikant höhere Bodengehalte im Vergleich zum Konsensuswert der Ringversuche ermittelte die BAM mit drei von vier eingesetzten Verfahren.

Im Ringversuch des Instituts für Hygiene und Umwelt, Hamburg, wurde neben der mit Pentachlorphenol dotierten Ringversuchsbodenprobe auch eine Ringversuchsextraktprobe versendet. Die Vergleichsstandardabweichung der Ringversuchsextraktprobe (29,3%) war nur geringfügig niedriger als die der Ringversuchsbodenprobe (33,9%), so dass die Reproduzierbarkeit unwesentlich durch die Extraktion der Bodenproben erhöht wird.

Die Wiederfindungsrate im Ringversuch war hingegen für die Ringversuchsbodenprobe mit 56% deutlich niedriger als die der Ringversuchsextraktbodenprobe von 96% (HH, 2006). Die mangelnde Wiederfindung, die auf die Vorgehensweise der Methoden zurückzuführen ist, verdeutlicht zum einen, dass ein Konsensuswert aus Ringversuchen keine Aussagen zur Richtigkeit der Messergebnisse liefert und zum anderen dass die Bestimmung eines messtechnisch rückgeführten Referenzwertes in Ringversuchen notwendig ist.

Die **Parameter-Messunsicherheit beträgt für Pentachlorphenol rund 70%** auf der Grundlage des gerundeten Mittelwertes (Tabelle 21). Die untersuchten Ringversuchsbodenproben wiesen überwiegend deutlich geringere Bodengehalte als die der Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch, die sich von 50 mg/kg TM bis 500 mg/kg TM erstrecken, auf. Grundsätzlich sind für den Gehaltsbereich der Prüfwerte etwas niedrigere Messunsicherheiten zu erwarten.

In einem schrittweisen Ansatz in Laborvergleichsuntersuchungen konnte durch die Analyse gereinigter Bodenextrakte, ungereinigter Bodenextrakte sowie des Bodens selbst die Leistungsfähigkeit der Laboratorien gesteigert werden, so dass bei einem Pentachlorphenol-Gehalt von 0,5 mg/kg für die Wiederfindungsrate 90,5% und für die Vergleichsstandardabweichung 12% erzielt werden konnten (DE VOOGT et al., 1998).

Tabelle 21: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  von Pentachlorphenol (PCP).  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
Pentachlorphenol	1,81	33,9	68	HH, 2006
	5,85	40	80	DIN ISO 14154: 2005-12
	1,36	32,4	65	
	1418	12,9	26	
	3,63	39,3	79	BAM, 2000b
	2,42	41,4	83	
	1,71	38,6	77	
Mittelwert			68 (~ 70)	

## 4.2 Regressionsfunktionen

Die Abbildungen in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.6 weisen bereits auf eine Abhängigkeit der erweiterten Messunsicherheiten bzw. der Vergleichsstandardabweichungen von den Gehalten der Schadstoffe hin. Daher werden in diesem Kapitel Regressionsfunktionen, die aus Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung berechnet wurden, dargestellt.

Diese Varianzfunktionen können von den Laboratorien **zur Überprüfung der Plausibilität von ermittelten Messunsicherheiten** sowie zur **Einschätzung der Reproduzierbarkeit** genutzt werden, wenngleich zu erwarten ist, dass laborinterne Messunsicherheiten deutlich niedriger sind. Aus Ringversuchen abgeleitete Varianzfunktionen können nur eine Orientierung über die Größenordnung der zu erwartenden Messunsicherheiten liefern (LISCHER, 1997), so dass ggf. in den Messunsicherheitsbudgets unberücksichtigte Quellen der Unsicherheit identifiziert werden können.

Im Nahrungsmittelbereich, auf den die Gültigkeit der Horwitzfunktion weitgehend beschränkt ist, liefert die Horwitzfunktion gute Prognosewerte für den Trend der Vergleichsstandardabweichung in einem Konzentrationsbereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-1}$  Massenanteilen (10 ppb bis 10%, sog. Horwitzbereich) (THOMPSON, 2007).

Daher definiert die Horwitzfunktion (Gleichung 23) das Leistungskriterium an die Vergleichsstandardabweichung für Analysenverfahren als empfohlene bzw. maximal zulässige Werte (EC, 2002). Neben der Vergleichspräzision werden auch Leistungskriterien für die Wiederholstandardabweichung und die Wiederfindungsrate geregelt (EC, 2002).

Real erhaltene Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen können zwischen dem halben bis zweifachen Wert der theoretischen Horwitzfunktion liegen (THOMPSON & LOWTHIAN, 1997). Die nach der Horwitzfunktion berechneten theoretischen relativen Vergleichsstandardabweichungen können signifikante Abweichungen gegenüber den in der Praxis ermittelten Vergleichsstandardabweichungen aufweisen (HORWITZ & ALBERT, 1996; THOMPSON, 2000; RITTER & MEYER, 2005; LINSINGER & JOSEPHS, 2006).

Eine umfangreiche Auswertung von Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen liegt den kürzlich veröffentlichten Varianzfunktionen für die Trinkwasseranalytik zugrunde (KOCH, 2006). Diese veröffentlichten Daten zur Varianzfunktion sind als Hilfe zur Abschätzung und Plausibilitätsprüfung der Messunsicherheiten im Labor zu nutzen. Die log-lineare folgende Varianzfunktion wurde entsprechend (DIN 38402-45: 2003-09) angepasst:

$$\hat{s}_{R_i} = \exp(\theta_0 + \theta_1 \ln m_i) \quad (58)$$

### 4.2.1 Arsen- und Elemente im Königswasserextrakt

Insgesamt liegen für Elemente im Königswasserextrakt 467 Datenpaare vor. Bei 15 der 467 Datenpaare wurden Horrat-Faktoren (Definition siehe Kapitel 3.4)  $< 0,5$ , insbesondere im Gehaltsbereich  $< 1$  mg/kg, vorgefunden. Diese wurden überwiegend im BZE-Ringversuch (BZE, 2005) ermittelt. Da an die in den BZE-Ringversuchen beteiligten Laboratorien hohe Qualitätsanforderungen gestellt wurden, weisen die Werte auf exzellentes Training und Erfahrung der Laboratorien hin (HORWITZ & ALBERT, 2006). Horrat-Faktoren  $> 2$  wurden in 9 der 467 einbezogenen Datensätze ermittelt, die auf eine Inhomogenität der Untersuchungsproben hindeuten (HORWITZ & ALBERT, 2006).

Durch eine log-lineare Transformation der Daten wurden die Regressionsfunktionen abgeleitet und mittels linearer Regressionsanalyse überprüft. Für alle Einzelelemente sowie für die Elemente wurden log-lineare Regressionsfunktionen bestimmt, die auf ihre Signifikanz mittels eines t-Test und F-Tests überprüft wurden (siehe Anhang A). Die Ergebnisse der t-Tests zeigten, dass die Steigungen sowie die Achsenabschnitte der Regressionsfunktionen für alle der Einzelverbindungen hochsignifikant verschieden von 0 sind (Tabelle 22).



Die Regressionsfunktionen für die Vergleichsstandardabweichung als Funktion der Gehalte der Ringversuchsbodenproben sind für die einzelnen Elemente sowie zusammengefasst für alle Elemente in der Tabelle 22 dargelegt. Insgesamt lassen sich die in Ringversuchen ermittelten Vergleichsstandardabweichungen durch Exponentialfunktionen abbilden. Die Bestimmtheitsmaße der log-linearen Regressionsfunktionen liegen zwischen 0,8618 (Nickel) und 0,9837 (Kupfer).

Für die Elemente Blei (Abbildung 18) und Quecksilber (Anhang A, Abbildung A 7) kann eine sehr gute und für Nickel (Anhang A, Abbildung A 5) eine gute Übereinstimmung mit der Horwitzfunktion festgestellt werden, was sich in den Konstanten der Funktion ausdrückt. Des Weiteren liegen für Blei beide Funktionen aufeinander und für Quecksilber verläuft die Horwitzfunktion innerhalb des Konfidenzbandes der Regressionsfunktion.

Die geringen Vergleichsstandardabweichungen der BZE-Ringversuche beeinflussen den Verlauf der Regressionsfunktionen für die Elemente Kupfer (Abbildung 19), Zink sowie für alle Elemente, so dass die Steigung und der Achsenabschnitt der linearisierten Funktion davon betroffen werden. Insgesamt verlaufen diese Funktionen im Gehaltsbereich < 1 mg/kg TM optimistischer als die Horwitzfunktion. Für Kupfer und Zink liegen insgesamt zu wenig Daten im Gehaltsbereich < 30 mg/kg TM vor.

Die Steigung der linearisierten Regressionsfunktion ist für Cadmium etwas geringer als die der Horwitzfunktion (Abbildung 20). Bei einem Gehalt von etwa 1 mg/kg ( $10^{-6}$ ) schneiden sich die beiden Funktionen, folglich sind die Vergleichsstandardabweichungen in Gehaltsbereich < 1mg/kg geringer als die der Horwitzfunktion.

Die geringste Übereinstimmung beider Funktionen äußert sich bei Arsen (Anhang A, Abbildung A 1), welches sich in einer unterschiedlichen Steigung der linearisierten Funktionen ausdrückt. Die beiden Funktionen schneiden sich etwa bei  $10^{-4}$  Massefraktionen, so dass die Horwitzfunktion für Gehalte < 30 mg/kg TM geringere Vergleichsstandardabweichungen liefert als die Regressionsfunktion.

Tabelle 22: **Arsen und Elemente -**

Regressionsfunktionen  $\log_{10} \sigma_I = a \log_{10} c + b$  für die Gehaltsabhängigkeit der Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen, Gehaltsbereich (Min-Max) sowie die Exponentialfunktionen

	a	b	R <sup>2</sup>	Min [mg/kg TM]	Max [mg/kg TM]	Funktion $\sigma_I =$
As	0,6907	-2,3833	0,8923	2,61	72,91	$0,0041 \cdot c^{0,6907}$
Cd	0,7594	-2,2681	0,9512	0,01	35,63	$0,0054 \cdot c^{0,7594}$
Cr	0,8673	-1,5697	0,9750	0,01	5961,75	$0,0269 \cdot c^{0,8673}$
Cu	0,9291	-1,4085	0,9837	0,01	773,10	$0,0390 \cdot c^{0,9291}$
Hg	0,8710	-1,5894	0,9756	0,006	42,202	$0,0257 \cdot c^{0,8710}$
Ni	0,8141	-1,8505	0,8618	2,23	206,20	$0,0141 \cdot c^{0,8141}$
Pb	0,8528	-1,6662	0,9565	2,13	2072,91	$0,0216 \cdot c^{0,8528}$
Zn	0,9676	-1,2833	0,9813	0,01	2792,30	$0,0521 \cdot c^{0,9676}$
Elemente	0,8763	-1,5787	0,9773	0,01	5961,75	$0,0264 \cdot c^{0,8763}$

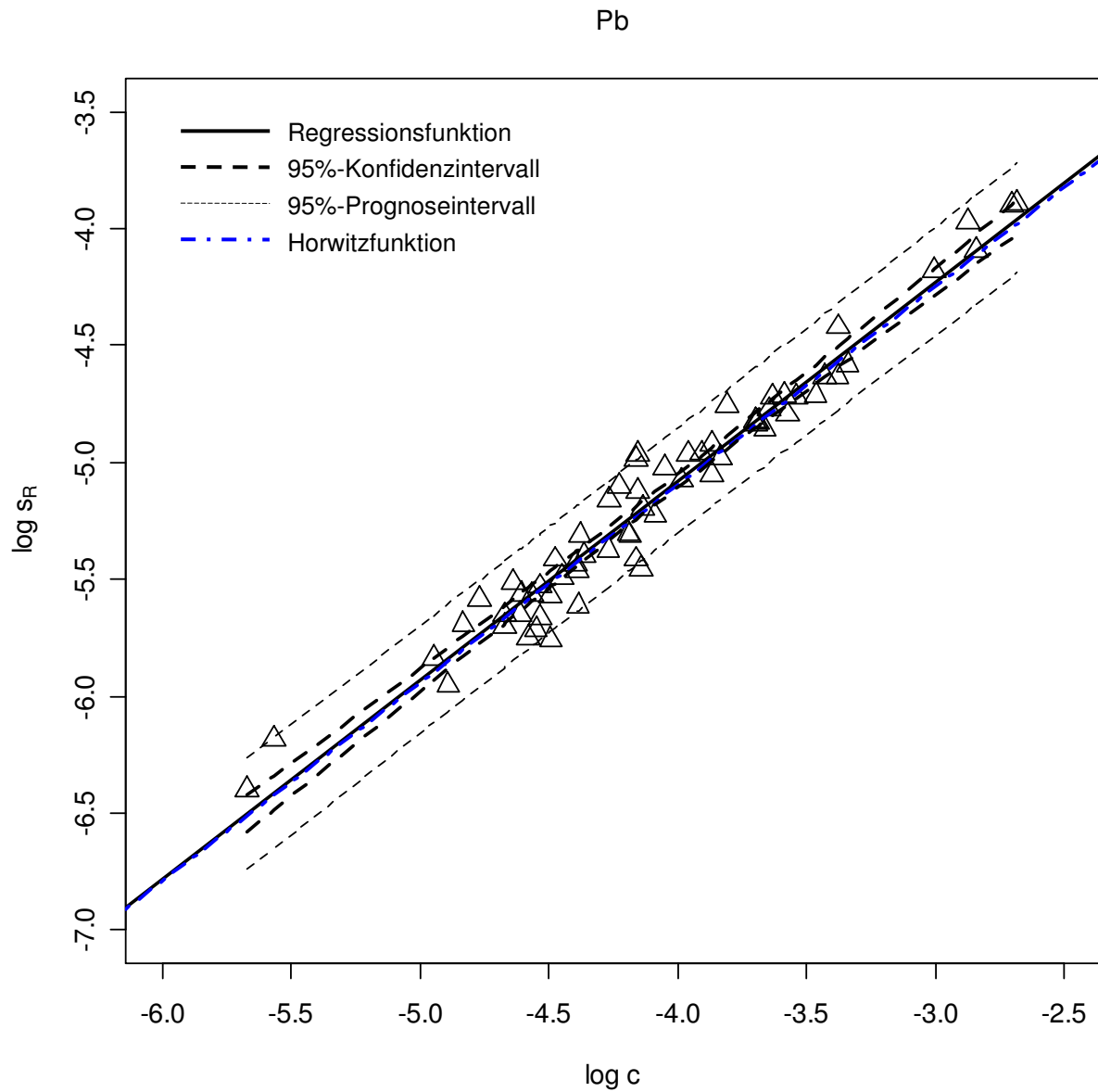


Abbildung 18: Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen über die Bodengehalte  $c$  der Ringversuchsproben für **Blei** ( $s_R$ ,  $c$  in Massefraktion  $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ )

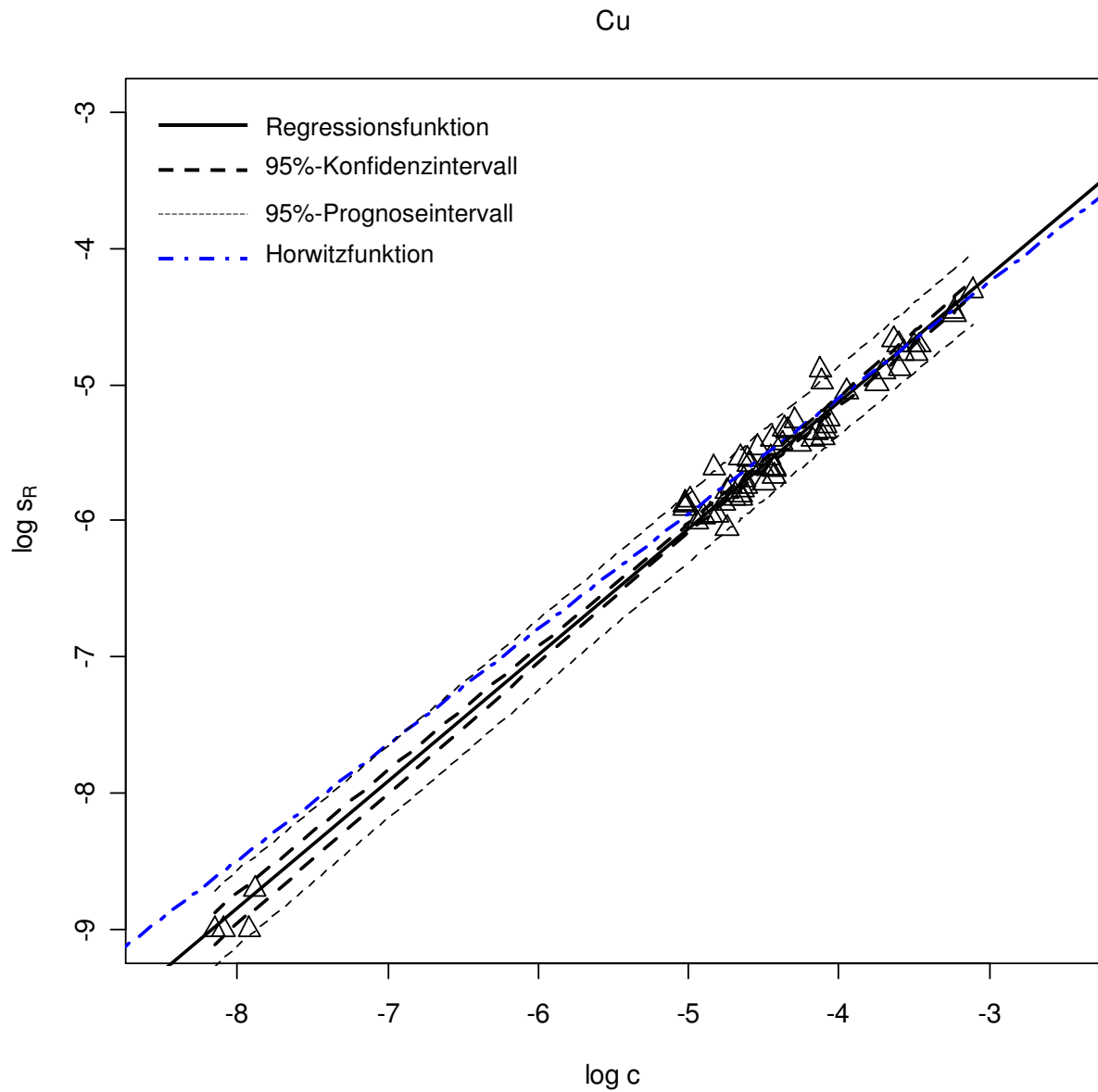


Abbildung 19: Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen über die Bodengehalte  $c$  der Ringversuchsproben für **Kupfer** ( $s_R, c$  in Massefraktion  $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ )

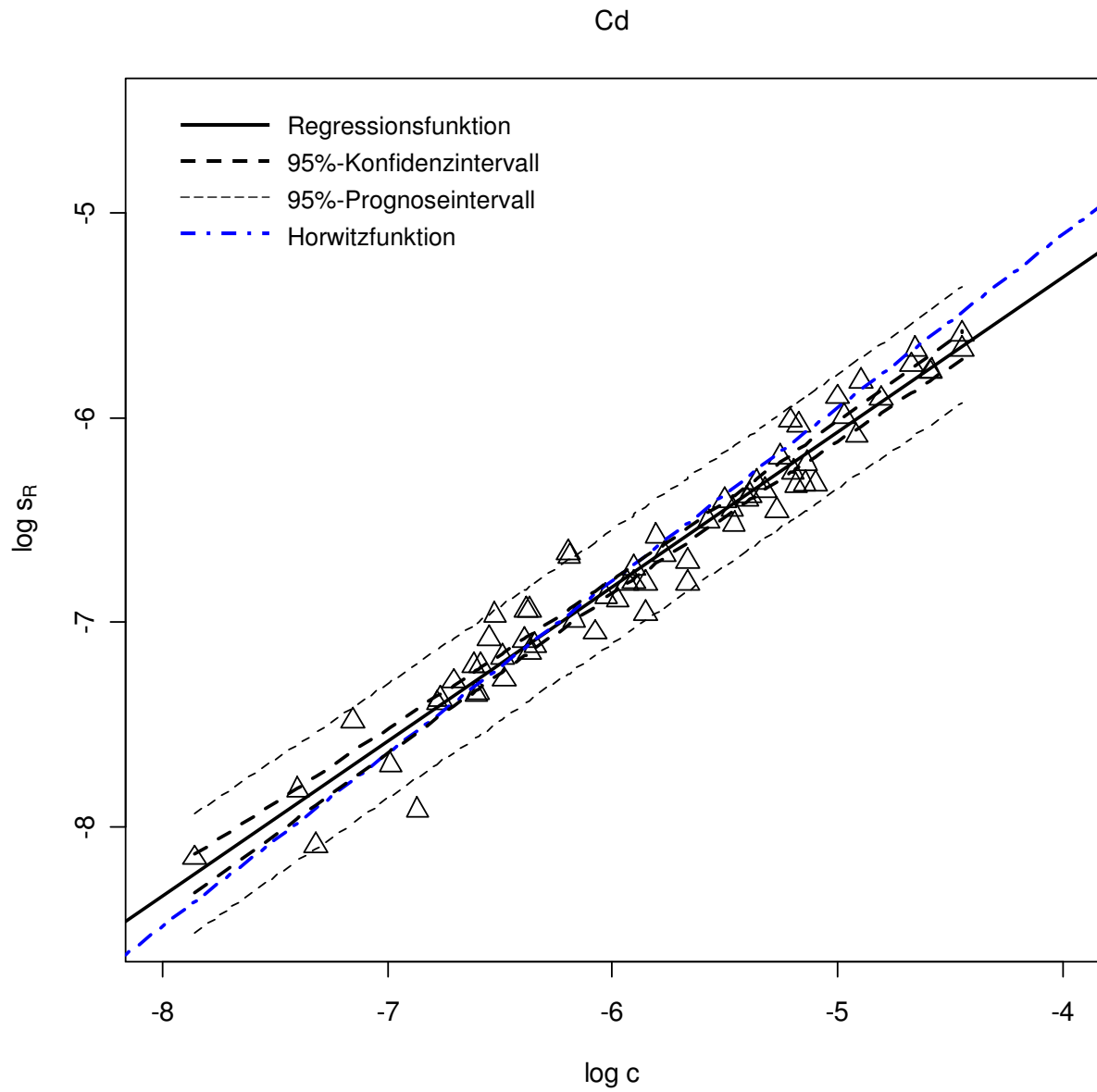


Abbildung 20: Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen über die Bodengehalte  $c$  der Ringversuchsproben für **Cadmium** ( $s_R, c$  in Massefraktion  $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ )

Die Ergebnisse der Tabelle 23 zeigen, dass die Vergleichsstandardabweichungen, die entsprechend der Regressionsfunktion für die in Königswasser-extrahierbare Elemente berechnet werden, im Gehaltsbereich bis etwa 1 mg/kg TM geringer sind als die nach der Horwitzfunktion. Im Gehaltsbereich zwischen 1 mg/kg TM und 100 mg/kg TM liefern beide Funktionen Vergleichsstandardabweichungen in der gleichen Größenordnung. Dies kann auf die einbezogenen BZE-Ringversuche zurückgeführt werden, die insbesondere im Gehaltsbereich < 1 mg/kg TM geringere Vergleichsstandardabweichungen, als nach der Horwitzfunktion prognostiziert, liefern.

Die in der Tabelle 23 berechneten **theoretischen Messunsicherheiten können nur zur Überprüfung der Plausibilität** von erzielten Messunsicherheiten herangezogen werden.

Tabelle 23: **Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt –**  
Vergleichsstandardabweichung und erweiterte Messunsicherheit aus der Regressionsfunktion sowie aus der Horwitzfunktion

c [mg/kg]	Berechnet aus Regressionsfunktion $\sigma_I = 0,0264 \cdot c^{0,8763}$			Berechnet nach Horwitzfunktion $\sigma_R = 0,02 \cdot c^{0,8495}$		
	$\sigma_I$ [mg/kg TM]	$\sigma_I$ (%)	$U_{Regression}$ (%)	$\sigma_R$ [mg/kg TM]	$\sigma_R$ (%)	$U_{Horwitz}$ (%)
0,10	0,02	19,37	39	0,02	22,62	45
0,5	0,08	15,87	32	0,09	17,76	36
1	0,15	14,57	29	<b>0,16</b>	<b>16,00</b>	<b>32</b>
10	1,10	10,96	22	1,13	11,31	23
15	1,56	10,42	21	1,60	10,64	21
20	2,01	10,06	20	2,04	10,19	20
25	2,45	9,78	20	2,46	9,85	20
50	4,49	8,98	18	4,44	8,88	18
<b>100</b>	8,24	8,24	16	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>16</b>
150	11,76	7,84	16	11,29	7,53	15
200	15,13	7,56	15	14,41	7,21	14
1000	61,99	6,20	12	56,56	5,66	11
2000	113,80	5,69	11	101,92	5,10	10

#### 4.2.2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Ringversuchsveranstalter BAM, das Institut für Umwelt und Hygiene (Hamburg) und r-concept beteiligten sich an der Studie "Comparability of the operation and evaluation protocols of European proficiency testing schemes" (VAN DER VEEN et al., 2005). Für die PAK in Böden zeigte sich eine gute Vergleichbarkeit zwischen den Ringversuchsergebnissen der insgesamt acht beteiligten Ringversuchsveranstalter. Dies zeigt, dass die Datenbasis der vorliegenden Ringversuchsergebnisse für die PAK als vergleichbar angesehen werden kann.

Log-lineare Regressionsfunktionen, mit Bestimmtheitsmaßen zwischen 0,92 und 0,98, konnten für alle Einzelverbindungen der PAK bestimmt werden, die auf ihre Signifikanz mittels eines t-Tests und F-Tests überprüft wurden. Die Ergebnisse der t-Tests zeigten, dass die Steigung der Regressionsfunktionen für alle der Einzelverbindungen hochsignifikant verschieden von 0 ist (siehe Tabelle 24). Der Achsenabschnitt ist bis auf eine Ausnahme für alle Einzelverbindungen der PAK signifikant bzw. überwiegend hochsignifikant verschieden von 0. Die Ausnahme bildet Acenaphthylen; hier ist der Achsenabschnitt nicht signifikant verschieden von 0.

Tabelle 24: **Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK<sub>16</sub>)** -

Regressionsfunktionen  $\log_{10} \sigma_I = a \log_{10} c + b$  für die Gehalte und Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung, Gehaltsbereich (Min-Max) sowie die Exponentialfunktionen

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	Min [mg/kg TM]	Max [mg/kg TM]	Funktion $\sigma_I =$
Naphthalin	0,9426	-0,6424	0,9809	0,06	12,90	$0,2278 \cdot c^{0,9426}$
Acenaphthylen	1,0064	-0,1377	0,9549	0,04	5,80	$0,7283 \cdot c^{1,0064}$
Acenaphthen	0,8874	-1,1086	0,9341	0,04	7,39	$0,0779 \cdot c^{0,8874}$
Fluoren	0,8882	-1,1832	0,9783	0,03	8,59	$0,0656 \cdot c^{0,8882}$
Phenanthren	0,9058	-1,1551	0,9679	0,23	119,70	$0,0700 \cdot c^{0,9058}$
Anthracen	0,9188	-0,9457	0,9578	0,07	16,69	$0,1133 \cdot c^{0,9188}$
Fluoranthren	0,8896	-1,2552	0,9193	0,50	94,50	$0,0556 \cdot c^{0,8896}$
Pyren	0,9039	-1,1636	0,9521	0,43	92,40	$0,0686 \cdot c^{0,9039}$
Benzo(a)anthracen	0,8949	-1,2208	0,9621	0,29	27,10	$0,0601 \cdot c^{0,8949}$
Chrysen	0,9537	-0,8642	0,9654	0,32	32,00	$0,1367 \cdot c^{0,9537}$
Benzo(b)fluoranthren	0,9818	-0,6442	0,9718	0,21	23,90	$0,2269 \cdot c^{0,9818}$
Benzo(k)fluoranthren	0,9995	-0,5376	0,9690	0,09	14,40	$0,2900 \cdot c^{0,9995}$
Benzo(a)pyren	0,9269	-1,0290	0,9563	0,09	15,60	$0,0936 \cdot c^{0,9269}$
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,9339	-0,9214	0,9719	0,06	18,20	$0,1198 \cdot c^{0,9339}$
Dibenz(a,h)anthracen	0,9688	-0,5189	0,9623	0,03	3,51	$0,3028 \cdot c^{0,9688}$
Benzo(g,h,i)perylen	0,9404	-0,8897	0,9697	0,08	18,90	$0,1289 \cdot c^{0,9404}$
<b>PAK<sub>16</sub></b>	0,9101	-1,1155	0,9588	3,61	493,90	$0,0766 \cdot c^{0,9101}$

Die Ergebnisse des F-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der Regressionsfunktionen zeigten einen hochsignifikanten Zusammenhang für alle Einzelverbindungen der PAK<sub>16</sub>.

Die Exponentialfunktionen können in der Praxis von den Laboratorien zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der Methode herangezogen werden. Die Gültigkeit der Exponentialfunktionen beschränkt sich auf die zur Ableitung herangezogenen Gehaltsbereiche der Ringversuchsbodenproben (Min-Max-Werte der Tabelle 24).

Die Regressionsfunktionen zeigen insgesamt eine bessere Übereinstimmung mit der Horwitzlikefunktion (Gleichung 29). Wie die Abbildung 21 für die Summe der PAK<sub>16</sub> zeigt, verläuft die Horwitzlikefunktion bei den meisten Einzelverbindungen innerhalb des Konfidenzintervalls der log-linearen Regressionsfunktion, insbesondere für den Gehaltsbereich  $< 10^{-6}$  Massefraktionen (Abbildung 21 sowie Anhang A, Abbildung A 9 bis Abbildung A 24). Die Horwitzlikefunktion wurde von THOMPSON & LOWTHIAN (1995) aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung abgeleitet. Bei den hier zusammengefassten Daten handelt es sich hauptsächlich um Ringversuche zur Eignungsprüfung, so dass eine bessere Übereinstimmung mit der Horwitzlikefunktion zu erwarten war.

Abbildung 21 zeigt die log-lineare Regressionsfunktion mit dem 95%-Konfidenz- und Prognoseintervall für die Summe der PAK<sub>16</sub>. Diese Funktion verläuft deutlich oberhalb der Horwitzfunktion, so dass die Horwitzfunktion selbst unterhalb des Prognoseintervalls der Regressionsfunktion verläuft. Die gegenüber der Horwitzfunktion schlechtere Reproduzierbarkeit drückt sich auch in den Horrat-Faktoren aus, die bei fast 50% der Daten  $> 2$  sind.

Die Horwitzlikefunktion verläuft für die Summe der PAK<sub>16</sub> außerhalb des unteren 95%-Konfidenzintervalls und befindet sich noch oberhalb des unteren 95%-Prognoseintervalls bzw. schneidet dieses. Insgesamt sind sowohl die Horwitz- als auch die Horwitzlikefunktion für die Summe der PAK<sub>16</sub> zu optimistisch.

## PAK 16

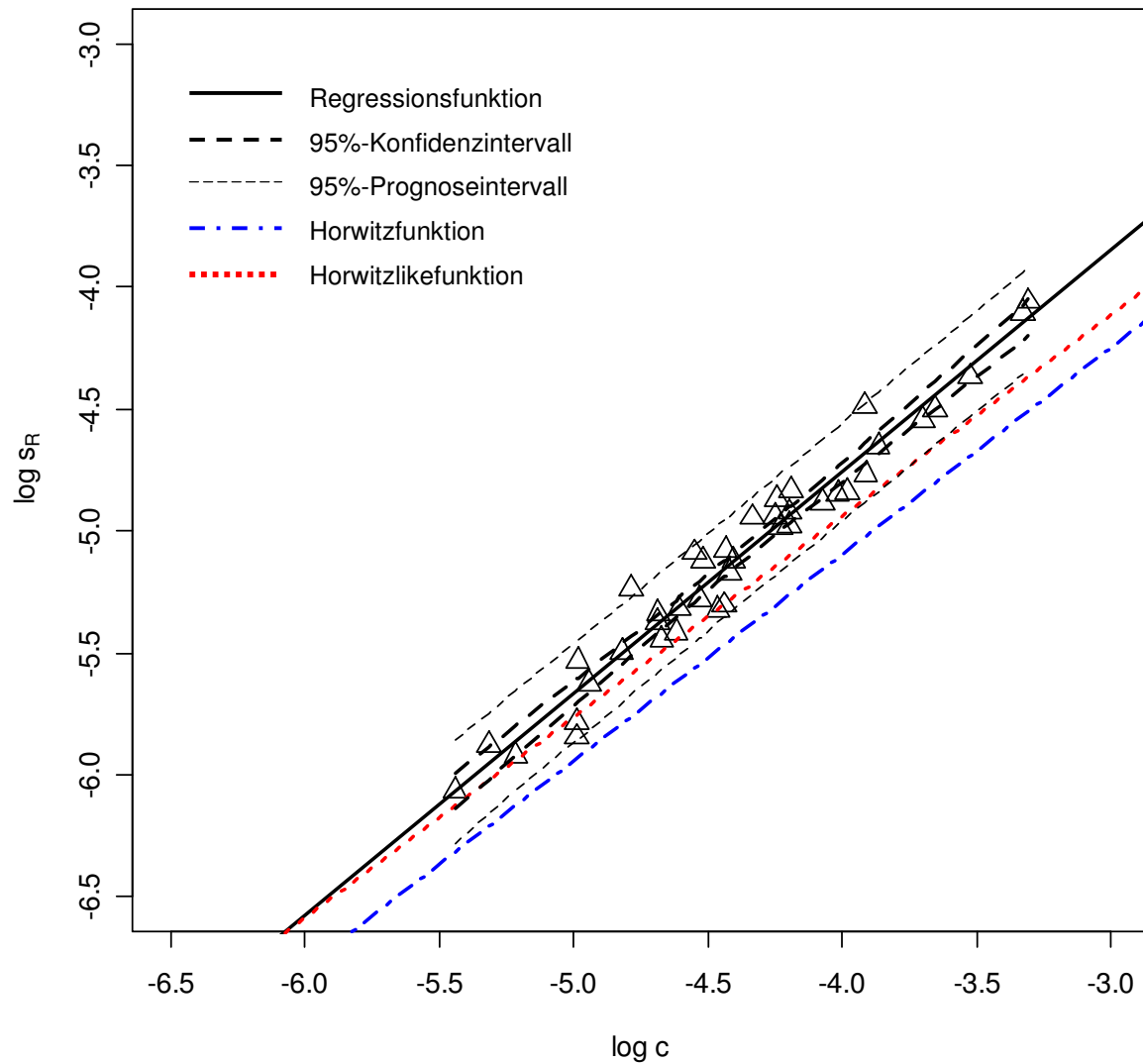


Abbildung 21: **Summe der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA-** Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen über die Bodengehalte  $c$  der Ringversuchsproben mit log-linearer Regressionsfunktion.  $s_R$  und  $c$  in Massefraktion ( $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ )



In Abbildung 22 sind die verschiedenen Funktionen der relativen Vergleichsstandardabweichungen sowie die Vergleichsstandardabweichungen der Ringversuchsdaten gegenübergestellt. Insgesamt verläuft die Exponentialfunktion der PAK<sub>16</sub> in der Differenz etwa um 5% über der Horwitzlikefunktion und etwa 10% oberhalb der Horwitzfunktion.

Insgesamt weisen die Ergebnisse der Kapitel 4.1.5 bis 4.1.9 daraufhin, dass für die organischen Schadstoffe mit etwa doppelt so hohen Vergleichsstandardabweichungen wie für die Schwermetalle im Königswasserextrakt (Kapitel 4.1.1) zu rechnen ist.

Auch für die Analyse von anorganischen und organischen Stoffen in Kunststoffen war die Präzision in Ringversuchen zur Eignungsprüfung geringer als nach der Horwitzfunktion prognostiziert. Hier wurden Vergleichsstandardabweichungen, die um den Faktor 10 größer waren als die nach der Horwitzfunktion theoretisch berechneten Vergleichsstandardabweichungen, vorgefunden. Zwei der möglichen Ursachen sind in der Inhomogenität der Proben sowie in nicht standardisierten Methoden für die Kunststoffanalytik zu sehen (RITTER & MAYER, 2005).

Große Abweichungen von Horwitzfunktion (Horrat-Faktoren > 2) deuten auf systematische Effekte hin, die die Methode nicht unter Kontrolle hat oder aber darauf, dass zu wenig Erfahrung mit den Methoden vorliegt (HORWITZ & ALBERT, 2006). Die Ringversuchsberichte der BAM (BAM, 2005; 2007) bestätigen den Laboratorien Kompetenz und ausreichende Erfahrung mit den Methoden, so dass systematische Effekte zu den Abweichungen von der Horwitzfunktion führen können.

Bisher waren in der BBodSchV (1999) vier verschiedene Analysenverfahren, bei denen weitere Alternativen hinsichtlich der Durchführung zur Auswahl stehen, so dass in der Praxis eine Vielzahl von Variationen der Extraktionsmittel, -methoden, teilweise fakultativer Clean-ups sowie der Bestimmungsmethoden auftreten. Inwiefern die zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten in der PAK-Analytik zu den über der Horwitzfunktion liegenden Vergleichsstandardabweichungen beitragen, ist schwierig zu bewerten. Denn es wurden vergleichbare Ergebnisse zwischen den Analysenmethoden mit der einhergehenden Variation in den Extraktions-, clean-up- und Messmethoden erzielt (TRAUB et al., 2002).

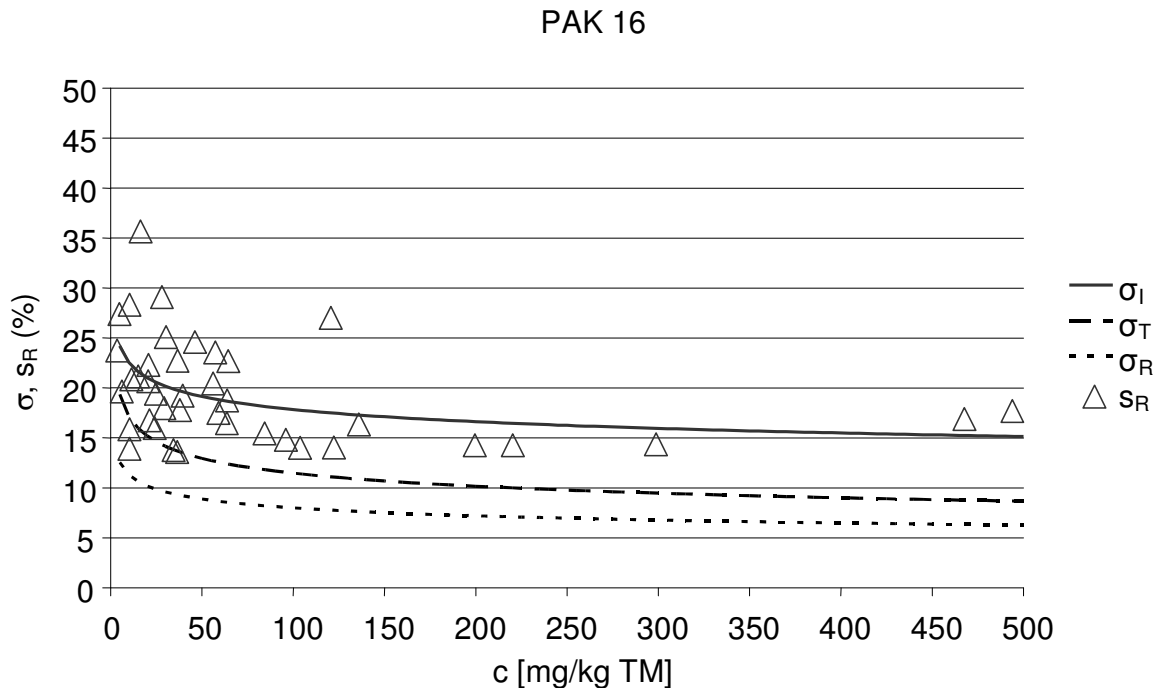


Abbildung 22: Relative Vergleichsstandardabweichung aus  $s_R$  Ringversuchen für **die Summe der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK<sub>16</sub>)** sowie Funktionen der theoretischen Vergleichsstandardabweichung: PAK<sub>16</sub>-Regressionsfunktion  $\sigma_I$ , Horwitzlikefunktion  $\sigma_T$  (THOMPSON & LOWTHIAN, 1995) und die Horwitzfunktion  $\sigma_R$  (HORWITZ et al., 1980)

Der Horrat-Faktor beläuft sich bei bis zu 27% der Daten von Benzo(a)pyren auf oberhalb von 2, so dass vermutlich systematische Effekte der Methode gegeben sind. Für die verbleibenden Daten liegt der Horrat-Faktor zwischen 1 und 2, so dass überwiegend zufällige Effekte auftreten (HORWITZ & ALBERT, 2006).

Abbildung 23 zeigt, dass die Horwitzlikefunktion nahezu innerhalb der Konfidenzintervalle der Benzo(a)pyren Regressionsfunktion liegen. Die Regressions- und die Horwitzlikefunktion haben bei etwa  $10^{-6}$  einen gemeinsamen Schnittpunkt, so dass die Regressionsfunktion für den Gehaltsbereich  $< 10^{-6}$  unterhalb der Horwitzlikefunktion verläuft. Die bessere Reproduzierbarkeit in diesem Gehaltsbereich verdeutlicht auch die Darstellung der Funktionen als relative theoretische Vergleichsstandardabweichungen über die Gehalte in Abbildung 24.

Im Gehaltsbereich von  $> 5$  mg/kg TM liegt nur eine begrenzte Anzahl von Daten vor, so dass die Regressionsfunktion in diesem Bereich nur von wenigen Daten gestützt wird.

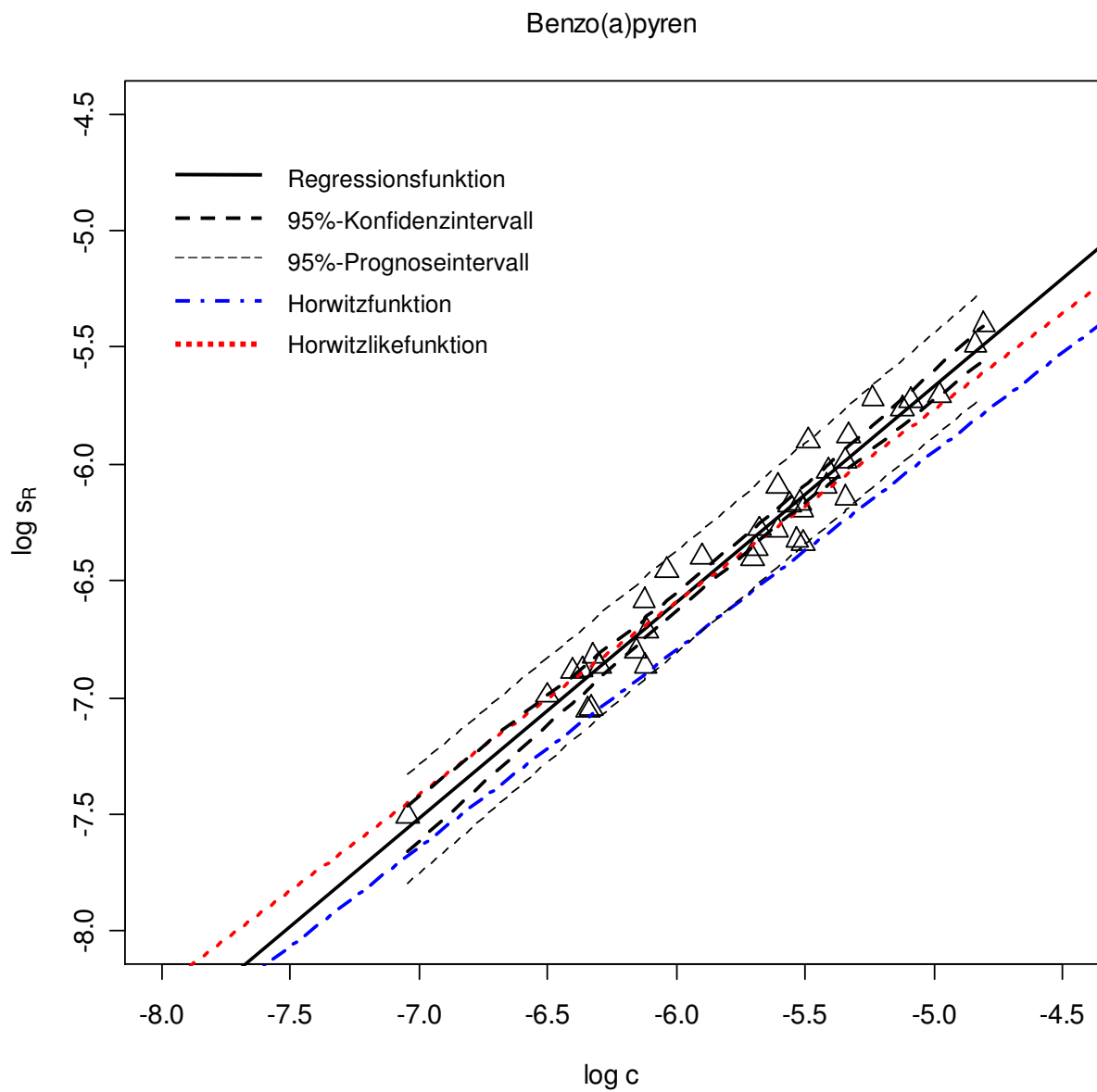


Abbildung 23: **Benzo(a)pyren** - Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen über die Bodengehalte  $c$  der Ringversuchsproben mit log-linearer Regressionsfunktion.  $s_R$  und  $c$  in Massefraktion ( $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ )

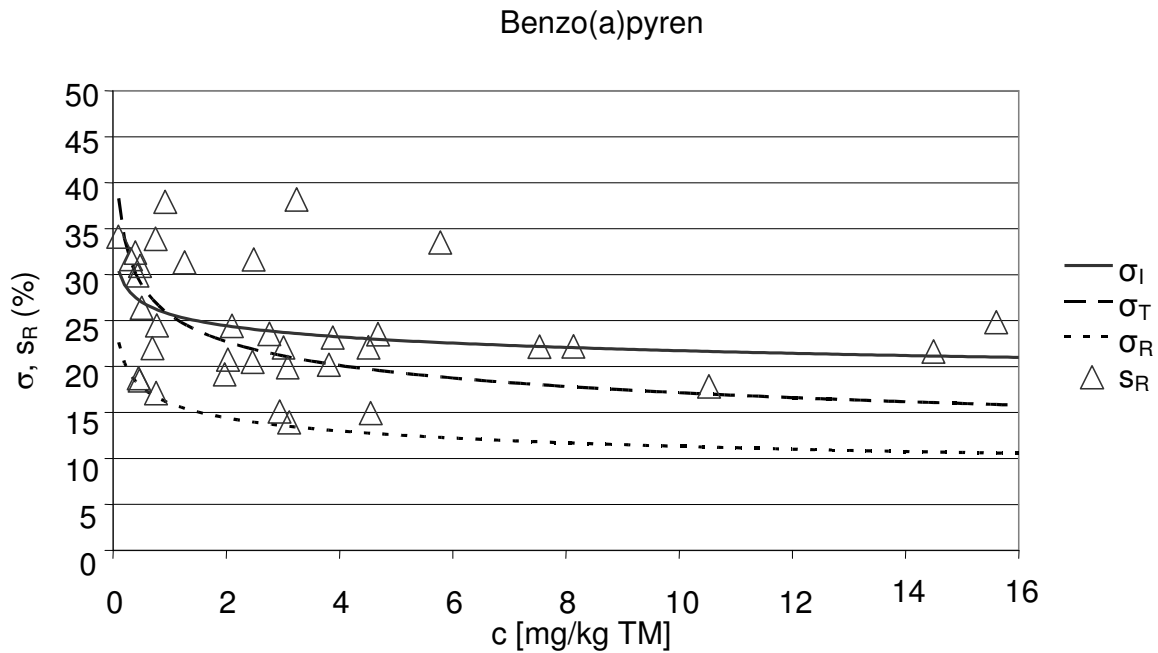


Abbildung 24: Relative Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen für **Benzo(a)pyren** sowie Funktionen der theoretischen Vergleichsstandardabweichung: Benzo(a)pyren- Regressionsfunktion  $\sigma_I$ , Horwitzlikefunktion  $\sigma_T$  (THOMPSON & LOWTHIAN, 1995) und die Horwitzfunktion  $\sigma_R$  (HORWITZ et al., 1980)

Eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit zeigen die niedermolekularen PAK Naphthalin und Acenaphthylen. Die Horrat-Faktoren liegen nur in zwei von 32 (Naphthalin) bzw. 30 (Acenaphthylen) Ringversuchen  $< 2$ . Für Naphthalin liegen die Gehalte der Ringversuchsbodenproben überwiegend  $< 1$  mg/kg TM, so dass die Vergleichsstandardabweichungen aufgrund der geringen Gehalte höher sind.

### 4.3 Messunsicherheit aus der Messung zertifizierter Referenzmaterialien für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und polychlorierte Biphenyle

Die messtechnische Rückführung von Messergebnissen auf festgelegte Referenzen durch eine ungebrochene Kette von Vergleichen, die mit einer Unsicherheit behaftet ist, ist durch die Analytik zertifizierter Referenzmaterialien umzusetzen (ULBERTH, 2006).

Die systematische Messabweichung sollte entweder durch eine Korrektur des Messergebnisses einschließlich der Unsicherheit der Korrektur erfolgen oder aber es sollte, wenn keine Korrektur des Messergebnisses möglich ist, die Unsicherheit entsprechend vergrößert werden, so dass der wahre Wert eingeschlossen wird (O'DONNELL & HIBBERT, 2005).

Zur Berücksichtigung der systematischen Messabweichung stehen im Wesentlichen folgende Ansätze zur Verfügung (PHILLIPS et al., 1997):

$$U = k \cdot \sqrt{\sum u_i^2 + bias^2} \quad (59)$$

$$U = \sqrt{U^2 + bias^2} \quad (60)$$

$$U_+ = U + bias ; U_- = U - bias \quad (61)$$

$$U = U + |bias| \quad (62)$$

Die Addition bzw. Subtraktion der systematischen Messabweichung zur Messunsicherheit entsprechend Gleichung 61 kommt dabei einer Korrektur des Messergebnisses gleich, während in den anderen Ansätzen das Vorzeichen der systematischen Messabweichung nicht berücksichtigt wird.

Zusätzliche Unsicherheitskomponenten, die mit der Wiederfindung verbunden sind, sind mit dem Effekt der Probenmatrix auf die Wiederfindung und mit dem Einfluss des Analytgehalts auf die Wiederfindung verknüpft (BARWICK & ELLISON, 1999). Die Analyse zertifizierter Referenzmaterialien liefert nicht die volle Sicherheit, dass „richtige“ Ergebnisse, wenn eine unbekannte Probe analysiert wird, aufgrund der Unterschiede in der Matrixzusammensetzung, erzielt werden.

Eine Korrektur des Messergebnisses um die systematische Messabweichung ist in der Bodenanalytik nicht möglich, da die Matrices von Boden- und Altlastenproben zum Teil durch extreme Variationsbreiten gekennzeichnet sind, so dass die Wiederfindungsraten nicht auf die Untersuchungsmatrices übertragen werden können. Die begrenzte Übereinstimmung zwischen den Matrices von Referenzmaterialien mit den Matrices der Untersuchungsproben stellt eine Unsicherheitsquelle dar, (ISO/AOAC/IUPAC, 1999; NORDTEST, 2004) die im Messunsicherheitsbudget zu berücksichtigen ist.

Der für die Untersuchungen ausgewählte NORDTEST-Ansatz (2004) sowie die Vorgehensweise von BARWICK & ELLISON (1999; 2007) sind Modifikationen der Gleichung 59. Die im NORDTEST-Ansatz (2004) vorgeschlagene Berücksichtigung der systematischen Messabweichung ist eine insofern sinnvolle Lösung, da die mit der systematischen Messabweichung verbundenen Unsicherheiten adäquat zusammengefasst werden (Gleichung 37 bis Gleichung 40). Denn die Unsicherheit des zertifizierten Referenzwertes respektive der dotierten Bodenproben, die Unsicherheit der Messung der Differenz zwischen dem Mittelwert und dem zertifizierten Wert sowie die systematische Messabweichung selbst gehen in einen gesonderten Term ein und werden zusammengefasst mit den weiteren Unsicherheitsquellen kombiniert.

Die Bestimmung und die Angabe von Wiederfindungsraten mit Referenzmaterialien oder dotierten Bodenproben werden beispielsweise auch für Analysen in Konformität mit der Verordnung der EG Nr. 1881/2006 zur „Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln“ (EG, 2006b) gefordert. Mit dem Messergebnis sind die Bestimmungsmethode und die Wiederfindungsrate anzugeben, sowie eine eventuelle Korrektur des Messergebnisses.

Der Bodenanalytik stehen in begrenztem Umfang zertifizierte Referenzmaterialien, die die Parameter der BBodSchV, die Variabilität der Bodenmatrices sowie die Gehaltsbereiche in der Größenordnung der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte abdecken, zur Verfügung. Zertifizierte Referenzmaterialien, die für anorganische und organische Schadstoffe in Umweltmatrices zur Verfügung stehen, sind in ULBERTH (2006) zusammenfassend dargestellt (siehe auch Kapitel 5.2.1).

Für viele Methoden untergesetzlicher Regelwerke ist es nicht erforderlich, die systematische Messabweichung zu korrigieren, da die Grenzwerte durch die gleiche Methode abgeleitet wurden und die Wiederfindung in den Grenzwerten integriert ist (HORWITZ, 2003).

Im GUM (1993) ist hingegen eine rechnerische Korrektur der Analysenergebnisse um bekannte signifikante Messabweichungen vorgesehen. Geschätzte Korrekturfaktoren haben häufig eine hohe relative Unsicherheit, während die unkorrigierten Ergebnisse gewöhnlich eine kleinere relative Unsicherheit, die mit der volumetrischen und instrumentellen Messung verbunden ist, aufweisen (ISO/AOAC/IUPAC, 1999).

Zur Beurteilung der Ergebnisse wurden die „Leistungskriterien, sonstige Anforderungen und Verfahren für Analysenmethoden“ der Entscheidung der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (EC, 2002), die für den Nahrungsmittelsektor bestimmt sind, herangezogen. Diese Leistungskriterien wurden beispielsweise auch im IMEP-21 Ringversuch „Elemente, PCB und PAK in Klärschlamm“ zur Feststellung der Leistungsfähigkeit der Laboratorien verwendet (AREGBE et al., 2006).

#### 4.3.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Analytik der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde zur Bestimmung der laborindividuellen Messunsicherheit nach dem Verfahren A der DIN ISO 13877: 2000-01 vorgenommen. Der Zusammenhang zwischen der Messgröße und den Eingangsgrößen nach DIN ISO 13877: 2000-01 ist in Gleichung 63 beschrieben.

$$C_i = \frac{A_i - b}{\frac{\partial a}{\partial c}} \cdot \frac{V}{m} \cdot \frac{1}{R} \quad (63)$$

$C_i$	Massenanteil der Substanz $i$ in der Probe [mg/kg TM]
$A_i$	Peakfläche oder Peakhöhe der Substanz $i$ [ $\mu\text{g/ml}$ ]
$b$	Achsenabschnitt der linearen Kalibrierfunktion
$\frac{\partial a}{\partial c}$	Änderung der Peakfläche $\partial a$ als Funktion des Analyten $\partial c$
$V$	Volumen des Extraktes [ml]
$m$	Masse des Bodens [g]
$R$	Wiederfindungsfaktor

Auf der Grundlage der Gleichung 63 steht der Massenanteil der Substanz  $i$  mit der Peakfläche, der Steigung der Kalibrierfunktion, dem Volumen des Extraktes und der Masse des Bodens in Beziehung.

Weitere Abweichungen können durch Inhomogenitäten der Bodenprobe sowie durch die Extraktion der Bodenproben auftreten.

In Tabelle 25 werden die Unsicherheitsquellen, die bei der Bestimmung der PAK in Böden nach DIN ISO 13877: 2000-01 auftreten, zusammengefasst. Die wesentlichen Unsicherheitsquellen sind in der Methodenpräzision, in der systematischen Messabweichung sowie in der Inhomogenität der Bodenproben zu sehen. Daher wurden nur diese Unsicherheitskomponenten im Messunsicherheitsbudget berücksichtigt.

Die Unsicherheit der Kalibrierung wird im Rahmen der Analyse eines ZRM erfasst, so dass diese nicht gesondert bestimmt wird. Durch die Messung des ZRM ist eine messtechnische Rückführung der Messergebnisse gewährleistet.

Die Unsicherheitskomponenten der Wägung der Bodenproben und der Extraktion der Autosampler/Injektion, der Integration der Peaks sowie der chromatographischen Trennung der Peaks werden durch die Methodenpräzision abgedeckt.

Der Beitrag der Unsicherheit aus der Wägung der Bodenproben ist im Allgemeinen nicht signifikant (BARWICK & ELLISON, 1999) bzw. geringfügig (BONOMO et al., 2002), so dass dieser vernachlässigt werden kann. Eine relative Standardunsicherheit von 0,00017 wird für die Wägung von Klärschlammproben in RUTH (2004) berücksichtigt.

Berücksichtigte Unsicherheitsquellen stellen für die GC-MS-Bestimmung von PAK in Bodenproben in BONOMO et al. (2002) die Präzision, die Wiederfindung, die Reinheit des Standards, die Kalibrierung, die Kalibrierung der Waage, die Vials, die Bestimmung des Trockengewichts sowie der Gehalt der PAK im Boden dar.

Die Bestimmung des Wassergehalts der Bodenproben wurde als weitere Unsicherheitsquelle vernachlässigt. Ergebnisse zur Untersuchung der Unsicherheit von Wassergehaltsbestimmungen zeigten, dass die relative Standardunsicherheit zwischen 0,4% und 3,3% (Mittelwert 1,5%) liegt (siehe Anhang B, Tabelle A 1). Bezogen auf die Einwaage des Bodens, kann diese Unsicherheitsquelle bei Wassergehalten zwischen 0,6% und 10,7% unberücksichtigt bleiben. In RUTH (2004) wird für die Unsicherheitsquelle der Korrektur des Trockengewichts eine relative Standardunsicherheit von 0,0007 aus Kontrollkarten veranschlagt.

Tabelle 25: Unsicherheitskomponenten, die bei der Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden mit der HPLC-Methode nach DIN ISO 13877: 2000-01 auftreten

Einzelschritte	Quelle für Unsicherheitsbeiträge
<b>Probeneinwaage:</b> 20g Bodenprobe auf 0,1g genau wägen in Erlenmeyerkolben	Analysebereich, Massebereich ca. 20g
<b>Bestimmung der Trockenmasse der Bodenprobe</b>	Streuung aus Mehrfachbestimmung
<b>Methodenpräzision</b>	Laborinterne Präzision
<b>Systematische Messabweichung</b>	Messung ZRM, Unsicherheit der ZRM
<b>Extraktion</b> (Aceton) Wiederholbarkeit der Extraktion bei der „ideal“ homogenisierten Probe	Streuung der Extraktionsausbeuten
<b>Kalibrierung</b> Handelsübliche Stammlösung  Reinsubstanzen	Unsicherheit der PAK-Gehalte im Referenzstandard Unsicherheit der Herstellung der Kalibrierlösungen
Entnahme eines 1ml (Fehlergrenze 1%) mit Pipette u. Überführung in 100 ml Messkolben, gravimetrische Kontrolle: 1 x wägen, dann auffüllen mit Acetonitril (Verfahren A) bzw. Toluol (Verfahren B) auf 100 ml, 1 x wägen. Mit Microliterspritze 100 µl – 4ml gravimetrisch kontrolliert entnehmen, 1x wägen (je Kalibrierpunkt)	Toleranz Pipette laut Herstellerangaben  Toleranz Messkolben laut Herstellerangaben.  Toleranz Mikroliterspritze laut Herstellerangaben
<b>Autosampler/Injektion</b> Spritzenaufzug, Schwankung des Injektionsvolumens	Schätzung aus Wiederholbestimmung ohne chromatographische Trennung; Herstellerangaben
<b>Integration</b> der chromatischen Peaks aus einem repräsentativen Bodenextrakt	Wiederholbarkeit der Integration; Schätzung aus Chromatogrammen
<b>Chromatographische Trennung</b> Wiederholbarkeit der Trennung, zu ermitteln durch Wiederholbestimmung an einem Extrakt	Wiederholbarkeit der Integration; Schätzung aus Chromatogrammen
<b>Inhomogenität der Bodenproben</b>	Streuung aus Mehrfachbestimmung



Im Rahmen des CCQM-Ringversuches wurden von den teilnehmenden Laboratorien Messunsicherheitsbudgets für die PAK-Analytik in Böden mittels GC-MS aufgestellt (CCQM, 2006). Die Mehrzahl der Laboratorien berücksichtigte die Unsicherheit der Kalibrierung, die Methodenpräzision und die Wassergehaltbestimmung als Unsicherheitsquellen.

Eine entsprechende Vorgehensweise findet sich auch in der Analytik von PAK in Wasser wieder. Im Messunsicherheitsbudget für PAK in Wasser mit gelösten Huminsäuren wurden die Unsicherheit der Kalibrierstandards, die relative Standardabweichung des Responsefaktors und die relative Standardabweichung der Analytkonzentration einbezogen (BERCARU et al., 2006).

Die Methodenpräzision und Wiederfindungsrate wurden durch eine Dreifachbestimmung eines ZRM der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung BAM-013, welches als ERM®-0013 zertifiziert wurde (BAM/ERM, 2004a), ermittelt. Das eingesetzte ZRM wurde aus dem Boden eines ehemaligen Gaswerkstandortes (Berlin-Brandenburg) der Bodenart „lehmiger Sand“ hergestellt. Die Korngrößenfraktion des ZRM liegt im Bereich von 63-125 µm.

Die Methodenpräzision von Benzo(a)pyren für das Gehaltsniveau des zertifizierten Referenzmaterials von etwa 6 mg/kg TM erreicht 14% (Tabelle 26). Das Leistungskriterium der Europäischen Kommission (EC, 2002) fordert für den 0,5fachen Prüfwert, dass Methodenpräzisionen von 16%, 14%, 13%, und 12% für die entsprechenden Gehaltsniveaus der Prüfwerte von 2 mg/kg TM, 4 mg/kg TM, 10 mg/kg TM und 12 mg/kg TM im Wirkungspfad Boden-Mensch erzielt werden. Dies zeigt, dass die Methodenpräzision des entsprechenden Gehaltsniveaus angemessen ist.

Die Vorsorgewerte für Benzo(a)pyren betragen 0,3 mg/kg TM und 1 mg/kg TM, so dass eine Methodenpräzision von 21% bzw. 18% erzielt werden muss. Ob die Methode eine entsprechende Präzision in diesem Gehaltsbereich erlangen kann, müsste mit entsprechenden ZRM oder realen Bodenproben, die Benzo(a)pyren in diesem Gehaltsbereich enthalten, untersucht werden.

Für die Summe der PAK beträgt die Methodenpräzision für das Gehaltsniveau von etwa 92 mg/kg TM eine Methodenpräzision von 2% (Tabelle 26). Die BBODSCHV (1999) legt Vorsorgewerte für die Summe der PAK von 3 mg/kg TM und 10 mg/kg TM fest, so dass die Methodenpräzision Werte von 15% und 13% erzielen muss. Da das untersuchte Gehaltsniveau nicht repräsentativ für die Gehaltsniveaus der Vorsorgewerte ist, kann keine Aussage zur Methodenpräzision in diesem Gehaltsbereich gemacht werden.

In der Literatur finden sich Angaben zur Reproduzierbarkeit als relative Standardabweichungen für die Analytik der PAK in Böden, die etwa zwischen 10% und 20% liegen (HAWTHORNE et al., 2000; KRAUSS et al., 2005; LOJKOVÁ et al., 2005).

Für die einzelnen PAK liegt die Methodenpräzision zwischen 4% für Indeno(1,2,3-cd)pyren und 26% für Dibenzo(a,h)anthracen (Tabelle 26). Die höchste Methodenpräzision wurde bei Dibenzo(a,h)anthracen beobachtet. Für die Analytik von Dibenzo(a,h)anthracen wurden auch in den Ringversuchen die höchsten Vergleichsstandardabweichungen ermittelt (siehe Kapitel 4.1.6). Dibenzo(a,h)anthracen zählt im Vergleich zu den anderen Einzelsubstanzen der PAK, zu denen, die in geringen Gehalten in den Bodenproben vorkommen, so dass dadurch die höheren Standardabweichungen verursacht werden.

Einen Beitrag zur höheren Methodenpräzision von Chrysen, Benzo(k)fluoranthren und Benzo(a)pyren könnte die leicht inhomogene Schadstoffverteilung im zertifizierten Referenzmaterial liefern (BAM/ERM, 2004a). Während für Phenanthren ebenfalls eine leicht inhomogene Schadstoffverteilung gegeben ist, drückt sich dies nicht in der Methodenpräzision aus.

Für Naphthalin ist die hohe Methodenpräzision auf die Flüchtigkeit, die Substanzverluste während der Probenaufbereitung und des Clean-up verursacht, zurückzuführen.

Tabelle 26: Methodenpräzision  $s_{Rw}$  aus der Dreifachbestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in zertifiziertem Referenzmaterial BAM-U013 (BAM/ERM, 2004a)

Substanz	1. Messung	2. Messung	3. Messung	$\bar{x}$	$s_{Rw}$	
	[mg/kg TM]				(%)	
Naphthalin	1,83	2,25	2,45	2,18	0,32	15
Acenaphthen	1,77	1,63	1,51	1,64	0,13	8
Fluoren	2,55	2,37	2,21	2,38	0,17	7
Phenanthren	12,9	13,55	12,48	12,98	0,54	4
Anthracen	2,98	3,35	3,25	3,19	0,19	6
Fluoranthren	13,65	14,72	14,36	14,24	0,54	4
Pyren	14,78	12,88	12,45	13,37	1,24	9
Benzo(a)anthracen	6,32	8,93	7,12	7,46	1,34	18
Chrysen	6,55	5,23	7,15	6,31	0,98	16
Benzo(b)fluoranthren	7,25	7,05	6,98	7,09	0,14	2
Benzo(k)fluoranthren	3,33	2,98	3,66	3,32	0,34	10
Benzo(a)pyren	5,87	6,91	7,79	6,86	0,96	14
Dibenzo(a,h)anthracen	1,05	1,55	1,78	1,46	0,37	26
Benzo(g,h,i)perylene	4,93	5,87	6,02	5,61	0,59	11
Indeno(1,2,3-cd)pyren	5,98	5,61	5,53	5,71	0,24	4
PAK <sub>16</sub>	91,74	94,88	94,74	93,79	1,77	2

Die Unsicherheiten der systematischen Messabweichung, die nach Gleichung 37 berechnet wurden, sind in Tabelle 27 dargestellt. Diese beträgt für die Summe der PAK 6% und für Benzo(a)pyren 15%. Für alle Einzelverbindungen der PAK liegt die Spannweite der systematischen Messabweichung zwischen 5% (Benzo(b)fluoranthren) und 24% (Naphthalin).

Die mittlere Wiederfindungsrate beträgt für Benzo(a)pyren 87% und für die Summe der 16 PAK 94% (Tabelle 27). Für die Einzelsubstanzen der PAK liegen die Wiederfindungsraten zwischen 78 und 108%.

Die niedrigste Wiederfindungsrate wurde für Naphthalin, aufgrund der Flüchtigkeit während der Extraktion sowie des Clean-up, festgestellt. Geringere Wiederfindungsraten von Naphthalin in dotierten Bodenproben im Vergleich zu denen in realen Bodenproben, wurden in BURFORD et al. (1993) durch eine stärkere Bindung der leichtflüchtigen Verbindungen an die Bodenmatrix erklärt.

Eine signifikante systematische Messabweichung zwischen dem zertifizierten Wert des ZRM und dem Mittelwert der Dreifachbestimmung wurde für die Einzelsubstanzen, bis auf Anthracen, sowie für die Summe der PAK nicht festgestellt.

Grundsätzlich können bei der PAK-Analytik in Abhängigkeit der eingesetzten Extraktionsverfahren, der Extraktionsmittel, der chromatographischen Methoden, der Detektoren sowie der chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften der Einzelsubstanzen der PAK als auch der Bodenmatrices die Wiederfindungsraten erheblich differieren (BURFORD, 1993; HAWTHORNE & MILLER, 1993; HAWTHORNE et al., 2000). Von KRAUSS et al., (2005) werden für die GC-MS Analytik des „CRM 104- PAH contaminated soil“ (Resource Technology Corporation, Laramie, WY, USA) mittlere Wiederfindungsraten von 88% (Bereich 75-108%) der zertifizierten Werte angegeben.

Für die Wiederfindung der PAK in Böden werden in der Literatur Werte von  $\pm 20\%$  angegeben (HAWTHORNE et al., 2000; KRAUSS et al., 2005).

Ein Vergleich zwischen der HPLC/FLD (Extraktion mit Methanol)-Methode mit der GC-MSD (Extraktion mit Toluol)-Methode (Extraktionsmethoden: ASE200 bei 100°C und 140 bar) lieferte bei vier unabhängigen Analysen differierende Mittelwerte. Die Mittelwerte für die HPLC/FLD-Bestimmung lagen für die PAK<sub>16</sub> bei 519,6 mg/kg und für Benzo(a)pyren bei 15,7 mg/kg, während mit der GC/MSD-Bestimmung für die PAK<sub>16</sub> 595,3 mg/kg und für Benzo(a)pyren 19,3 mg/kg bestimmt wurden (CCQM, 2006).

In den Validierungsdaten der DIN ISO 13877: 2000-01 wurde eine deutlich niedrigere Wiederfindungsrate (83%) in einem Gartenboden, aufgrund des Gehalts an organischer Substanz bestimmt, als für unterschiedliche Korngrößenfraktionen der Bodenart Sand, wo Wiederfindungsraten von rund 95% ermittelt wurden.

Tabelle 27: Standardunsicherheit der systematischen Messabweichung aus der Dreifachbestimmung eines zertifizierten Referenzmaterials BAM 013 (BAM/ERM, 2004a)

Substanz	$x_{soll}$	$u(x_{ref})$	$\bar{x}$	$\bar{R}$	$bias$	$u(bias)$
	mg/kg TM	(%)	mg/kg TM	(%)	(%)	(%)
Naphthalin	2,78	7,19	2,18	78	22	24
Acenaphthen	1,59	5,03	1,64	103	3	7
Fluoren	2,57	5,06	2,38	92	8	10
Phenanthren	13,45	4,16	12,98	96	4	6
Anthracen	3,7	2,70	3,19	86	14	14
Fluoranthren	15,94	2,26	14,24	89	11	11
Pyren	12,76	3,45	13,37	105	5	7
Benzo(a)anthracen	7,25	4,83	7,46	103	3	11
Chrysen	6,76	6,36	6,31	93	7	12
Benzo(b)fluoranthren	7,16	4,75	7,09	99	1	5
Benzo(k)fluoranthren	3,75	4,53	3,32	89	11	13
Benzo(a)pyren	7,89	3,55	6,86	87	13	15
Dibenzo(a,h)anthracen	1,67	9,58	1,46	87	13	20
Benzo(g,h,i)perylene	5,65	5,13	5,61	99	1	7
Indeno(1,2,3-cd)pyren	5,26	6,08	5,71	108	8	11
PAK <sub>16</sub>	99,28	2,35	93,79	94	6	6

In der Praxis wird vielfach bestätigt, dass die inhomogene Schadstoffverteilung in den Bodenproben sowie Matrixeinflüsse den höchsten Beitrag zur Unsicherheit liefern. Daher wurden verschiedene Bodenproben ausgewählt, die PAK-Gehalte im Gehaltsbereich der Vorsorgewerte enthielten, um die Standardunsicherheit der Bodenprobe durch Mehrfachbestimmungen zu quantifizieren. In die Untersuchungen wurde ein Grünlandboden aus Breddewarden (Niedersachsen), ein ehemaliges Rieselfeld in Berlin-Buch, ein Boden aus Vejle (Dänemark) und ein Referenzboden 02-G (KÖRDEL et al., 2003) einbezogen. Die Bodeneigenschaften der untersuchten Böden sind in Tabelle 28 beschrieben.

In der BBodSchV werden die Vorsorgewerte für die PAK differenziert nach dem Humusgehalt der Böden angegeben. Daher wurden die Unsicherheiten der PAK-Gehalte in den Bodenproben und die erweiterte Messunsicherheit der PAK<sub>16</sub> den Humusgehalten der Böden gegenübergestellt. Die ermittelten Messunsicherheiten liegen in den untersuchten Bodenproben, unabhängig vom Humusgehalt, in vergleichbaren Größenordnungen (Tabelle 29).

Tabelle 28: Bodeneigenschaften: Grünlandboden aus Breddewarden - BRG (Niedersachsen), ein ehemaliges Rieselfeld in Berlin-Buch - BUR, Boden aus Vejle (Dänemark) und ein Referenzboden - 02-G (KÖRDEL et al., 2003)

Parameter	BRG	BUR	Vejle	02-G
pH-Wert	4,90	6,30	6,11	4,8
C <sub>org</sub> (%)	2,34	5,08	2,91	
Sand (%)	13,64	80,81	47,89	19,6
Schluff (%)	56,69	11,64	38,86	56,1
Ton (%)	29,67	7,55	13,25	24,3
Bodenart	Schluffiger Lehm (Lu)	Schwach lehmiger Sand (SI2)	Stark lehmiger Sand (SI4)	

Tabelle 29: Humusgehalte verschiedener Bodenproben und Standardunsicherheit  $u_{Pr}$  der Bodenprobe sowie die erweiterte Messunsicherheit  $U$

Boden	Humusgehalt (%)	$u_{Pr}$ (%)	$U$ (%)	$u_{Pr}$ (%)	$U$ (%)
		PAK <sub>16</sub>		Benzo(a)pyren	
BRG	4,02	8	20	6	43
Vejle	5,01	4	15	3	42
BUR	8,74	8	20	7	44
02-G	11,14	6	18	4	42

Die Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen sowie die Standardunsicherheit der PAK-Gehalte in den Bodenproben  $u_{Pr}$  der vier verschiedenen Böden sind in Tabelle 30 dargelegt. Die Unsicherheit der Bodenproben nach Gleichung 36 liegt für die PAK<sub>16</sub> in den vier verschiedenen Böden zwischen 4% und 8%. Für Benzo(a)pyren befindet sich die relative Unsicherheit zwischen 3% und 7%. Hingegen werden für die anderen Einzelverbindungen der PAK weitaus höhere Unsicherheiten beobachtet, beispielsweise für Naphthalin zwischen 19% und 75% und für Benzo(g,h,i)perylen zwischen 14% und 61%.

Tabelle 30: Standardunsicherheit der Bodenprobe  $u_{Pr}$  für die Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden

Boden	BRG				BUR				Vejel				02-G			
	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$
	µg/kg TM		%		µg/kg TM		%		µg/kg TM		%		µg/kg TM		%	
Naphthalin	2,27	0,84	37,2	19	2,65	1,81	68,5	34	1,74	0,89	51	26	2,91	4,34	149	75
Acenaphthen	< 0,001				0,38	0,28	74,3	37	0,11	0,1	87	44	< 0,001			
Fluoren	0,44	0,48	111	55	1,36	1,09	80,1	40	1,66	0,98	59	30	0,12	0,13	116	58
Phenanthren	7,75	3,88	50,1	25	32,7	8,2	25,1	13	34,8	9,94	29	14	3,92	2,07	52,8	26
Anthracen	1,12	0,33	29,9	15	6,33	1,62	25,7	13	7,6	2,1	28	14	0,71	0,36	51,2	26
Fluoranthen	17,9	4,12	23,0	12	79,1	12,3	15,5	8	92,2	13,6	15	7	12,2	2,26	18,6	9
Pyren	9,60	2,01	20,9	10	56,4	11,3	20,0	10	74,6	4,72	6	3	6,59	1,24	18,8	9
Benzo(a)anthracen	6,43	1,17	18,3	9	25	4,73	18,9	9	34,7	3,55	10	5	4,98	0,69	13,9	7
Chrysen	11	1,37	12,5	6	40	7,74	19,3	10	44,9	1,89	4	2	9,18	0,83	9,06	5
Benzo(b)fluoranthen	11,9	0,83	7,02	4	49,5	6,02	12,2	6	41,5	1,39	3	2	11,1	0,81	7,28	4
Benzo(k)fluoranthen	5,36	0,57	10,7	5	28,3	3,93	13,9	7	23,3	0,96	4	2	4,54	0,35	7,67	4
Benzo(a)pyren	10,3	1,28	12,5	6	56,2	7,62	13,6	7	53	2,79	5	3	8,79	0,79	9	4
Dibenzo(a,h)anthracen	0,90	0,18	19,4	10	4,9	0,63	12,8	6	2,02	0,58	29	14	0,55	0,44	79,5	40
Benzo(g,h,i)perylen	0,29	0,22	75,8	38	1,95	1,52	78,1	39	1,68	0,48	29	14	1,76	2,15	122	61
Indeno(1,2,3-cd)pyren	4,94	0,34	6,86	3	42,2	12,5	29,7	15	29,4	3,05	10	5	7,07	0,56	7,97	4
PAK <sub>16</sub>	90,1	13,8	15,3	8	405	62,2	15,4	8	443	32,2	7	4	72,6	9,18	12,7	6

BRG: Grünlandboden, Niedersachsen, BUR: Rieselfeld, Berlin-Buch, Vejel: Boden aus Dänemark; 02-G: Referenzboden (KÖRDEL et al., 2003)

Die Ergebnisse der Unsicherheit der Bodenproben, die Methodenpräzision, die Unsicherheit der systematischen Messabweichung sowie die daraus berechnete kombinierte und erweiterte Messunsicherheit für die Analytik der PAK in verschiedenen Bodenproben nach dem Verfahren A der DIN ISO 13877: 2000-01 sind in der Tabelle 31 zusammengefasst.

Die laborinterne erweiterte Messunsicherheit liegt, ohne die Berücksichtigung der Unsicherheit der Bodenprobe, für Benzo(a)pyren bei 41% und für die PAK<sub>16</sub> bei 13%. Die Maxima der erweiterten Messunsicherheit wiesen Naphthalin und Dibenzo(a,h)anthracen mit 56% und 65% auf.

Die im Vergleich zu den anderen Einzelverbindungen der PAK<sub>16</sub> hohen relativen Messunsicherheiten von Naphthalin resultieren aus der Flüchtigkeit, da es während der Probennahme und der Probenaufbereitung zu einem Verlust kommen kann.

Bei der zusätzlichen Berücksichtigung der Unsicherheit der Bodenprobe im Messunsicherheitsbudget werden für Benzo(a)pyren erweiterte Messunsicherheiten zwischen 42% und 44% erzielt. Die erweiterten Messunsicherheiten für die PAK<sub>16</sub> befinden sich zwischen 15% und 20%.

Darüber hinaus wurde eine gepoolte Unsicherheit für die Matrix Boden  $u_{Mat}$  aus den vier untersuchten Bodenproben berechnet, so dass eine für die Matrix „Böden“ zusammengefasste Messunsicherheit für die PAK-Analytik in Böden angegeben werden kann. Die matrixbezogenen Unsicherheiten können grundsätzlich während der Methodvalidierung mit verschiedenen Matrices, die den Anwendungsbereich der Methode abdecken untersucht werden (ISO/AOAC/IUPAC, 1999; STECK, 2006). Diese Ergebnisse sind in Tabelle 31 zu finden. Die Standardunsicherheit für die Matrix Boden beträgt für Benzo(a)pyren 5% und für die Summe der PAK 7%. Insgesamt liegt die Spannweite zwischen 4% (Benzo(b)fluoranthren) und 47% (Fluoren).

Die für Benzo(a)pyren abgeleitete Parameter-Messunsicherheit beträgt 50%, während sich die erweiterten Messunsicherheiten der Tabelle 31 bei etwa 40% befinden.

Die Parameter-Messunsicherheit aus Ringversuchen von 40% ist für die PAK<sub>16</sub> deutlich größer als die der laborinternen Messunsicherheiten. Dies kann auf die größere Variabilität der experimentellen Bedingungen (Extraktion, Clean-Up, Kalibrierung, Messgeräte, Personal u. a.) im Ringversuch zurückgeführt werden. Selbst bei Berücksichtigung der Unsicherheit der Probe, der Unsicherheit der systematischen Messabweichung und der Unsicherheit der Methodenpräzision für die Messunsicherheit, liegt immer noch für die erweiterte Messunsicherheit für die PAK<sub>16</sub> in etwa der Faktor 2 zwischen diesen Ansätzen.

In der DIN ISO 13877: 2000-01 wurden die Verfahrenskennwerte für das Verfahren A geprüft. Aus den zweifachen Vergleichsstandardabweichungen können für die PAK<sub>16</sub> Parameter-Messunsicherheiten zwischen 55% und 75% berechnet werden. Die laborinterne Messunsicherheit ist erwartungsgemäß für die PAK<sub>16</sub> niedriger als die Parameter-Messunsicherheit aus Ringversuchen, da im Ringversuch eine größere Variabilität der Analysenbedingungen gegeben ist.

Die hier bestimmten Messunsicherheiten stehen mit der Methode des Laboratoriums, einschließlich der Probenaufbereitung und Extraktion in Beziehung.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 31: Kombinierte Messunsicherheit  $u_c$  und erweiterte Messunsicherheit  $U$  für die PAK-Gehalte in verschiedenen Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision  $u(R_w)$ , der systematischen Messabweichung  $u(bias)$ , der Bodenproben  $u_{Pr}$  bzw. der gepoolten Standardunsicherheit für die vier verschiedenen Bodenmatrices  $u_{Mat}$ .

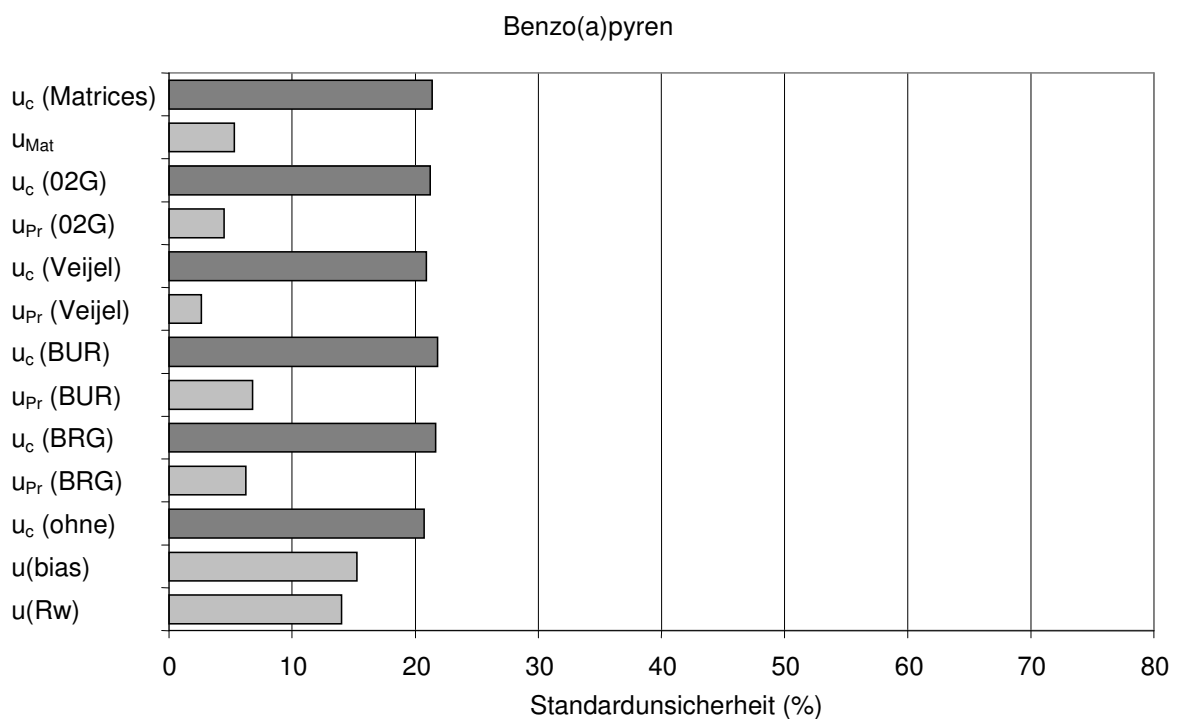
			ohne	BRG		BUR		Veijel		02G		vers. Matrices	
	$u(R_w)$	$u(bias)$	$u_c/U$	$u_{Pr}$	$u_c/U$	$u_{Pr}$	$u_c/U$	$u_{Pr}$	$u_c/U$	$u_{Pr}$	$u_c/U$	$u_{Mat}$	$u_c/U$
	%												
Naphthalin	15	24	28/ 56	19	34/ 67	34	44/ 89	26	38/ 76	75	80/ 159	44	52/ 104
Acenaphthen	8	7	11/ 21		11/ 21	37	39/ 77	44	45/ 90		11/ 21	29	31/ 61
Fluoren	7	10	12/ 24	55	57/ 113	40	42/ 84	30	32/ 64	58	59/ 119	47	49/ 97
Phenanthren	4	6	7/ 14	25	26/ 52	13	14/ 29	14	16/ 32	26	27/ 55	21	22/ 43
Anthracen	6	14	15/ 31	15	22/ 43	13	20/ 40	14	21/ 42	26	30/ 60	18	23/ 47
Fluoranthren	4	11	12/ 23	12	16/ 33	8	14/ 28	7	14/ 28	9	15/ 30	9	15/ 30
Pyren	9	7	12/ 24	10	16/ 32	10	16/ 31	3	12/ 25	9	15/ 30	9	15/ 30
Benzo(a)anthracen	18	11	21/ 42	9	23/ 45	9	23/ 46	5	21/ 43	7	22/ 44	8	22/ 45
Chrysen	16	12	20/ 39	6	21/ 41	10	22/ 44	2	20/ 40	5	20/ 40	6	21/ 41
Benzo(b)fluoranthren	2	5	5/ 11	4	6/ 13	6	8/ 16	2	6/ 11	4	6/ 13	4	7/ 13
Benzo(k)fluoranthren	10	13	17/ 34	5	18/ 35	7	18/ 36	2	17/ 34	4	17/ 34	5	17/ 35
Benzo(a)pyren	14	15	21/ 41	6	22/ 43	7	22/ 44	3	21/ 42	4	21/ 42	5	21/ 43
Dibenzo(a,h)anthracen	26	20	33/ 65	10	34/ 68	6	33/ 67	14	36/ 71	40	51/ 103	22	39/ 79
Benzo(g,h,i)perylene	11	7	13/ 26	38	40/ 80	39	41/ 82	14	19/ 39	61	62/ 124	41	43/ 87
Indeno(1,2,3-cd)pyren	4	11	11/ 23	3	12/ 24	15	19/ 37	5	13/ 25	4	12/ 24	8	14/ 28
PAK <sub>16</sub>	2	6	6/ 13	8	10/ 20	8	10/ 20	4	7/ 15	6	9/ 18	7	9/ 18

Ohne:  $u_{Pr}$  nicht berücksichtigt, BRG: Grünlandböden, Niedersachsen, BUR: Rieselfeld, Berlin-Buch, Veijel: Boden aus Dänemark; 02-G: Referenzboden (KÖRDEL et al., 2003)



In der Abbildung 25 sind für Benzo(a)pyren die einzelnen Unsicherheitskomponenten sowie die daraus berechneten verschiedenen kombinierten Messunsicherheiten dargestellt. Die kombinierte Messunsicherheit von Benzo(a)pyren unterscheidet sich für die einzelnen Bodenproben kaum und liegt zwischen 21% und 22%. Die Unsicherheitskomponenten der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung steuern einen größeren Beitrag zur kombinierten Messunsicherheit bei, da diese Unsicherheitskomponenten bereits 14% und 15% betragen, während die Unsicherheiten der Bodenproben nur Werte zwischen 3% und 7% aufweisen. Für Benzo(a)pyren findet sich eine gute Übereinstimmung zwischen den laborinternen Messunsicherheiten, die für die verschiedenen Böden berechnet wurden.

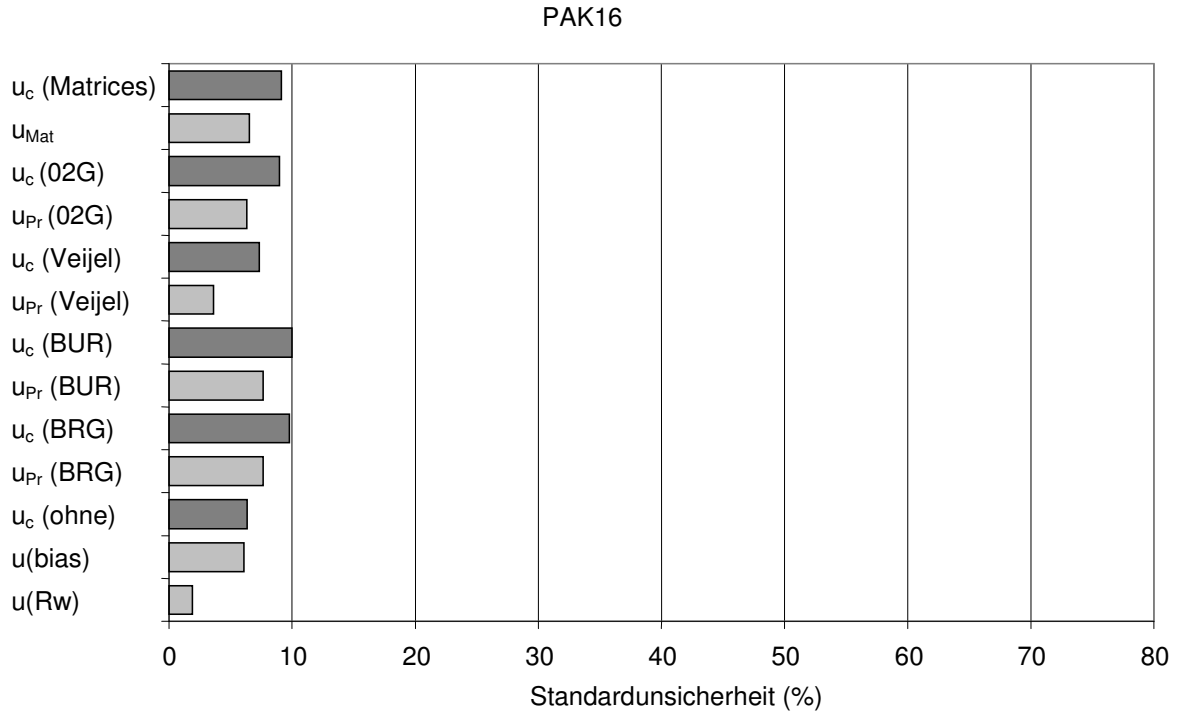
Für die untersuchten Bodenproben zeigte sich für Benzo(a)pyren demzufolge, dass die Unsicherheit der Bodenproben keinen großen Einfluss auf die gesamte erweiterte Messunsicherheit hat.



BRG: Grünland, Breddewarden, Niedersachsen      BUR: Riesefeld, Berlin,  
 Veijel: Boden, Dänemark                              02-G: Referenzboden

Abbildung 25: Kombinierte Messunsicherheit  $u_c$  des Gehaltes von Benzo(a)pyren in Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision  $u(Rw)$ , der systematischen Messabweichung  $u(bias)$  ohne sowie mit Standardunsicherheit der Bodenproben  $u_{Pr}$  als auch als gepoolte Standardunsicherheit der vier Bodenmatrices  $u_{Mat}$ .

Für die Summe der PAK<sub>16</sub> wird ein Einfluss der Unsicherheit der Bodenprobe auf die gesamte erweiterte Messunsicherheit deutlich (Abbildung 26). Für die PAK<sub>16</sub> liegt die erweiterte Messunsicherheit zwischen 20% und 28%, wenn die Standardunsicherheit der Bodenproben zusätzlich berücksichtigt wird. Während ohne diese Beiträge die kombinierte Messunsicherheit nur 13% beträgt.



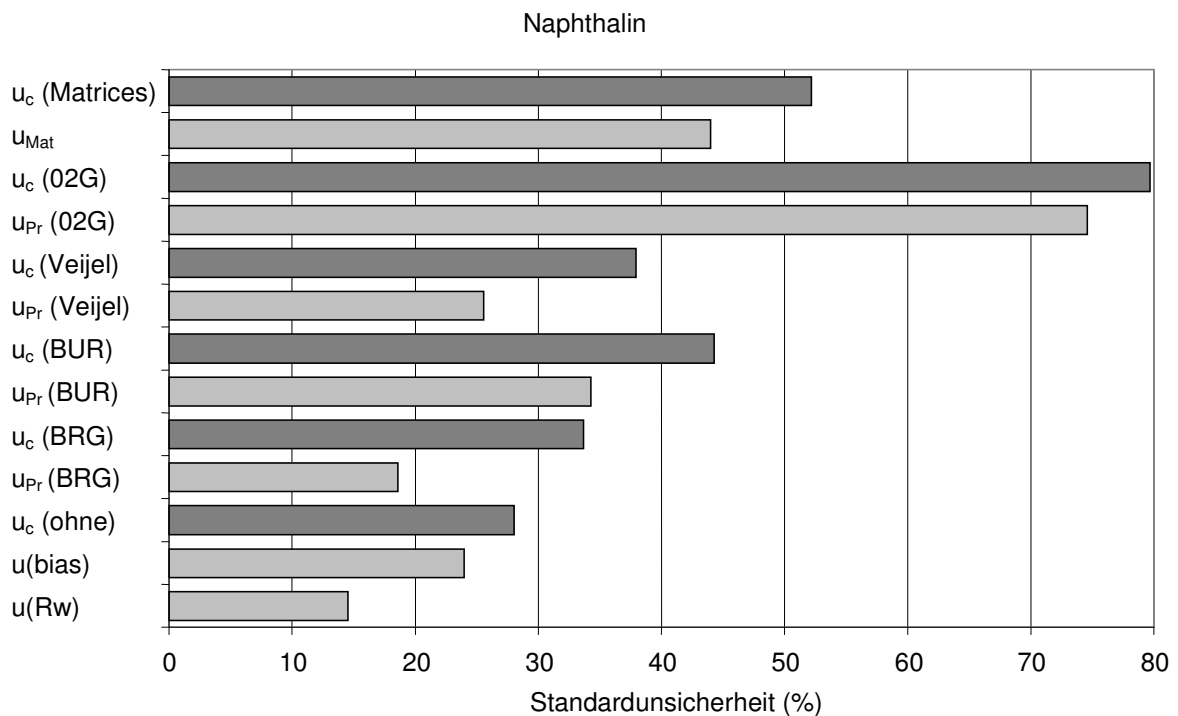
BRG: Grünland, Breddewarden, Niedersachsen      BUR: Rieselfeld, Berlin,  
 Veijel: Boden, Dänemark      02-G: Referenzboden

Abbildung 26: Kombinierte Messunsicherheit  $u_c$  des Gehaltes der Summe der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA in Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision  $u(Rw)$ , der systematischen Messabweichung  $u(bias)$  ohne sowie mit Standardunsicherheit der Bodenproben  $u_{Pr}$  als auch als gepoolte Standardunsicherheit der vier Bodenmatrices  $u_{Mat}$ .

Der Abbildung 27 ist zu entnehmen, dass die Standardunsicherheit der Bodenproben einen wesentlichen Anteil an der gesamten kombinierten Messunsicherheit für Naphthalin beisteuert.

Bei den niedermolekularen PAK liefert in BONOMO et al. (2002) die systematische Messabweichung den größten Beitrag zur gesamten Messunsicherheit, während bei den mittel- bis hochmolekularen PAK der Beitrag der systematischen Messabweichung und der Präzision in der gleichen Größenordnung liegen.

Auch bei anderen Einzelsubstanzen der PAK<sub>16</sub>, wie bspw. bei Phenanthren wirkt sich der Einfluss der Unsicherheit der Bodenprobe deutlicher auf die kombinierte Messunsicherheit aus (siehe auch Anhang C, Abbildung A 26 bis Abbildung A 38).



BRG: Grünland, Breddewarden, Niedersachsen  
 Veijel: Boden, Dänemark

BUR: Rieselfeld, Berlin,  
 02-G: Referenzboden

Abbildung 27: Kombinierte Messunsicherheit  $u_c$  des Gehaltes von Naphthalin in Böden aus den Standardunsicherheiten der laborinternen Präzision  $u(Rw)$ , der systematischen Messabweichung  $u(bias)$  ohne sowie mit Standardunsicherheit der Bodenproben  $u_{Pr}$  als auch als gepoolte Standardunsicherheit der vier Bodenmatrices  $u_{Mat}$ .

#### **4.3.2 Polychlorierte Biphenyle**

Der in der BBodSchV zitierte Norm-Entwurf DIN ISO 10382: 1998-02 wurde mit Anpassungen des Verfahrens an den Stand der Technik als DIN ISO 10382: 2003-05 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor (ISO 10382: 2002)“ veröffentlicht.

Die in der Analytik der PCB auftretenden Unsicherheitsquellen sind in Tabelle 32 dargestellt. Als wesentliche Unsicherheitskomponenten wurden für die Bestimmung der polychlorierten Biphenyle die Methodenpräzision, die systematische Messabweichung und die Unsicherheit der Bodenproben berücksichtigt.

Die Unsicherheitsquellen aus der Wägung der Bodenproben, der Bestimmung des Wassergehalts sowie der Kalibrierung blieben aus den in Kapitel 4.3.1 genannten Gründen unberücksichtigt.

Der Vergleich zwischen der Reproduzierbarkeit von Extrakten und Bodenproben im Ringversuch der Ringversuch der Hansestadt Hamburg (HH, 2006) zeigte, dass der Probenvorbereitungsschritt bei der PCB-Bestimmung keinen großen Einfluss auf die Messunsicherheit der Ergebnisse ausübt, da die Vergleichsstandardabweichungen der Extrakte sowie der Bodenproben in den gleichen Größenordnungen lagen.

Die Standardunsicherheit der Methodenpräzision sowie die systematische Messabweichung wurden durch die Analytik des zertifizierten Referenzmaterials CRM 481 (BCR, 1994) bestimmt.

Tabelle 32: Unsicherheitsquellen für die Bestimmung polychlorierter Biphenylen in Böden nach DIN ISO 10382: 2003-05

Einzelschritte	Unsicherheitsquellen
<b>Probeneinwaage:</b> 20g Bodenprobe in Erlenmeyerkolben wägen	Analysebereich, Massebereich ca. 20g
<b>Bestimmung der Trockenmasse der Bodenprobe</b>	Streuung aus Mehrfachbestimmung
<b>Methodenpräzision</b>	Laborinterne Präzision
<b>Systematische Messabweichung</b>	Messung ZRM, Unsicherheit ZRM
<b>Probenaufbereitung</b>	
<b>Extraktion</b> (Aceton, Petrolether) Wiederholbarkeit der Extraktion bei der „ideal“ homogenisierten Probe	Streuung der Extraktionsausbeuten
<b>Clean-up</b>	Streuung
<b>Kalibrierung</b> Handelsübliche Stammlösung  Reinsubstanzen	Unsicherheit der PCB-Gehalte im Referenzstandard-Standard Unsicherheit der Herstellung der Kalibrierlösungen
<b>Autosampler/Injektion</b> Spritzenaufzug, Schwankung des Injektionsvolumens	Schätzung aus Wiederholbestimmung ohne chromatographische Trennung; Herstellerangaben
<b>Verhältnis der Peakflächen Analyt zu internem Standard</b> aus einem repräsentativen Bodenextrakt	Wiederholbarkeit
<b>Chromatographische Trennung</b> Wiederholbarkeit der Trennung, zu ermitteln durch Wiederholbestimmung an einem Extrakt	Wiederholbarkeit der Integration; Schätzung aus Chromatogrammen
<b>Inhomogenität der Bodenproben</b>	Streuung aus Mehrfachbestimmung

Die Methodenpräzision für PCB 101 und PCB 153 ist mit 20% und 26%, im Vergleich zu PCB 180, welches eine Methodenpräzision von 11% aufweist, hoch (Tabelle 33). Hingegen waren in den untersuchten Bodenproben die relativen Standardabweichungen für PCB 101 und PCB 153 bei niedrigeren Gehalten kleiner, so dass eine Gehaltsabhängigkeit und substanzspezifische Effekte ausgeschlossen werden können.

In den Validierungsdaten der (DIN ISO 10382: 2003-05) (GC-ECD) sind relative Standardabweichungen für Bodengehalte im µg/kg-Bereich für die Bodenart Ton / Bodenart Sand angegeben: PCB 28 29% / 89%, für PCB 153 27% / 40% und für PCB 180 20% und 79%. Im µg/kg-Bereich weist die EC-Detektion für die PCB eine geringere Empfindlichkeit als im mg/kg-Bereich auf (HORWITZ & ALBERT, 1996).

Die laborinterne Reproduzierbarkeit der Methode darf nach EC (2002) für Stoffe mit festgelegtem Grenzwert nicht größer als die theoretische Vergleichsstandardabweichung nach der Horwitzfunktion für den 0,5fachen Gehalt des Grenzwertes sein. Für die Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch für die verschiedene Nutzung von 0,4 mg/kg TM, 0,8 mg/kg TM, 2 mg/kg TM und 40 mg/kg TM ergeben sich nach dieser Festsetzung Methodenpräzisionen, die entsprechend 20%, 18%, 16% und 10% nicht übersteigen sollten.

Tabelle 33: Methodenpräzision aus der Dreifachbestimmung von polychlorierten Biphenylen in zertifiziertem Referenzmaterial (CRM 481)

Kongenerere	1.	2.	3.	$\bar{x}$	s	$u(Rw)$
	Messung					
	[mg/kg TM]					
PCB 101	25	43	35	34	9	26
PCB 153	110	143	165	139	28	20
PCB 180	125	137	155	139	15	11

Zwischen den Mittelwerten der Dreifachbestimmungen und dem zertifizierten Wert der zertifizierten PCB-Kongenerere wurden entsprechend (Gleichung 42) keine signifikanten systematischen Messabweichungen festgestellt.

Wie der Tabelle 34 zu entnehmen ist, beträgt die Wiederfindung der PCB im CRM 481 für PCB 101 93%, für PCB 153 102% und für PCB 180 124%. Die Wiederfindung des PCB 180 überschreitet jedoch die obere Grenze von + 10% der Wiederfindung der Entscheidung der Kommission der europäischen Kommission (EC, 2002). Da die Unsicherheit der systematischen Messabweichung als Unsicherheitskomponente berücksichtigt wird, wurde auf eine Korrektur des Messergebnisses verzichtet.

Tabelle 34: Unsicherheit der systematischen Messabweichung aus der Dreifachbestimmung eines zertifizierten Referenzmaterials (CRM 481, chlorierte Biphenyle in Böden industriellen Ursprungs)

Substanz	$x_{soll}$	$\bar{x}$	$\bar{R}$	$bias$	$u(bias)$
	mg/kg TM		%		
PCB 101	37	34,3	93	7	15
PCB 153	137	139,3	102	2	11
PCB 180	124	139,0	112	12	14

In den drei Bodenproben befinden sich die Gehalte der PCB<sub>6</sub> in der Größenordnung der Prüfwerte für Park- u. Freizeitanlagen bzw. für Industrie- und Gewerbegrundstücke. In Tabelle 35 sind die Bodeneigenschaften der untersuchten Böden zusammengefasst.

Die Unsicherheit der Bodenprobe für die drei verschiedenen Bodenproben ist in Tabelle 36 dargestellt. Die Unsicherheit der Bodenprobe liegt für die Summe der 6 PCB-Kongenere nach Ballschmiter (PCB<sub>6</sub>) zwischen 8% und 12%.

In der BBodSchV (1999) werden die Vorsorgewerte differenziert für einen Humusgehalt  $\leq 8\%$  und  $> 8\%$  angegeben, so dass die Unsicherheit der Proben in Tabelle 36 den Humusgehalten gegenübergestellt ist. Ein Zusammenhang zwischen dem Humusgehalt und den Unsicherheiten der Bodenproben ist für die untersuchten Bodenproben nicht festzustellen. Die Unsicherheit der Bodenprobe befindet sich für den Boden BKG mit einem Humusgehalt von 2,46% in einer vergleichbaren Größenordnung wie die des Bodens WTTNT2 mit einem Humusgehalt von 8,55%, während der Boden mit einem ähnlich hohen Humusgehalt von 8,74% die höchste Unsicherheit aufweist.

Tabelle 35: Bodeneigenschaften der untersuchten Böden: Gartenboden (Berlin-Reinickendorf – BKG), ehemaliges Rieselfeld (Berlin-Buch – BUR) und Boden des ehemaligen Werks Tanne (Clausthal-Zellerfeld – WTTNT2)

Parameter	BKG	BUR	WTTNT 2
pH-Wert	7,2	6,30	7,2
organischer Kohlenstoffgehalt (%)	1,43	5,08	4,97
Humusgehalt* (%)	2,46	8,74	8,55
Sand (%)	85,9	80,81	47,3
Schluff (%)	10,5	11,64	38,1
Ton (%)	3,6	7,55	14,6
Bodenart	schwach schluffiger Sand (Su2)	schwach lehmiger Sand (Sl2)	stark lehmiger Sand (Sl4)

\*Der Humusgehalt wurde aus dem organischen Kohlenstoffgehalt, multipliziert mit 1,72, nach (KA 5, 2005) berechnet.

Tabelle 36: Standardunsicherheit  $u_{Pr}$  der PCB-Gehalte in den Bodenproben

Substanz	BKG				BUR				WTTNT2			
	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$
	mg/kg TM		(%)		mg/kg TM		(%)		mg/kg TM		(%)	
PCB 28	3,1	1,2	40	20	1,40	0,29	21		< 0,02			
PCB 52	16,8	3,5	21	10	0,55	0,06	11	5	0,2	0,0	28	14
PCB 101	22,6	5,0	22	11	0,46	0,06	14	7	2,1	0,4	19	9
PCB 153	7,6	2,1	28	14	0,06	0,01	16	8	6,8	1,1	17	8
PCB 138	8,1	2,1	26	13	0,12	0,02	15	8	4,4	0,7	16	8
PCB 180	2,0	0,7	33	17	0,07	0,01	21	10	3,9	0,7	17	9
PCB <sub>6</sub>	60,2	14,3	24	12	2,6	0,44	17	8	17,3	2,9	17	8
Humus- gehalt (%)	2,46				8,74				8,55			

BKG: Gartenboden, Berlin-Reinickendorf; BUR: Rieselfeld, Berlin-Buch;

WTTNT2: Boden des ehemaligen Werks Tanne, Clausthal-Zellerfeld, Niedersachsen



In Tabelle 37 und Abbildung 28 wird deutlich, dass die Standardunsicherheit der Bodenproben einen geringen Anteil an der gesamten Messunsicherheit hat. **Ohne die Berücksichtigung der Unsicherheit der Probe, beträgt die erweiterte Messunsicherheit für PCB 101: 61%, für PCB 153: 45% und für PCB 180: 35%.**

Die laborindividuelle Messunsicherheit fällt insgesamt aufgrund der hohen relativen Standardabweichung, die bei der Dreifachbestimmung des ZRM auftrat, hoch aus. In der Norm DIN ISO 10382: 2003-05 werden in den Ergebnissen einer internationalen Laboratoriumsvergleichsuntersuchung relative Standardabweichungen für PCB 101 von 52%, für PCB 158 von 142% und für PCB 180 von 93% angegeben. Demnach lagen die relativen Standardabweichungen des Laboratoriums in einer vertretbaren Größenordnung.

Die Unsicherheit der Messung von Dioxinähnlichen PCB in Böden nach dem EURACHEM/CITAC (2004) wurde von STEINKE et al. (2002) zitiert in REINER et al. (2006) bestimmt. Für die meisten Analyten liegt diese zwischen 20% und 25%. Die Extremwerte liegen bei 14% und 32%.

In Abbildung 28 wird deutlich, dass sich die Methodenpräzision für die Messung des PCB 101 als die maßgebliche Unsicherheitsquelle erweist.

Als Ursache für die hohe Wiederfindung des PCB 180 kommt eine Coelution anderer PCB in Frage, die ebenfalls im zertifizierten Referenzmaterial enthalten sind. Obwohl das PCB 180 die höchste systematische Messabweichung verzeichnet, wirkt sich dies im Vergleich zu den anderen beiden PCB, nicht wesentlich auf die kombinierte und erweiterte Messunsicherheit aus. Da die Methodenpräzision hier niedrig ist.

In LEHNIK-HABRINK et al. (2005) wurden ebenfalls verschiedene Methoden zur Quantifizierung der Messunsicherheit für die Analytik von PCB in Shreddermaterial gegenübergestellt. Die Schätzung der Messunsicherheit durch ein Messunsicherheitsbudget im Vergleich zur Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten führte zu deutlich niedrigeren Messunsicherheiten. In Ringversuchen wird eine größere Variabilität der analytischen Bedingungen, wie Bearbeiter, Messgeräte, Säulen, Extraktionsverfahren, clean-up, Kalibrierfunktion usw., als die in laborindividuellen Messunsicherheitsbudgets berücksichtigt.

Die für die PCB<sub>6</sub> abgeleitete Parameter-Messunsicherheit von 50% stimmt mit der erweiterten Messunsicherheit BKG-Probe überein, ansonsten liegen die laborindividuellen Messunsicherheiten um etwa 10% darunter.

Tabelle 37: Kombinierte Messunsicherheit  $u_c$  und erweiterte Messunsicherheit  $U$  für PCB-Gehalte in verschiedenen Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision  $u(Rw)$ , der systematischen Messabweichung  $u(bias)$ , der Bodenproben  $u_{Pr}$  bzw. der gepoolten Standardunsicherheit für die vier verschiedenen Bodenmatrices  $u_{Mat}$ .

	$u(Rw)$	$u(bias)$	ohne	BKG		BUR		WTTNT2		vers. Matrices	
			$u_c / U$	$u_{Pr}$	$u_c / U$	$u_{Pr}$	$u_c / U$	$u_{Pr}$	$u_c / U$	$u_{Mat}$	$u_c / U$
			%								
PCB 101	26	15	30/ 61	11	32/ 64	7	31/ 62	9	32/ 63	9	32/ 63
PCB 153	20	11	23/ 45	14	27/ 53	8	24/ 48	8	24/ 48	10	24/ 48
PCB 180	11	14	17/ 35	17	24/ 48	10	20/ 41	9	19/ 39	12	19/ 39

BKG: Gartenboden, Berlin-Reinickendorf; BUR: Rieselfeld, Berlin-Buch;  
WTTNT2: Boden des ehemaligen Werks Tanne, Clausthal-Zellerfeld, Niedersachsen

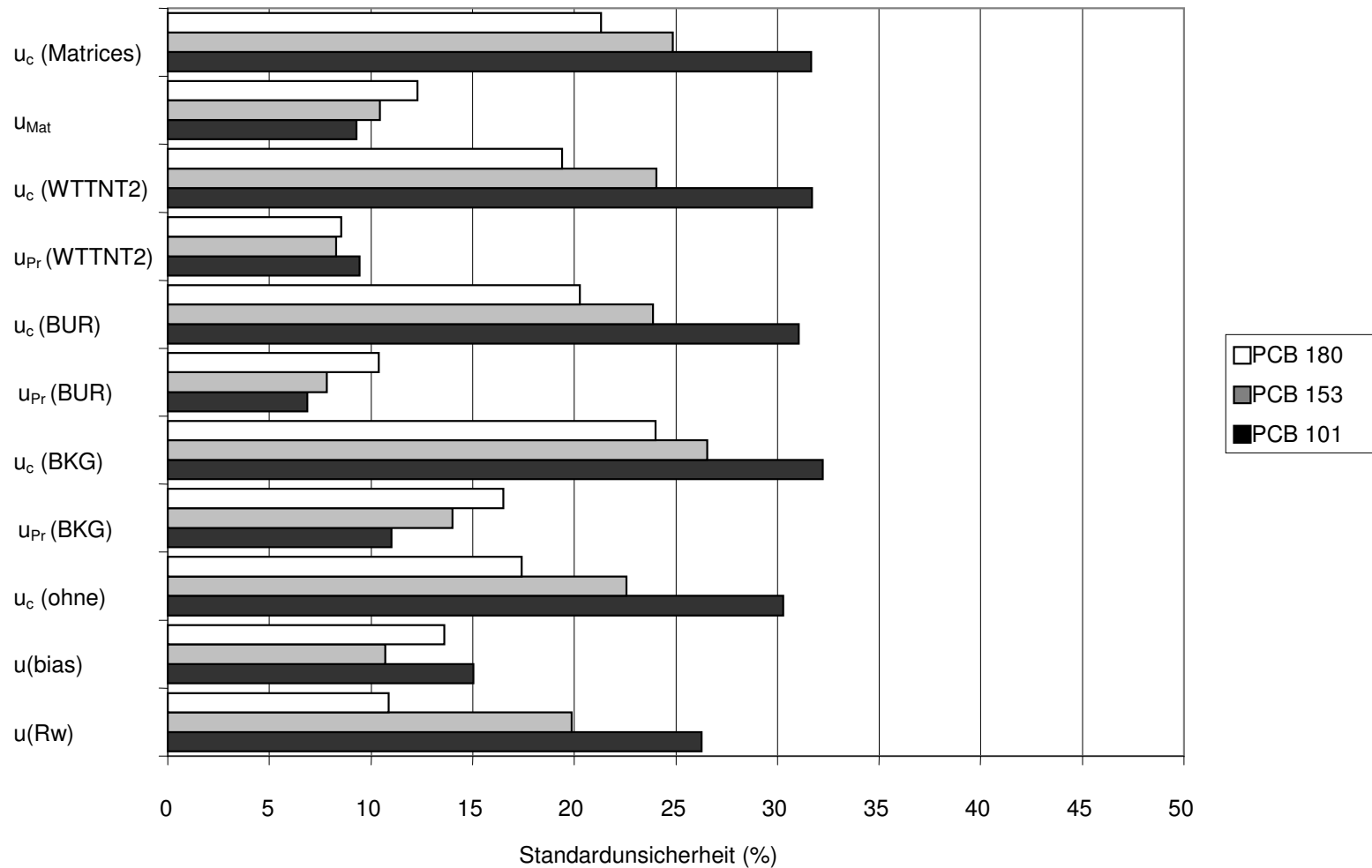


Abbildung 28: Kombinierte Messunsicherheit  $u_c$  des Gehaltes von polychlorierten Biphenylen in Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision  $u(Rw)$ , der systematischen Messabweichung  $u(bias)$  ohne sowie mit Standardunsicherheit der Bodenproben  $u_{Pr}$ , als auch als gepoolte Standardunsicherheit der vier Bodenmatrices  $u_{Mat}$ . BKG: Gartenboden, Berlin-Reinickendorf; BUR: Rieselfeld, Berlin-Buch; WTTNT2: Boden des ehemaligen Werks Tanne, Clausthal-Zellerfeld, Niedersachsen

## 4.4 Messunsicherheit aus Wiederfindungsdaten für prioritäre Stoffe

Das Konzept zur Bestimmung der Messunsicherheit aus Qualitätssicherungsdaten nach NORDTEST (2004) wird im Bereich der Umweltanalytik dankbar aufgegriffen, da vorhandene Qualitätssicherungsdaten zur Berechnung der Messunsicherheit herangezogen werden können.

Folglich wird in diesem Kapitel die Bestimmung der Messunsicherheit aus der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung der Bestimmung der Messunsicherheit aus den Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision und der Kalibrierung gegenübergestellt. Darüber hinaus werden die Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision, der Kalibrierung und der systematischen Messabweichung miteinander kombiniert.

Der dotierte Analytgehalt kann einen Einfluss auf die Wiederfindung haben, so dass es zu einer mangelhaften Übereinstimmung mit den Analytgehalten in den Untersuchungsproben kommen kann (THOMPSON et al., 1999).

Weiterhin können auch die chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften der Substanzen bei der Wiederfindung und Methodenpräzision Effekte hervorrufen. Deshalb wurden die Wiederfindungsversuche für die verschiedenen Stoffe mit dem gleichen Boden durchgeführt, um Effekte, die durch unterschiedliche Bodenmatrices auftreten können, auszuschließen.

Zur Untersuchung der genannten Fragestellungen wurden dotierte Bodenproben über sieben verschiedene Gehaltsniveaus hergestellt. Der Herstellung der dotierten Bodenproben ist gemeinsam mit der chemischen Analytik in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

Eine weitere Unsicherheitsquelle, die bei der Bestimmung der Wiederfindung mit dotierten Bodenproben auftritt, ist die geringe Repräsentativität des Analyten in der dotierten Probe zum Analyten in der Untersuchungsprobe (THOMPSON et al., 1999).

Die in diesem Kapitel dargestellte Methode kann von den Laboratorien zur Bestimmung der Messunsicherheit über verschiedene Gehaltsniveaus angewendet werden, so dass das Labor gehaltsrepräsentative Messunsicherheiten mit den Messergebnissen der Untersuchungsproben angeben kann.

Wiederfindungsversuche mit PAK-dotierten Bodenproben zeigten, dass diese nicht valide für die Entwicklung von quantitativen Extraktionsmethoden sind (BURFORD et al., 1993). Die Wiederfindung in den dotierten Bodenproben war bis zu 10-fach höher als in den nativen Bodenproben.

### 4.4.1 Pentachlorphenol

Die Herstellung der dotierten Bodenproben sowie die Bestimmung von Pentachlorphenol in Böden ist in Kapitel 3.2.3 beschrieben. In Kapitel 4.1.9 ist der Stand zur Bodenanalytik nach BBodSchV in Bezug auf die Novellierung für Pentachlorphenol dargestellt. Da die Methode der DIN ISO 14154: 2005-12 zu Minderbefunden neigt (BAM, 2000b; TRAUB et al., 2002; HH, 2006) (siehe auch 4.1.9), wurde für den Wiederfindungsversuch die in Kapitel 3.2.3 dargelegte Methode angewendet.

Als wesentliche Unsicherheitsquellen für die Bestimmung von Pentachlorphenol in Böden wurden die Kalibrierung, die Methodenpräzision und die systematische Messabweichung einbezogen. Die Methodenpräzision und die systematische Messabweichung der Methode wurden für die Pentachlorphenol-Bestimmung im Wiederfindungsversuch über sieben Gehaltsniveaus untersucht.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse zur Methodenpräzision in Tabelle 38 keine eindeutige Gehaltsabhängigkeit, wobei die Methodenpräzision für das niedrigste Gehaltsniveau am höchsten ist. Es ist anzunehmen, dass sich in der Methodenpräzision neben den Gehaltsniveaus weitere zufällige Effekte ausdrücken, so dass keine eindeutige Gehaltsabhängigkeit belegt werden kann.

Das Leistungskriterium zur „Durchführung von Analysemethoden und die Auswertung von Ergebnissen“ der Entscheidung der Europäischen Kommission (EC, 2002) für die Methodenpräzision für Stoffe mit festgelegten Grenzwerten, bedeutet für den Gehaltsbereich der Prüfwerte, die für Pentachlorphenol zwischen 50 mg/kg TM und 500 mg/kg TM liegen, dass die Methodenpräzision für die entsprechenden Gehalte Werte zwischen 10% und 7% erzielen muss. Die in Tabelle 38 vorgefundenen Ergebnisse zur Methodenpräzision, die sich zwischen 0,64% und 8,75% befinden, erfüllen diese Anforderung sogar für einen deutlich niedrigeren Gehaltsbereich als den der Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch.

Aus den Ergebnissen der verschiedenen Gehaltsniveaus wurde eine gepoolte Methodenpräzision von 5,86% berechnet. Dieser Wert kann sowohl für den Gehaltsbereich der dotierten Bodenproben als auch für den Prüfwertbereich als repräsentativ betrachtet werden. Da für den Gehaltsbereich der Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch grundsätzlich eine bessere Methodenpräzision zu erzielen ist, wird diese Unsicherheitsquelle durch die gepoolte Methodenpräzision tendenziell überschätzt.

Die Mindestwerte der EC (2002) für die Richtigkeit von quantitativen Methoden liegen für die Wiederfindung zwischen -20% und +10%, so dass dieses Kriterium, mit Ausnahme des niedrigsten Gehaltsniveaus, erfüllt wird.

Der Test auf signifikante systematische Messabweichung nach dem EUROLAB-Leitfaden (Gleichung 42) zeigte, dass für das niedrigste und höchste Gehaltsniveau sowie für das Gehaltsniveau von 1764 µg/kg signifikante systematische Messabweichungen vorlagen. Eine Korrektur der Messergebnisse wurde der zu Beginn des Kapitels 4.3 genannten Begründung nicht vorgenommen.

Die Unsicherheit der systematischen Messabweichung wurde sowohl für jedes Gehaltsniveau als auch gehaltsunabhängig aus dem RMS nach Gleichung 39 über alle Gehaltsniveaus bestimmt. In die Schätzung der Unsicherheit der systematischen Messabweichung ging die Unsicherheit der Pentachlorphenol-Gehalte in den dotierten Bodenproben  $u(C_{recovery})$  mit 1,35% ein (siehe Anhang E, Berechnungsbeispiel sowie Tabelle A 8).

Die Ergebnisse der Tabelle 38 zeigen, dass die systematische Messabweichung für das niedrigste Gehaltsniveau ( $\bar{x} = 376 \mu\text{g/kg TM}$ ) mit 18,8% am höchsten ist. Für die darüber liegenden Gehaltsniveaus zeichnet sich keine Gehaltsabhängigkeit ab. Die Werte befinden sich zwischen 1,7% und 8,5%.

Für die gehaltsunabhängige Unsicherheit der systematischen Messabweichung wurde ein Wert von 8,15% aus dem RMS und der Unsicherheit der Gehalte in den dotierten Bodenproben bestimmt.

Wie für die Methodenpräzision kann auch für die Wiederfindung kein eindeutiger Zusammenhang mit den Gehalten der dotierten Bodenproben festgestellt werden, so dass die gehaltsunabhängige Unsicherheit der systematischen Messabweichung als repräsentativ angenommen werden kann. Insgesamt wird durch diesen Wert die Unsicherheit eher überschätzt.

Tabelle 38: Methodenpräzision  $s_{Rw}$ , Wiederfindungsrate  $\bar{R}$  und systematische Messabweichung  $bias$  sowie die Unsicherheit der systematischen Messabweichung  $u(bias)$  für Pentachlorphenol in dotierten Bodenproben.

$x_{soll}$	$\bar{x}$	$n$	$s_{Rw}$ (%)		$\bar{R}$ (%)	$bias$ (%)		$u(bias)^a$ (%)
[µg/kg TM]								
317,8	376,1	5	8,75		118	18,3		18,8
794,5	807,2	2	1,44		102	1,6		2,2
1271,2	1319,6	2	5,33		104	3,8		4,7
1747,9	1764,0	2	0,64		101	0,9		1,7
2224,6	2296,6	2	3,21		103	3,2		3,8
2701,3	2825,9	2	4,57		105	4,6		5,2
3178	3438,3	5	4,42		108	8,2		8,5
gehaltsunabhängig		$S_{pooled}$	5,86			RMS	8,04	
						$u(bias)^a$	8,15	

a) mit  $u(C_{recovery}) = 1,35\%$

Die Ergebnisse der kombinierten und erweiterten Messunsicherheit sind in Tabelle 39 für die Pentachlorphenol-Bestimmung unter Berücksichtigung verschiedener Unsicherheitsquellen dargelegt. Eine dem NORDTEST-Report (2004) entsprechende Kombination der Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung wurde den Kombinationen der Methodenpräzision und Kalibrierung sowie der Kombination der Methodenpräzision, der Kalibrierung und der systematischen Messabweichung gegenübergestellt.

Die Kombination der Unsicherheitsquellen Kalibrierung/Methodenpräzision führt zu erweiterten Messunsicherheiten zwischen 5% und 36,4%. Messunsicherheiten zwischen 3,6% und 41,5% werden für die Kombination Methodenpräzision/systematische Messabweichung erzielt. Bei der Bestimmung der Messunsicherheit unter Kombination aller Unsicherheitsquellen treten erweiterte Messunsicherheiten zwischen 6% und 52,3% für die verschiedenen Gehaltsniveaus auf.

Eine Gehaltsabhängigkeit ist für die Unsicherheitsquelle der Kalibrierung eindeutig zu beobachten, während dies für die Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung nicht beobachtet werden kann. Dies zeigt sich auch in den kombinierten und erweiterten Messunsicherheiten, die für das niedrigste Gehaltsniveau am höchsten sind.

Daher ist es durchaus sinnvoll, gehaltsunabhängige Messunsicherheiten als gepoolte Standardunsicherheiten bzw. aus dem RMS zu berechnen. Die gehaltsunabhängige Standardunsicherheit der Kalibrierung beträgt 9,15%, die der Methodenpräzision 5,86% und der systematischen Messabweichung 8,15%. Die erweiterte Messunsicherheit aus diesen Unsicherheitsquellen beläuft sich auf 27%, während die erweiterte Messunsicherheit für die Kombination Kalibrierung/Methodenpräzision 21,7% beträgt. Eine

vergleichbare Größenordnung der erweiterten Messunsicherheit von 20,08% wurde auch für die Kombination Methodenpräzision/systematische Messabweichung vorgefunden.

Im Rahmen eines Zertifizierungsringversuchs der BAM werden in TRAUB et al. (2002) relative Unsicherheiten repräsentativer PCP-Gehaltsbestimmungen an individuellen Messplätzen für verschiedene Bestimmungsmethoden angegeben. Für das ZRM BAM-U008 wurden bei einem Gehalt von 2,05 mg/kg relative Unsicherheiten von 2,8% für GC-MS, von 2,5% für Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion (CE/UV) und 3,1% für die HPLC/MS. Die relativen Unsicherheiten für das ZRM BAM-009 lagen bei einem Gehalt von 2,92 mg/kg in gleicher Größenordnung. Diese Werte liegen deutlich unterhalb der Ergebnisse der Tabelle 38.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass die Unsicherheit der Kalibrierung auch einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an der Messunsicherheit hat. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Messunsicherheit entsprechend dem NORDTEST-Report (2004) unterschätzt die Messunsicherheit für die Pentachlorphenol-Bestimmung.

Die für Pentachlorphenol geschätzten laborinternen Messunsicherheiten liegen zwischen 21% und 27%, während die Parameter-Messunsicherheit, die in Kapitel 4.1.9 hergeleitet wurde, 70% beträgt. Diese Unterschiede können durch die unterschiedlichen Methoden erklärt werden und treten vermutlich auf, da die Mehrfachbestimmungen nicht unter unabhängigen Messbedingungen, z. B. verschiedene Kalibrierungen, Messplätze, durchgeführt worden sind. Weitere Ursachen sind im Kapitel 5.2.2 dargelegt.

Tabelle 39: Messunsicherheit für Pentachlorphenol unter Berücksichtigung verschiedener Unsicherheitsquellen

$\bar{x}$	Unsicherheitsquellen						berücksichtigte Unsicherheitsquellen für die Messunsicherheit					
							$u(R_w), u(x_{pred})$		$u(R_w), u(bias)$		$u(R_w), u(bias), u(x_{pred})$	
	$u(x_{pred})$	$u(R_w)$	$u(bias)$	$u_c$	$U$	$u_c$	$U$	$u_c$	$U$			
[ $\mu\text{g}/\text{kg TM}$ ]	(%)						(%)					
376	15,93	8,75	18,8	18,2	36,4	20,7	41,5	26,1	52,3			
807	5,84	1,44	2,2	6,0	12,0	2,6	5,2	6,4	12,8			
1320	3,43	5,33	4,7	6,3	12,7	7,1	14,2	7,9	15,8			
1764	2,44	0,64	1,7	2,5	5,0	1,8	3,6	3,0	6,0			
2297	1,96	3,21	3,8	3,8	7,5	5,0	9,9	5,3	10,7			
2826	1,72	4,57	5,2	4,9	9,8	6,9	13,9	7,1	14,3			
3438	1,59	4,42	8,5	4,7	9,4	9,6	19,2	9,7	19,5			
gehalts- unabhängig	a) 9,13	a) 5,86	b) 8,15	10,9	21,7	10,04	20,08	13,6	27,1			

a) gepoolte Standardunsicherheit nach Gleichung 35; b) aus dem RMS und  $u(c_{recovery})$



#### 4.4.2 Hexachlorbenzol

Die Methode zur Bestimmung von Hexachlorbenzol sowie die Herstellung der dotierten Bodenproben ist in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

Die Ermittlung der Unsicherheit der Methodenpräzision sowie der Standardunsicherheit der Probe erfolgte entsprechend der Vorgehensweise für Pentachlorphenol.

Für den untersuchten Gehaltsbereich liegt die Methodenpräzision für die Hexachlorbenzol-Bestimmung in Böden, die in Tabelle 40 dargestellt ist, zwischen 0,4% und 4%. Eine Abhängigkeit zwischen den Gehalten an Hexachlorbenzol in den Bodenproben und der Methodenpräzision, kann nicht festgestellt werden. Die gepoolte Methodenpräzision beträgt 1,78%.

Ebenso kann für die Unsicherheit der systematischen Messabweichung, die zwischen 0,4% und 3,9% liegt (Tabelle 40), keine Gehaltsabhängigkeit beobachtet werden. Die eingerechnete Unsicherheit des Gehalts der dotierten Proben  $u(C_{recovery})$  beträgt 0,88% (siehe Anhang E, Tabelle A 9).

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass sowohl die Methodenpräzision als auch die systematische Messabweichung von Hexachlorbenzol geringer sind als für Pentachlorphenol.

Tabelle 40: Methodenpräzision  $s_{Rw}$ , Wiederfindungsrate  $\bar{R}$  und systematische Messabweichung  $bias$  sowie die Unsicherheit der systematischen Messabweichung  $u(bias)$  für Hexachlorbenzol in dotierten Bodenproben

$x_{soll}$	$\bar{x}$	$n$	$s_{Rw}$ (%)		$\bar{R}$ (%)	$bias$ (%)		$u(bias)^a$ (%)
[µg/kg TM]								
317,8	349,2	5	1,17		98	1,7		1,8
794,5	778,4	2	3,99		97	2,7		3,9
1271,2	1277,9	2	1,77		101	1,3		1,8
1747,9	1793,8	2	0,38		100	0,3		0,4
2224,6	2250,5	2	2,23		102	1,6		2,2
2701,3	2800,9	2	1,89		101	1,4		1,9
3178	3377,4	5	1,40		102	1,6		1,7
gehaltsunabhängig			$s_{pooled}$	1,78		$RMS$	1,65	
						$u(bias)^a$	1,87	

<sup>a)</sup> mit  $u(C_{recovery})= 1,35\%$

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Unsicherheitsquellen wurden für Hexachlorbenzol kombinierte und erweiterte Messunsicherheiten, die in Tabelle 41 dargelegt sind, berechnet. Die für den Gehaltsbereich der untersuchten Bodenproben repräsentativen erweiterten Messunsicherheiten betragen für die Kombination aller Unsicherheitsquellen 10,4%. Diese erweiterte Messunsicherheit liegt in der gleichen Größenordnung wie die erweiterte Messunsicherheit von 9,7%, die bei der Einbeziehung der Unsicherheitsquellen der Kalibrierung und der Methodenpräzision bestimmt wurde.

Da die systematischen Messabweichungen für die Hexachlorbenzol-Bestimmung insgesamt gering waren, drückt sich dies auch in der erweiterten Messunsicherheit, wenn nur die Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung berücksichtigt werden, aus. Die erweiterte Messunsicherheit ist in diesem Fall um den Faktor 2 kleiner.

Die Messunsicherheit ist insgesamt für die zwei niedrigsten Gehaltsniveaus höher, während sich die Messunsicherheit für Gehaltsniveaus ab 1278 µg/kg TM eher in einem konstanten Bereich bewegt.

Die Unsicherheit der Kalibrierung nimmt mit zunehmenden Bodengehalten ab, so dass eine Gehaltsabhängigkeit dieser Unsicherheitsquelle auch für Hexachlorbenzol festgestellt werden kann. Eine entsprechende Abhängigkeit wird für die Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung nicht vorgefunden.

Die erweiterte Messunsicherheit liegt für Hexachlorbenzol aufgrund der geringen systematischen Messabweichung und der geringen relativen Standardabweichungen aus der Messung der dotierten Proben in einer kleinen Größenordnung.

Zur Herstellung der dotierten Bodenproben wurde der gleiche Boden, wie zur Herstellung der dotierten Bodenproben von Pentachlorphenol verwendet, so dass die im Vergleich zu Pentachlorphenol unterschiedlichen erweiterten Messunsicherheiten nicht durch bodenspezifische Faktoren erklärt werden können. Die Unterschiede in den erweiterten Messunsicherheiten können hingegen durch die unterschiedlichen Wiederfindungsraten erklärt werden, denn diese haben den größten Anteil an der kombinierten Messunsicherheit.

Die Unsicherheit von 1,35%, die bei der Herstellung dotierter Bodenproben auftritt, ist bei einer Reinheit der Substanz von 99% im Vergleich zu den anderen Unsicherheitskomponenten gering.

Die für Hexachlorbenzol im Kapitel 4.1.7 hergeleitete Parameter-Messunsicherheit liegt mit 60% deutlich über den laborinternen Messunsicherheiten, die zwischen 5% und 10% liegen. Eine Ursache für die große Differenz zwischen der laborinternen Messunsicherheit und der Parameter-Messunsicherheit, ist darin zu sehen, dass die Mehrfachbestimmungen nicht unter unabhängigen Messbedingungen z. B. mit verschiedenen Kalibrierungen durchgeführt wurden. In Kapitel 5.2.2 werden weitere Ursachen diskutiert.

Tabelle 41: Messunsicherheit für Hexachlorbenzol unter Berücksichtigung verschiedener Unsicherheitsquellen

$\bar{x}$	Unsicherheitsquellen						berücksichtigte Unsicherheitsquellen für die Messunsicherheit					
							$u(R_w), u(x_{pred})$		$u(R_w), u(bias)$		$u(R_w), u(bias), u(x_{pred})$	
	$u(x_{pred})$	$u(R_w)$	$u(bias)$	$u_c$	$U$	$u_c$	$U$	$u_c$	$U$			
[µg/kg TM]	(%)						(%)					
349	7,92	1,17	1,8	8,0	16,0	2,1	4,3	8,2	16,4			
778	2,90	3,99	3,9	4,9	9,9	5,6	11,2	6,3	12,6			
1278	1,71	1,77	1,8	2,5	4,9	2,5	5,0	3,0	6,1			
1794	1,21	0,38	0,4	1,3	2,5	0,5	1,1	1,3	2,7			
2251	0,97	2,23	2,2	2,4	4,9	3,2	6,3	3,3	6,6			
2801	0,85	1,89	1,9	2,1	4,2	2,7	5,4	2,8	5,6			
3377	0,79	1,40	1,7	1,6	3,2	2,2	4,4	2,4	4,7			
gehalts- unabhängig	a)	4,54	a)	1,78	b)	1,87	4,9	9,7	2,58	5,16	5,2	10,4

a) gepoolte Standardunsicherheit nach Gleichung 35, b) aus dem RMS und  $u(c_{recovery})$

## 4.5 Inhomogene Schadstoffverteilung in der Bodenprobe

Die Tabelle 42 zeigt die Standardabweichungen, die aus der Inhomogenität der Bodenproben, sowie die Standardabweichungen, die aus der Extraktion/Analytik der Bodenproben resultieren ( $s_r$ ). Zur Gegenüberstellung ist zum einen die Standardabweichung der Bodenprobe mit dem Beitrag aus der Inhomogenität und zum anderen ohne die Berücksichtigung der Inhomogenität gegenübergestellt.

Die Varianzanalysen haben gezeigt, dass bei fast allen Bodenproben die Inhomogenität der Schadstoffverteilung in der Bodenprobe als Unsicherheitsquelle zu berücksichtigen ist. Der Beitrag, der daraus in die Standardunsicherheit der Bodenprobe einfließt, macht in etwa das Zweifache der Standardunsicherheit der Bodenprobe aus.

Ein statistisch signifikanter Zusammenhang zwischen den Standardabweichungen und den in JESSEN-HESSE et al. (2004) bestimmten Bodenarten wurde nicht ermittelt.

Es ist zu erwarten, dass die Inhomogenität der Schadstoffverteilung bei organischen Verbindungen größer ist als bei anorganischen Verbindungen und entsprechend ist der Unsicherheitsbeitrag höher.

Die Inhomogenität der Klärschlammproben wird in RUTH (2004) als Messabweichung aus einer Serie von Doppelbestimmungen analysiert und bei der Schätzung der Unsicherheit für die Elementbestimmung (Salpetersäureextrakt, ICP-MS) mit 5% berücksichtigt.

Das hier angewandte Versuchsdesign dient der systematischen Untersuchung mit welchen Unsicherheitsbeiträgen aus der Inhomogenität der Bodenproben zu rechnen ist. Für die Routineanalytik ist zur Bestimmung des Beitrags der Inhomogenität der Bodenproben der im EURACHEM/CITAC (2004) vorgestellte Ansatz geeignet.

Tabelle 42: Standardabweichungen aus der Inhomogenität von Bodenproben

Element	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
Boden	01A							
$S_{inh}$ (%)	< 0	1,69	0,28	1,72	1,57	0,16	25,68	1,71
$S_r$ (%)	16,12	3,85	8,57	1,56	5,12	0,96	147,75	2,62
$S_{gesamt m. Inh}$ (%)	-	2,29	3,01	1,95	2,47	1,01	27,88	2,09
$S_{gesamt ohne}$ (%)	2,32	1,13	1,69	0,72	1,31	0,57	7,02	0,93
Boden	SCA							
$S_{inh}$ (%)	1,56	1,74	0,35	0,42	1,10	0,35	0,08	1,71
$S_r$ (%)	10,98	3,24	9,80	0,63	2,00	0,86	3,02	1,91
$S_{gesamt m. Inh}$ (%)	3,45	2,21	3,21	0,83	1,59	0,96	1,78	1,98
$S_{gesamt ohne}$ (%)	1,91	1,04	1,81	0,46	0,82	0,53	1,00	0,80
Boden	SCH							
$S_{inh}$ (%)	< 0	3,91	k. B.	3,21	1,95	1,66	0,11	0,87
$S_r$ (%)	17,30	5,41	11,01	3,23	6,67	6,21	3,86	1,31
$S_{gesamt m. Inh}$ (%)	-	4,31	3,41	3,52	2,88	2,70	2,02	1,28
$S_{gesamt ohne}$ (%)	2,40	1,34	1,92	1,04	1,49	1,44	1,13	0,66
Boden	SOE							
$S_{inh}$ (%)	1,17	0,51	0,68	3,04	2,48	6,51	0,10	0,85
$S_r$ (%)	18,79	2,31	21,24	3,66	7,46	14,75	7,40	1,11
$S_{gesamt m. Inh}$ (%)	4,46	1,57	4,73	3,37	3,26	7,17	2,79	1,20
$S_{gesamt ohne}$ (%)	2,50	0,88	2,66	1,10	1,58	2,22	1,57	0,61

Fortsetzung Tabelle 42

Element	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
Boden	DCU 1							
$S_{inh}$ (%)	1,20	0,55	< 0	1,51	0,53	0,24	< 0	1,27
$S_r$ (%)	13,37	2,18	12,9	2,12	0,42	1,19	3,24	1,83
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	3,77	1,53	-	1,86	0,74	1,12	-	1,64
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	2,11	0,85	2,07	0,84	0,38	0,63	1,04	0,78
Boden	DCU 2							
$S_{inh}$ (%)	2,78	0,35	< 0		1,44	0,21	0,12	0,72
$S_r$ (%)	19,48	2,96	5,29		0,64	0,97	4,43	0,98
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	4,73	1,77	-		2,48	1,02	4,67	1,20
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	2,55	0,99	1,33		0,46	0,57	1,22	0,57
Boden	02 G							
$S_{inh}$ (%)	3,04	2,09	0,29	1,58	0,38	0,52	0,06	2,08
$S_r$ (%)	17,98	2,46	10,58	1,63	1,55	0,62	2,45	1,59
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	4,66	2,38	3,34	1,83	1,28	0,86	1,61	2,29
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	2,45	0,90	1,88	0,74	0,72	0,50	0,90	0,73
Boden	BRG							
$S_{inh}$ (%)	< 0	< 0	0,56	7,71	1,75	0,78	< 0	0,77
$S_r$ (%)	12,44	12,93	21,64	33,55	6,00	1,61	3,66	0,93
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	-	-	4,78	8,79	2,69	1,35	-	1,09
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	2,04	2,08	2,69	3,34	1,41	0,73	1,10	0,56

Fortsetzung Tabelle 42

Element	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
Boden	BAM							
$S_{inh}$ (%)	1,37	0,88	0,49	4,26	1,65	3,53	7,69	4,36
$S_r$ (%)	2,89	1,64	31,81	0,69	2,67	0,94	6,19	2,26
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	1,93	1,39	5,79	4,58	2,06	3,79	8,28	4,83
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	0,98	0,74	3,26	0,48	0,94	0,56	1,44	0,96
Boden	BUR							
$S_{inh}$ (%)	1,41	2,69	0,66	3,86	1,62	1,46	0,58	5,64
$S_r$ (%)	8,11	1,77	1,31	1,58	1,21	1,71	6,40	1,83
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	2,97	2,93	1,21	4,16	1,81	1,75	2,60	6,06
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	1,64	0,77	0,66	0,72	0,64	0,76	1,46	0,78
Boden	BKJ							
$S_{inh}$ (%)	0,65	4,01	0,18	1,14	0,25	0,53	0,18	0,97
$S_r$ (%)	7,22	3,71	3,86	1,12	0,52	1,35	3,16	0,80
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	2,76	4,36	2,02	1,38	0,75	1,21	1,82	1,20
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	1,55	1,11	1,13	0,61	0,42	0,67	1,03	0,57
Boden	WTTNT2							
$S_{inh}$ (%)	0,49	1,41	1,05	3,79	4,65	2,01	< 0	5,22
$S_r$ (%)	2,29	1,33	1,88	4,72	2,78	3,14	5,57	0,64
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	1,56	1,64	1,53	4,16	5,02	2,39	-	5,61
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	0,87	0,67	0,79	1,25	0,96	1,02	1,36	0,46

