

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

5.1 Die Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV

5.1.1 Berücksichtigung der Parameter-Messunsicherheit bei der Bewertung von Messergebnissen

Die im Vollzug zu erwartenden Größenordnungen der Messunsicherheiten können auf der Grundlage der Berechnung der Parameter-Messunsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung von Ringversuchen realitätsnah abgeschätzt werden.

Aus der Sicht des Vollzuges der BBodSchV liefert die Bewertung von Messergebnissen gemeinsam mit der Parameter-Messunsicherheit zuverlässige Intervalle, innerhalb derer sich der Messwert mit einer statistischen Sicherheit befindet. Dies ist allerdings nur dann gewährleistet, wenn das Laboratorium im Rahmen der aktuellen Messung die messtechnische Rückführung auf Referenzwerte durchgeführt hat.

Zur vereinfachten Handhabung der Parameter-Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV wurden Expertenschätzungen der Mitglieder des FBU hinzugezogen, so dass die in Tabelle 43 erarbeiteten Vorschläge zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit auf der Basis der Ergebnisse der Kapitel 4.1.1 bis Kapitel 4.1.9 festgelegt worden sind (NESTLER, 2007b). Diese Parameter-Messunsicherheiten können nach der Auffassung des FBU von den Laboratorien mit dem Messergebnis angegeben werden, so dass künftig im Vollzug der BBodSchV die Messunsicherheit in die Entscheidung, ob eine Überschreitung der Maßnahmen-, Prüf- oder Vorsorgewerte vorliegt, einbezogen werden können.

Der Vergleich zwischen der Größenordnung der laborindividuellen Messunsicherheit (Kapitel 4.3 und Kapitel 4.4) und der Parameter-Messunsicherheit zeigt, dass die Schätzungen der Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten zuverlässige Intervalle liefern, innerhalb der die Messwerte liegen, da sich die Intervalle der laborindividuellen Messunsicherheiten innerhalb dieser Grenzen befinden. Sind die Anforderungen an die Messunsicherheit gering, liefern Messunsicherheiten aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung zuverlässige Schätzwerte für die Messunsicherheit, wenn das Labor die Präzision und die systematische Messabweichung unter Kontrolle hat.

Bei einer Angabe der Parameter-Messunsicherheit für Methoden innerhalb eines definierten Anwendungsbereichs aus der Vergleichsstandardabweichung von Ringversuchen sind die in Kapitel 2.1.3 genannten Voraussetzungen zu berücksichtigen. Realistischere Schätzwerte für die Messunsicherheit liefern Unsicherheiten aus Ringversuchen, wenn Unsicherheiten für das Gesamtverfahren, bei dem die Bedingungen für die Probenvorbereitung und Messung nicht in allen Details vorgeschrieben sind, anzugeben sind (LEHNIK-HABRINK et al., 2005).

Für die meisten Laboratorien liefert die Messunsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung nach der Auffassung des ANALYTICAL METHOD COMMITTEE (2003) eine bessere Schätzung der Messunsicherheit, da auch folgende Unsicherheitsquellen berücksichtigt werden:

- unterschiedliche Interpretation der Methodebeschreibung in verschiedenen Laboratorien
- Messungen unter unabhängigen Bedingungen innerhalb des Laboratoriums (verschiedene Analytiken, unterschiedliche Geräte und neue Kalibrierkurven)
- Viele andere systematische Fehler der individuellen Laboratorien, wie Differenzen in der Kalibrierung über die Zeit, unterschiedliche Referenzen, erlaubte Variation unter Umgebungsbedingungen.

Jedoch steht die Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen nicht mit der Qualität des Messergebnisses des Laboratoriums in einem Zusammenhang. Daher ist es notwendig, die individuelle Messung im Laboratorium mit der Messung geeigneter zertifizierter Referenzmaterialien zu kalibrieren. Nur dann ist gewährleistet, dass Messergebnisse metrologisch abgesichert sind und eine realistische Messunsicherheit, die eine Aussage über die Qualität des Messergebnisses liefert, angegeben werden kann.

Die Vorgehensweise der Schätzung der Messunsicherheit aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung ersetzt nicht die Angabe der Messunsicherheit, wie sie nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 gefordert wird. Die Laboratorien sind nach wie vor angehalten, ein System zur Angabe der Messunsicherheit für die Parameter des Anhanges 2 zu etablieren und anzuwenden. Prinzipiell sind für die laborindividuelle Messunsicherheit geringere Messunsicherheiten zu erwarten, wenn die Präzision und Richtigkeit unter Kontrolle sind (siehe auch Kapitel 2.1.3).

Die Angabe der Messunsicherheit aus Daten zur Reproduzierbarkeit „fremder“ Laboratorien“ erfüllt nicht die Voraussetzung gemäß dem Leitfaden GUM (1993). Denn die Messunsicherheit muss mit der Messung in Laboratorium selbst in Beziehung stehen. Daher ersetzt die pragmatische Vorgehensweise für den Vollzug der BBodSchV nicht die Angabe der Messunsicherheit, wie sie nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 gefordert wird.

Die Vorgehensweise der Angabe einer Messunsicherheit auf der Grundlage der zweifachen Vergleichsstandardabweichung findet sich auch in anderen Bereichen wieder. Gemäß der Richtlinie 2005/6/EG zur Angabe und Auswertung der Analyseergebnisse (EG, 2005) schlägt der VDLUFA ebenfalls eine Angabe der Messunsicherheit als zweifache Vergleichsstandardabweichung vor (VDLUFA, 2006). In der Rückstandsanalytik für organische Stoffe empfiehlt der VDLUFA, sofern keine Daten aus Ringversuchen vorliegen, eine erweiterte Messunsicherheit von $\pm 60\%$ anzugeben (VDLUFA, 2006).

Die Angabe der Parameter-Messunsicherheit mit den Messergebnissen ist als Übergangslösung zu sehen, um einen Paradigmenwechsel in der Bodenanalytik sowie in der Vollzugs- und gutachterlichen Praxis einzuleiten. Denn bisher wird die Messunsicherheit weder mit dem Messergebnis angegeben noch in die Bewertung von Messergebnissen einbezogen.

Für die Parameter der BBODSCHV (1999), für die keine Ringversuchsdaten zur Verfügung stehen, ist die Festlegung von Leistungskriterien zu empfehlen. Damit ist gewährleistet, dass die Messunsicherheit innerhalb vorgegebener Grenzen liegt.

Mit zunehmender Erfahrung der Laboratorien, der Teilnahme an Ringversuchen zur Eignungsprüfung und der Verfügbarkeit zertifizierter Referenzmaterialien verbessert sich mit der Zeit insgesamt die Reproduzierbarkeit der Methoden.

Die Bestimmung der Messunsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen hat sich im Vergleich zur Schätzung der Messunsicherheit aus laborinternen Validierungsdaten und Qualitätskontrolldaten als geeignet erwiesen. Dabei muss die Validierung der Methoden im Ringversuch mit der laborinternen Validierung vergleichbar sein (POPULAIRE & GIMÉNEZ, 2006).

Die Schätzung der Messunsicherheit aus der Reproduzierbarkeit aus Ringversuchen, sollte nur berücksichtigt werden, wenn eindeutig ist, dass alle Teilnehmer nach derselben analytischen Methode, ohne dass systematische Messabweichungen vorliegen, arbeiten (O'DONNELL & HIBBERT, 2005). Daten aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung können eine gute Basis für die Schätzung der Unsicherheit liefern, wenn folgende Bedingungen erfüllt werden (EUROLAB, 2007):

- Die Ringversuchsbodenproben sollten begründeterweise für die Untersuchungsproben repräsentativ sein.
- Die bestimmten Werte haben eine angemessene Unsicherheit
- Die Anzahl der Ringversuche ist angemessen, um zu einer zuverlässigen Schätzung zu kommen. Es werden als Minimum sechs Teilnahmen über eine entsprechende Zeitperiode empfohlen.
- Wenn Konsensuswerte im Ringversuch genutzt werden, sollte die zuverlässige Charakterisierung des Materials durch eine ausreichende Anzahl an teilnehmenden Laboratorien gewährleistet sein.

Die verfahrensdefinierten Parameter der BBodSchV, wie z.B. die Cyanidbestimmung und das S4-Eluat, kommen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit an ihre Grenzen, da den Laboratorien geeignete Referenzmaterialien zur Überprüfung ihrer Leistungsfähigkeit fehlen. Grundsätzlich sollten für die Stoffe und Stoffgruppen, für die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte geregelt werden, neben den normierten Methoden auch geeignete zertifizierte Referenzmaterialien zur Verfügung stehen.

Tabelle 43: Vorschläge zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit (*MU*) aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen

| Parameter des Anhang 2 BBodSchV | <i>MU</i> (%) |
|---|---------------------------------------|
| Elementbestimmung im Königswasserextrakt | 20 40 für Vorsorgewerte von Cd, Hg |
| Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt | 30 50 für As und Pb |
| Cyanide | 40 |
| PAK ₁₆ | 40 |
| Benzo(a)pyren | 50 |
| Organochlorpestizide (DDT, Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol) | 60 |
| Pentachlorphenol | 70 |
| PCB ₆ | 50 |
| Dioxine und Furane | 60 |

5.1.2 Messunsicherheit und Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte

Der Vergleich der Analysenergebnisse mit Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerten des Anhangs 2 der BBODSCHV (1999) erfordert den Nachweis, dass die Messgröße unterhalb der Werte liegt. Ohne eine quantitative Bestimmung der Messunsicherheit, kann nicht entschieden werden, ob gesetzlich geregelte Werte tatsächlich überschritten werden.

In der BBODSCHV (1999) wurden die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte ohne die Berücksichtigung der Messunsicherheit gesetzt. Folgenden Fälle der Einhaltung der oberen Grenze sind möglich (siehe auch Abbildung 6):

- a) Messergebnis unterschreitet die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte um mehr als die ermittelte Messunsicherheit.
- b) Messergebnis überschreitet die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte um weniger als die ermittelte Messunsicherheit.
- c) Messergebnis unterschreitet die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte um weniger als die ermittelte Messunsicherheit.
- d) Messergebnis überschreitet die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte um mehr als die ermittelte Messunsicherheit.

Die Fälle a) und d) liefern eindeutige Einordnungen in eine Überschreitung bzw. Einhaltung der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte. Für die Fälle b) und c) ist eine eindeutige Aussage zur Überschreitung oder Unterschreitung der Werte nicht möglich, so dass es hier notwendig ist eine eindeutige Rechtslage zu schaffen.

Da die Messunsicherheit bei der Ableitung und Festsetzung der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte nicht berücksichtigt wurde und auch keine Änderung der Werte aufgrund der Messunsicherheit vorgesehen ist, kann die Messunsicherheit nur als positive oder negative Abweichung zum Messergebnis berücksichtigt werden (siehe auch Kapitel 2.3).

Nach der BBODSCHV (1999), § 4 Absatz 2, gilt der Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung als ausgeräumt, wenn der Gehalt oder die Konzentration eines Schadstoffes unterhalb des Prüfwertes des Anhangs 2 der BBODSCHV (1999) liegt. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit ist dies eindeutig nachgewiesen, wenn das Messergebnis zuzüglich der Messunsicherheit den Prüfwert nicht überschreitet. Ansonsten kann der Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung nicht ausgeräumt werden und es hat eine einzelfallbezogene Prüfung zu erfolgen.

Eine Überschreitung der Prüfwerte oder eine zu erwartende Überschreitung von Prüfwerten auf Grund der Sickerwasserprognose, liefern nach § 3 Absatz 4, BBODSCHV (1999) konkrete Anhaltspunkte, die den hinreichenden Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast begründen (§ 9 Abs. 2 Satz 1 des Bundes-Bodenschutzgesetzes), so dass Detailuntersuchungen durchgeführt werden sollen. Eine Überschreitung der Prüfwerte kann eindeutig belegt werden, wenn sich die Messergebnisse abzüglich der Messunsicherheit oberhalb der Prüfwerte befinden. Der Fall, dass das Messergebnis zuzüglich der Messunsicherheit die Prüfwerte überschreitet, muss in einer einzelfallbezogenen Prüfung bewertet werden. Im Einzelfall können zusätzliche Informationen einbezogen werden oder der Untersuchungsumfang der orientierenden Untersuchung wird durch eine erneute Beprobung erweitert, so dass gegebenenfalls die Anordnung einer Detailuntersuchung hinreichend begründet werden kann.

Zur Beurteilung von Messergebnissen im Rahmen der Detailuntersuchung wird eine Gesamtheit von Analyseergebnissen bewertet. Da die BBODSCHV (1999) bei einer Überschreitung der Prüfwerte im Rahmen der Einzelfallentscheidung den Behörden die Entscheidung für eine Sanierungsanordnung nach § 18 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBODSCHG, 1999) überlässt, kann die Messunsicherheit bei der gutachterlichen Bewertung berücksichtigt werden. Bei einer Einzelfallentscheidung werden Flächen und nicht Einzelproben bewertet, so dass eine Verhältnismäßigkeit der daraus abzuleitenden Maßnahmen gegeben sein muss.

In die Bewertung fließen ebenfalls Standortinformationen, wie die Bodenart, der Grundwasserflurabstand und die Nutzung der Fläche sowie die die Exposition mit dem Bodenmaterial u. a. ein. Daher kann die Bewertung zweier Messwerte bei gleicher Messunsicherheit, die den Prüfwert in das Konfidenzintervall einschließen, bei einer Einbeziehung unterschiedlicher Standortfaktoren, Schadstoffeigenschaften sowie der Gesamtheit der Analyseergebnisse zu einer unterschiedlichen Bewertung führen.

Bei einer Überschreitung der Maßnahmenwerte ist in der Regel von einer schädlichen Bodenveränderung auszugehen, so dass Maßnahmen erforderlich sind (§ 8 Absatz 2, BBODSCHG, 1999). Eine Überschreitung der Maßnahmenwerte ist eindeutig belegt, wenn das Messergebnis abzüglich der Messunsicherheit den Maßnahmenwert überschreitet.

Die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung besteht in der Regel, wenn die Vorsorgewerte unter Berücksichtigung von geogenen oder großflächig siedlungsbedingten Schadstoffgehalten überschritten werden. Um das Ziel des vorsorgenden Bodenschutzes ausreichend zu berücksichtigen, sollte für den Bereich der Vorsorgewerte die Messunsicherheit als positive Abweichung des Messergebnisses berücksichtigt werden.

Zum gegenwärtigen Kenntnisstand kann das Risiko für die verschiedenen Schutzgüter durch eine fehlerhafte Bewertung von Messergebnissen nicht abgeschätzt werden, so dass aus Gründen der Sicherheit für die Schutzgüter grundsätzlich die **Vorgehensweise, dass das Messergebnis zuzüglich der Messunsicherheit die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte nicht überschreiten darf**, angewendet werden sollte.

Je nach Vorgehensweise der Berücksichtigung der Messunsicherheit verbleibt eine gewisse Wahrscheinlichkeit der fehlerhaften Bewertung von Messergebnissen. Bei einer Festlegung der Vorgehensweise durch den Gesetzgeber ist die rechtliche Sicherheit gewährleistet. Das Risiko einer fehlerhaften Bewertung bleibt jedoch bestehen.

Neben der Abschätzung des Risikos für die Schutzgüter sind bei einer gesetzlichen Festlegung der Vorgehensweise die folgenden Fragestellungen zu erörtern:

- Wie sind die Risiken bei einer fehlerhaften Bewertung von Messergebnissen zwischen dem Handlungspflichtigen und der Behörde verteilt?
- Welcher Schaden entsteht bei einer fehlerhaften Bewertung von Messergebnissen?
- Welche Kosten entstehen unter Umständen bei einer fehlerhaften Bewertung von Messergebnissen?

5.2 Schätzung der Messunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren der BBodSchV

5.2.1 Anforderungen an die laborinterne Messunsicherheit

Die grundsätzlichen Anforderungen an die laborinterne Messunsicherheit, entsprechend den Vorgaben des Leitfadens GUM (1993), sollten im Rahmen der Akkreditierung nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 geregelt und überprüft werden.

Für die Analytik im Zusammenhang mit der Wasserrahmenrichtlinie soll die Messunsicherheit bei einer Konzentration von 30% des Grenzwertes (Environmental Quality Standard“ (EQS)) bestimmt werden. Dies berücksichtigt die Tatsache, dass in geringeren Konzentrationsbereichen die Messunsicherheit größer ist. Die Festlegung, dass die Messunsicherheit bei einem Gehalt von 30% der Maßnahmen-, Prüf- oder Vorsorgewerte zu bestimmen ist, stellt auch für die Analyse von Schadstoffe in Böden eine geeignete Vorgehensweise dar, denn die Ergebnisse zeigen, dass mit geringer werdenden Bodengehalten die relative Messunsicherheit größer wird.

Bisher können die in der Bodenanalytik auftretenden Matrixeffekte nicht durch einen funktionellen Zusammenhang beschrieben werden, so dass die Aufstellung eines Messunsicherheitsbudgets, in dem die Ursache-Wirkungsbeziehungen beschrieben werden, nicht umzusetzen ist.

Daher können nach dem Stand der Technik in der Bodenanalytik nur die wesentlichen Unsicherheitsquellen in einem Messunsicherheitsbudget, ohne die Berücksichtigung funktioneller Zusammenhänge mit der Messgröße, quantifiziert werden. In der Tabelle 44 sind die wesentlichen Unsicherheitsquellen, die in der Bodenanalytik auftreten, zusammengefasst. Die größten Beiträge zur Gesamtunsicherheit liefern die Unsicherheitsquellen Methodenpräzision, Kalibrierung sowie die systematische Messunsicherheit. Die bisher allgemein verbreitete Angabe der Messunsicherheit für das Gesamtverfahren aus der Methodenpräzision lässt wesentliche Unsicherheitsquellen unberücksichtigt.

Die Ergebnisse zur Bestimmung der laborinternen Messunsicherheit aus der Messung zertifizierter Referenzmaterialien und dotierter Bodenproben spiegeln deutlich den Einfluss der individuellen Messbedingungen auf die Messunsicherheit wieder, so dass die Messunsicherheit, wie nach dem Leitfaden GUM (1993) gefordert, auch mit der individuellen Messung in Beziehung stehen sollte.

Eine inhomogene Schadstoffverteilung in Bodenproben liefert einen Beitrag zur Messunsicherheit, der für die Schwermetalle etwa um den Faktor 2 größer ist, als die Standardabweichung der Mittelwertverteilung. Da im Rahmen der Untersuchungen nach BBODSCHV Doppelbestimmungen durchzuführen sind, lässt sich die mit der inhomogenen Schadstoffverteilung verbundene Unsicherheit der Bodenproben als Standardabweichung einbeziehen.

Zur Einschätzung von Messergebnissen bzw. deren Qualität ist grundsätzlich eine Offenlegung der Methode zur Schätzung der Messunsicherheit notwendig. Denn auf dieser Grundlage kann eingeschätzt werden, welche Unsicherheitskomponenten erfasst wurden und ob ggf. wesentliche Unsicherheitskomponenten unberücksichtigt blieben.

Die Ergebnisse zeigen, dass die systematische Messabweichung, insbesondere wenn eine Korrektur des Messergebnisses in der Bodenanalytik aufgrund der großen Variabilität der verschiedenen Bodenmatrices nicht möglich ist, bei der Ermittlung der Messunsicherheit nicht vernachlässigt werden darf.

In der Bodenanalytik können bisher die Einflüsse der Matrix auf die Wiederfindung und entsprechend auf die Messunsicherheit nicht adäquat erfasst werden, so dass entsprechende Korrektur-/ Kalibrierfaktoren nicht ermittelt werden können. Zur Lösung dieses Problemfeldes können folgende Ansätze beitragen:

Matrixübergreifend:

- Bestimmung eines matrixübergreifenden Kalibrierfaktors, einschließlich der damit verbundenen Messunsicherheit, der für eine entsprechende Variabilität der Bodeneigenschaften der Untersuchungsproben repräsentativ ist.
- Bestimmung einer matrixübergreifenden Messunsicherheit, die repräsentativ für die Variabilität der Untersuchungsproben ist. Bspw. wie von UHLIG & GOWIK (2006) für die Nahrungsmittelanalytik vorgeschlagen.

Matrixspezifisch:

- Bestimmung matrixspezifischer Kalibrierfaktoren, einschließlich der damit verbundenen Messunsicherheit, die für definierte Bodeneigenschaften repräsentativ sind.
- Bestimmung matrixspezifischer Messunsicherheiten, die für definierte Bodeneigenschaften repräsentativ sind.

Für die genannten Ansätze ist die Messung zertifizierter Referenzmaterialien, die die Variabilität der Bodeneigenschaften der verschiedenen Matrices der Untersuchungsproben der Routineanalytik abdeckt, notwendig.

Wenn keine zertifizierten Referenzmaterialien vorliegen, sind bei der Bestimmung der Messunsicherheit aus Wiederfindungsversuchen neben den Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision, der Kalibrierung und der systematischen Messabweichung einschließlich der Unsicherheit des Gehalts der dotierten Bodenproben, gegebenenfalls folgende Unsicherheiten zu berücksichtigen (THOMPSON et al., 1999):

- Wiederholbarkeit von Wiederfindungsversuchen
- Dotierter Stoff ist wenig repräsentativ für den nativen Stoff
- Schwache oder beschränkte Übereinstimmung zwischen der dotierten Matrix und der Spannweite der zu untersuchenden Probenmatrices
- Einfluss des dotierten Analytgehalts auf die Wiederfindung, so dass eine mangelhafte Übereinstimmung zu den Analytgehalten in den Proben gegeben ist.

Bei einer Gehaltsabhängigkeit der Unsicherheit der dotierten Bodenproben sind Wiederfindungsversuche nur dann repräsentativ für die Untersuchungsproben, wenn diese in vergleichbaren Gehaltsbereichen angelegt sind.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Messunsicherheit des Laboratoriums aufgrund der individuellen Messbedingungen sehr variieren kann. Diese Variation kann durch die Vergrößerung der Anzahl der Beobachtungen unter Wiederholbedingungen verkleinert werden.

Grundsätzlich kann die Unsicherheit der Probennahme als Unsicherheitsquelle der Messunsicherheit nicht unberücksichtigt bleiben, da sich die Messgröße auf den Schadstoffgehalt im Boden bezieht. Diese Unsicherheitskomponente liefert einen dominierenden Beitrag zur Messunsicherheit. Das Verhältnis zwischen der Unsicherheit der Probennahme zur analytischen Messunsicherheit liegt zwischen 0,6 und 0,9 (DE ZORZI et al. 2007). Mit dem Variogramm-Ansatz von DE ZORZI et al. (2007) wurden für die Unsicherheit der Probennahme Standardunsicherheiten zwischen 2,6% und 5% bei der Elementbestimmung festgesetzt.

Tabelle 44: Unsicherheitsquellen in der Bodenanalytik

| Unsicherheitsquelle | Quantifizierung | Quellen |
|--|---|---|
| Probennahmeunsicherheit | | |
| Probennahme | Doppelbeprobungsschema, Variogramm-Anatz, Vergleichsprobennahmen, u. a. | RAMSEY, 1998; DE ZORZI et al., 2007; SPIRGATH, 2007 RAMSEY & ELLISON, 2007 |
| Probentransport- und aufbewahrung | Referenzproben mit bekanntem Analytgehalt | |
| Analytische Messunsicherheit | | |
| Probenvorbehandlung | Mehrfachbestimmung über die gesamte Methode | siehe Kapitel 3.5.2 |
| Bestimmung des Wassergehalts der Bodenproben | Mehrfachbestimmung | Kapitel 3.7 |
| Wägung der Bodenproben | Messgenauigkeit der Waage | |
| Extraktion der Bodenproben | Mehrfachbestimmung über die gesamte Methode, Wiederholbarkeit der Extraktion, verschachteltes Versuchsdesign | siehe Kapitel 3.6 |
| Clean-up des Extraktes | Wiederholbarkeit | |
| Kalibrierung | 10-Punkt Kalibrierung | EURACHEM/CITAC (2004); THOMPSON, 2007; siehe Kapitel 3.5.2 |
| Kalibrator | Reinheit der Kalibrierstandards, Herstellung der Bezugslösungen | EURACHEM/CITAC (2004) |
| Wiederfindung von internen Standards | Wiederholbarkeit | |
| Methodenpräzision | Mehrfachbestimmungen über die gesamte Methode, Kontrollkarten | siehe Kapitel 3.5.2 |
| Wiederfindung | Systematische Messabweichung mit ZRM ⁵ , dotierte Bodenproben, Teilnahme an Ringversuchen ⁶ | NORDTEST (2004); NESTLER (2006b); siehe Kapitel 3.5.4 |
| | Unsicherheit der Referenzproben, Unsicherheit der dotierten Bodenproben | EURACHEM/CITAC (2004); siehe Kapitel 3.5.4 NESTLER (2006b) |
| | Reproduzierbarkeit der Messung | siehe Kapitel 3.5.4 |
| Inhomogenität der Bodenproben | Verschachteltes Versuchsdesign oder Messabweichung aus Doppelbestimmungen | EURACHEM/CITAC (2004); HLUG (2002); Siehe Kapitel 3.6 |

⁵ Recherche nach zertifizierten Referenzmaterialien: www.comar.bam.de/; <http://www.irmm.jrc.be>, <http://www.iaea.org>; <http://ts.nist.gov/>

⁶ Recherche nach Ringversuchsveranstaltern in Europa, Amerika und Australien: <http://www.eptis.bam.de/>

5.2.2 Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheiten

Der Vergleich zwischen der Messunsicherheit aus einem Messunsicherheitsbudget und der Messunsicherheit aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen liefert Informationen hinsichtlich der Vollständigkeit des Messunsicherheitsbudgets, wobei laborindividuelle Daten nicht direkt mit der Messunsicherheit, die aus Ringversuchsdaten gewonnen wurden, vergleichbar sind. Nichtsdestoweniger benutzt man die Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen allgemein als Indikator, um die Zuverlässigkeit der analytischen Ergebnisse zu überprüfen (BARWICK & ELLISON, 1998). Die Messunsicherheiten können aus einer Vielzahl von Gründen unterschiedlich sein, einschließlich der folgenden Ursachen (ISO/TS 21748: 2004-03):

- a) unvollständiges mathematisches Modell für das Messunsicherheitsbudget (z.B. die Anwesenheit unbekannter Effekte)
- b) unvollständige oder nicht repräsentative Variation aller Einflüsse während der Reproduzierbarkeitsbestimmung im Ringversuch.

Zur Ableitung der Parameter-Messunsicherheit wurden zahlreiche Ringversuche herangezogen, so dass anzuregen ist, im Rahmen der Novellierung der BBodSchV ebenfalls die Anforderungen an Präzision und Richtigkeit festzulegen, so dass die Voraussetzungen (Kapitel 2.1.3) zur Berücksichtigung der Parameter-Messunsicherheit eindeutig geregelt werden.

Insgesamt können Ringversuchsdaten einer gegebenen Methode genutzt werden, um den Stand der Technik der Messunsicherheit für aktuelle Messmethoden zu evaluieren, die Notwendigkeit einer Verbesserung der Methoden zu identifizieren und Richtwerte/Zielwerte für die Messunsicherheit festzulegen (PATRIARCA et al., 2006).

Da die Variabilität der Analysenbedingungen in den Laboratorien kleiner ist als die, die in den Ringversuchen auftreten, wirkt sich dies auf die Größe der Messunsicherheit aus. Erwartungsgemäß wird sich die Messunsicherheit unter Wiederholbedingungen etwa um den Faktor 0,67 entsprechend der Gleichung nach Horwitz (HORWITZ, 1982; BOYER et al., 1985) verringern:

$$s_r = 0,67 \cdot s_R \quad (64)$$

Deshalb wurden aus den Parameter-Messunsicherheiten der Tabelle 43 Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit nach Gleichung 65 berechnet:

$$MU_{\max} = 0,67 \cdot MU \quad (65)$$

MU_{\max} Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit

MU Parameter-Messunsicherheit

In der Tabelle 45 sind Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit dargelegt. Weiterhin können von den Laboratorien die in Kapitel 4.2 hergeleiteten Varianzfunktionen für den Vergleich herangezogen werden, so dass die Gehaltsabhängigkeit entsprechend berücksichtigt wird:

$$MU_{\max} = 0,67 \cdot 2 \cdot \sigma_I \quad (66)$$

Für die anorganischen Stoffe können für den Gehaltsbereich der Prüfwerte Zielwerte für die Messunsicherheit von 15% und für den Gehaltsbereich der Vorsorgewerte von 30% festgelegt werden. Die Zielwerte der Messunsicherheit für die Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt können mit 20% bzw. mit 30% für Arsen und Blei bestimmt werden.

Ein Zielwert für die laborinterne Messunsicherheit von 40% kann einheitlich für die organischen Parameter als Leistungskriterium herangezogen werden, bis auf für die PAK₁₆ wo der Zielwert 30% beträgt sowie für Pentachlorphenol mit einem Zielwert von 50%.

Tabelle 45: Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit ($MU_{max} = 0,67 \cdot MU$) abgeleitet aus der Parameter-Messunsicherheit. (~ Vorschläge für die Zielwerte)

| Parameter des Anhang 2 BBodSchV | MU_{max} (%) |
|---|--|
| Elementbestimmung im Königswasserextrakt | 13 (~ 15) 27 (~30) für Vorsorgewerte von Cd, Hg |
| Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt | 20 33 (~ 30) für As und Pb |
| Cyanide | 27 (~ 30) |
| PAK ₁₆ | 27 (~ 30) |
| Benzo(a)pyren | 34 (~ 40) |
| Organochlorpestizide (DDT, Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol) | 40 (~ 40) |
| Pentachlorphenol | 47 (~ 50) |
| PCB ₆ | 34 (~ 40) |
| Dioxine und Furane | 40 (~ 40) |

Für Methoden zur Analyse von Kontaminanten in Lebensmitteln sind von der Europäischen Kommission obere Grenzen für die Präzision und Richtigkeit festgelegt worden (EC, 2002). Die laborindividuelle Reproduzierbarkeit im Bereich der Grenzwerte darf nicht größer sein als die theoretische Vergleichsstandardabweichung, die nach der Horwitzfunktion für den 0,5fachen Gehalt des Grenzwertes berechnet wurde. An die Richtigkeit wird die Anforderung gestellt, dass für Gehalte $\geq 10 \mu\text{g/kg}$ die Wiederfindung zwischen - 20% und + 10% des Analyten in einem zertifizierten Referenzmaterial oder in einer dotierte Bodenprobe betragen darf.

Aus diesen Vorgaben wurden exemplarisch maximale Messunsicherheiten zwischen 24 und 64% für einen ausgewählten Gehaltsbereich der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte berechnet, die in Tabelle 46 wiedergegeben sind.

Der Vergleich der Größenordnung der Zielwerte für laborinterne Messunsicherheit, die nach den Kriterien der Europäischen Kommission (EC, 2002) berechnet wurden, mit denen, die aus der Parameter-Messunsicherheit abgeleitet wurden, zeigt, dass die Größenordnung der Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit aus der Parameter-Messunsicherheit in einem realistischen Bereich liegt.

Die Expertengruppe der Europäischen Kommission „Analysis and Monitoring of Priority Substances“ (AMPS) der Wasserrahmenrichtlinie (EC, 2000) hat für die Messunsicherheit auf europäischer Basis Zielwerte vorgeschlagen. Für alle Substanzen, die im Wasser analysiert werden, soll eine Standardunsicherheit von 25% (bzw. 50% für die erweiterte Messunsicherheit mit $k=2$), bezogen auf die einzelne Messung bei einer Konzentration von 30% des Grenzwertes (Environmental Quality Standard“ (EQS)), erzielt werden. Dieser Vorschlag basiert auf aktuellen Unsicherheiten von Laboratorien aus 10 europäischen Ländern (COQUERY et al., 2005).

Die vorgeschlagene Zielwert von 50% für die Analyse von prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie bestätigt zum einen die realistische Größenordnung der Zielwerte für die laborinternen Messunsicherheiten aus der Parameter-Messunsicherheit und zum anderen wird die Notwendigkeit der Festlegung von Zielwerten an Messunsicherheiten bekräftigt.

Tabelle 46: Messunsicherheit für Gehalte im Bereich der Vorsorge und Prüfwerte der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, exemplarisch berechnet aus den Vorgaben zur Präzision und Richtigkeit der EC (2002)

| Gehalt [mg/kg TM] | 0,5facher Gehalt [mg/kg TM] | σ_R (%) | <i>bias</i> (%) | u_c (%) | <i>U</i> (%) |
|----------------------|--------------------------------|----------------|-----------------|-----------|--------------|
| 0,1 | 0,05 | 25,11 | 10 | 27,0 | 54 |
| | | | 20 | 32,1 | 64 |
| 1 | 0,5 | 17,76 | 10 | 20,4 | 41 |
| | | | 20 | 26,7 | 53 |
| 10 | 5 | 12,56 | 10 | 16,1 | 32 |
| | | | 20 | 23,6 | 47 |
| 100 | 50 | 8,88 | 10 | 13,4 | 27 |
| | | | 20 | 21,9 | 44 |
| 1000 | 500 | 6,28 | 10 | 11,8 | 24 |
| | | | 20 | 21,0 | 42 |

5.2.3 Messtechnische Rückführung der Messergebnisse

Die messtechnische Rückführung von Bodenuntersuchungen kann durch festgelegte Referenzen, Methodologien sowie zertifizierte Referenzmaterialien durch eine ungebrochene Kette von Vergleichen mit den verbundenen Unsicherheiten in den verschiedenen Untersuchungsschritten umgesetzt werden. (THEOCHAROPOULOS et al., 2004)

Seit der Veröffentlichung der BBodSchV (1999) ist die Entwicklung der Verfahren und Methoden zur Untersuchung von Böden fortgeschritten. Bis auf wenige Ausnahmen stehen nun für die Analyse der Schadstoffe in Böden größtenteils sogar international genormte Verfahren zur Verfügung (NESTLER, 2007a), so dass eine messtechnische Rückführung auf die normierten Methoden möglich ist.

Darüber hinaus stehen in der Zwischenzeit zunehmend zertifizierte Referenzmaterialien für die Schadstoffe (ULBERTH, 2006), insbesondere auch für die organischen Schadstoffe (BAM/ERM, 2004a; b; c; d), die in der BBodSchV geregelt werden, zur Verfügung, wenngleich nach wie vor die vorhandenen ZRM nicht die in der Bodenanalytik auftretende Variabilität der Bodenmatrices abdeckt.

Die messtechnische Rückführung kommt aufgrund der großen Variabilität der verschiedenen Bodenmatrices und den damit verbundenen Matrixeffekten in der Bodenanalytik an Grenzen. Daher ist es grundsätzlich notwendig, bei der Herstellung zertifizierter Referenzmaterialien sowie der Ringversuchsbodenproben die Bandbreite der Bodeneigenschaften des deutschen Referenzbodensystems (BUSSIAN et al., 2004) bzw. eines entsprechenden Systems auf europäischer Ebene abzudecken (GAWLIK et al., 2004) und die Einflüsse auf die Kalibrierung und Wiederfindung entsprechend zu berücksichtigen.

Wie die in Kapitel 3.3.1 dargestellte Datenbasis der Ringversuche verdeutlicht, werden für den überwiegenden Anteil der in der BBodSchV geregelten Schadstoffe Ringversuche zur Eignungsprüfung angeboten. Wenn sich der Trend hin zur Bestimmung systematische Messabweichung sowie der Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten verstärken sollte, werden die Ringversuche zur Eignungsprüfung zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Um die Ergebnisse aus Ringversuchen metrologisch abzusichern, sollten diese mit zertifizierten Referenzmaterialien, die auf entsprechende Referenzen messtechnisch rückgeführt worden sind, durchgeführt werden.

Denn die Bestimmung der systematischen Messabweichung/Messunsicherheit aus Ringversuchen, die nur einen Konsensuswert angeben, ist abhängig von der Anzahl und Qualität der teilnehmenden Laboratorien (WELL & SCURFIELD, 2004) und kann unter Umständen zu fälschlich messtechnisch rückgeführten Messergebnissen führen. Dies ist möglich, wenn die systematischen Messabweichungen der teilnehmenden Laboratorien nicht normalverteilt sind. Wenn beispielsweise eine von den Laboratorien angewendete Methode, die zu Minderbefunden führt, den Ringversuchsmittelwert maßgeblich beeinflusst, kann dieser Fall eintreten. Zur Einschätzung der Qualität des Konsensuswertes liefern Ringversuchsergebnisse keine brauchbaren Informationen, da keine statistischen Eigenschaften der Laboratorien, bspw. Erwartungstreue, vorliegen. Daher können Konsensuswerte gelegentlich mit Fehlern behaftet sein (EUROLAB, 2007), (siehe auch Kapitel 4.1.9).