

6 Zusammenfassung

Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) regelt Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte für Schadstoffe in Böden. Die Anforderungen an die Bodenanalytik und die Qualitätssicherung sind einschließlich der Schätzung der Messunsicherheit sowie der Angabe der Messunsicherheit mit dem Messergebnis im Anhang 1 der BBodSchV festgelegt. Die Messunsicherheit ist ein „dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte“ (VIM, 1994-02).

Die Umsetzung der Vorgaben zur Messunsicherheit der BBodSchV bereitet in der Praxis erhebliche Probleme, so dass in der Regel Messergebnisse nicht mit der Angabe der Messunsicherheit versehen werden. Mit ein Grund dafür ist, dass die Normen, die in der BBodSchV zur Bestimmung der Messunsicherheit vorgeben werden, nicht zur Bestimmung der Messunsicherheit in der Bodenanalytik geeignet sind.

Die Zielsetzung der Dissertation stand im engen Zusammenhang mit den Fragestellungen und Anforderungen an die Messunsicherheit, die aus der Sicht des Vollzuges der BBodSchV geregelt werden müssen. Daher war es notwendig, eine für den Vollzug der BBodSchV praktikable und nachvollziehbare Vorgehensweise zur Schätzung und Angabe der Messunsicherheit zu erarbeiten.

Die Anwendung vorliegender Ansätze zur Schätzung der Messunsicherheit wurde für die Methoden und Verfahren des Anhangs 1 der BBodSchV evaluiert. Zum einen galt es, die Größenordnung der Messunsicherheiten für die Schadstoffe und Schadstoffgruppen, für die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte festgelegt worden sind, zu ermitteln. Zum anderen wurde untersucht, ob zwischen der Messunsicherheit und den Schadstoffen/-gruppen, den Gehaltsniveaus oder den Bodenproben Zusammenhänge feststellbar sind.

Die Aufstellung von Messunsicherheitsbudgets entsprechend dem „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen“ (GUM, 1993) ist bisher in der Bodenanalytik nicht umzusetzen, da der funktionelle Zusammenhang zwischen dem Schadstoffgehalt im Boden und dem Messergebnis nicht zu beschreiben ist. Dieses Problem ist auch in anderen Bereichen der analytischen Chemie, wie bspw. in der Lebensmittelanalytik, bisher ungelöst. Daher wurden alternative Ansätze zur Schätzung der Messunsicherheit von verschiedenen Institutionen veröffentlicht, die in der Dissertation hinsichtlich der Anwendung in der Bodenanalytik evaluiert werden. Diese Ansätze greifen auf Qualitätssicherungsdaten zurück, die im Zusammenhang mit der Methodvalidierung und der internen und externen Qualitätskontrolle gewonnen werden.

In der BBodSchV werden Maßnahmen zur Qualitätssicherung detailliert aufgeführt und gefordert. Somit liegen den Laboratorien zahlreiche Informationen, aus der Durchführung unabhängiger Mehrfachbestimmungen, der Kalibrierung von Mess- und Prüfmitteln, dem Einsatz zertifizierter und/oder laborinterner Referenzmaterialien und aus der Teilnahme an Ringversuchen vor, die zur Schätzung der Messunsicherheit genutzt werden können.

Um bei einer Bewertung von Messergebnissen die Messunsicherheit einzubeziehen, wurde ein Ansatz unter Berücksichtigung des Standes der Technik und der gesetzlichen Gesichtspunkte entwickelt. Eine umfangreiche Auswertung von Ringversuchen zu Schadstoffen in Böden wurde unter der Zielsetzung durchgeführt, die Größenordnung der zu erwartenden Messunsicherheiten bei Bodenuntersuchungen zu bestimmen.

Die Messunsicherheit wurde entsprechend ISO/TS 21748: 2004-03 aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen berechnet. Die Ergebnisse werden als Parameter-Messunsicherheiten definiert. Die Parameter-Messunsicherheit ist bei einer Bewertung von Messergebnissen, die in der Nähe der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte liegen, zu berücksichtigen. Ohne diese Angabe kann ansonsten nicht entschieden werden, ob die gesetzlich geregelten Werte eingehalten oder überschritten werden.

Die ermittelten Parameter-Messunsicherheiten liegen für Arsen und die Elemente bei 20%. Für den Vorsorgewertbereich wird für die Elemente Cadmium und Quecksilber eine Differenzierung vorgenommen, so dass die Parameter-Messunsicherheit 40%, aufgrund der geringen Gehaltsniveaus, beträgt.

Parameter-Messunsicherheiten von 30% können für die Bestimmung von Cadmium, Kupfer, Nickel, Zink und von 50% für Arsen und Blei im Ammoniumnitratextrakt angegeben werden.

Für die organischen Stoffe befinden sich die Parameter-Messunsicherheiten bei 40% für die Summe der 16 PAK, bei 50% für Benzo(a)pyren und die PCB₆, bei 60% für die Organochlorpestizide sowie für die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane und bei 70% für Pentachlorphenol.

Für die Eluatverfahren (Bodensättigungsextrakt und S4-Eluat) der BBodSchV wurde aufgrund der Größenordnung und der hohen Variabilität der Werte keine Parameter-Messunsicherheit abgeleitet. Die vorgefundenen Parameter-Messunsicherheiten die zwischen 35% und 160% lagen, bestätigen die nicht stringente Festlegung der Durchführung der Verfahren. Daher sind die Validierungsringversuche, die zur Normierung eines Schüttel- und Säulentests durchgeführt werden, abzuwarten.

Die Angabe der Messunsicherheit als zweifache Vergleichsstandardabweichung ist nach ISO/TS 21748: 2004-03 nur für Methoden innerhalb eines definierten Anwendungsbereiches möglich und wenn die folgenden Voraussetzungen erfüllt werden: a) die Teilnahme am Ringversuch erfolgreich war, b) die laborinterne Wiederholstandardabweichung mit der Wiederholstandardabweichung des Ringversuches vergleichbar ist, c) die systematische Messabweichung innerhalb des zulässigen Streubereiches (Unsicherheit) des Ringversuchszielwertes liegt. Weitere Unsicherheitsquellen (z. B. Inhomogenität der Untersuchungsprobe), die nicht durch den Ringversuch erfasst werden, sind ggf. zu quantifizieren. Dies verdeutlicht, dass bei einer Angabe der Parameter-Messunsicherheit sichergestellt sein muss, dass diese Voraussetzungen erfüllt werden.

Die Größenordnungen der Parameter-Messunsicherheiten spiegeln den Stand der Bodenanalytik wider. Insgesamt zeigt sich, dass die Leistungsfähigkeit der Laboratorien mit zunehmender Erfahrung bei der Durchführung der Methoden gesteigert wird. Eine wesentliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Methoden wird durch den Einsatz von zertifizierten Referenzmaterialien erzielt, da die Laboratorien somit in der Lage sind, ihre eigene Leistungsfähigkeit zu überprüfen.

Tendenziell zeigen die Parameter-Messunsicherheiten eine Gehaltsabhängigkeit, so dass mit abnehmenden Bodengehalten die relative Parameter-Messunsicherheit zunimmt. In der Regel streut die Parameter-Messunsicherheit ab einem gewissen Gehaltsniveau um konstante Werte.

Die mittels log-linearer Regressionsanalyse hergeleiteten Varianzfunktionen bestätigen die Gehaltsabhängigkeit mit der Vergleichsstandardabweichung. Diese zeigen für die Arsen- und Elementbestimmung eine gute Übereinstimmung mit der Horwitzfunktion, während sich für die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe keine Übereinstimmung mit der Horwitzfunktion ermitteln lässt. Die Horwitzlikefunktion zeigt hier eine bessere Übereinstimmung als die Horwitzfunktion;

diese verläuft meist innerhalb der Konfidenzintervalle der Varianzfunktionen der Einzelverbindungen der PAK sowie der Summe der 16 PAK.

Die Varianzfunktionen können von Laboratorien zur Plausibilitätsüberprüfung der Leistungsfähigkeit und von Messunsicherheitsbudgets eingesetzt werden, um gegebenenfalls nicht berücksichtigte Messunsicherheitsquellen zu identifizieren. Zur Schätzung der Messunsicherheit selbst sind die Varianzfunktionen hingegen nicht geeignet.

Die Schätzung der Messunsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung ersetzt nicht die Etablierung und Anwendung eines Systems zur Bestimmung der Messunsicherheit, wie es nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 vorgesehen ist. Bisher wird in der Regel die Messunsicherheit über das Gesamtverfahren aus der Methodenpräzision angegeben.

Daher wurden Ansätze zur Schätzung der laborinternen Messunsicherheit ausgewählt, die sich nach dem Stand der Bodenanalytik als geeignet erweisen und die die vorliegenden Qualitätssicherungsdaten der Laboratorien nutzen, um laborindividuelle Messunsicherheiten zu berechnen. Dazu wurde insbesondere der NORDTEST-Ansatz (2004) berücksichtigt, der im Wesentlichen die Unsicherheit der Methodenpräzision und die systematische Messabweichung als Unsicherheitsquellen miteinander kombiniert. Weitere Unsicherheitsquellen, wie die Kalibrierung über verschiedene Gehaltsniveaus und die Unsicherheit der Bodenproben, wurden optional hinzugezogen, um deren Einfluss auf die gesamte Messunsicherheit einzuschätzen.

Die Unsicherheit der systematischen Messabweichung wurde anhand der Messung zertifizierter Referenzmaterialien für die PAK und PCB₁₆ und mit der Herstellung dotierter Bodenproben für Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol ermittelt. Die Unsicherheit der Methodenpräzision wurde durch die Mehrfachbestimmung der zertifizierten Referenzmaterialien oder der dotierten Bodenproben bestimmt. Die Unsicherheit der Bodenproben wurde für die PAK und PCB₆, durch die Mehrfachbestimmung von vier bzw. drei verschiedenen Bodenproben, die sich in ihren Bodeneigenschaften unterscheiden, untersucht. Die Kalibrierung wurde als weitere Unsicherheitsquelle für die Pentachlorphenol- und Hexachlorbenzol-Bestimmung einbezogen.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Unsicherheit der Kalibrierung als auch die Unsicherheit der Bodenproben, neben der Unsicherheit der Methodenpräzision und der Unsicherheit der systematischen Messabweichung, nicht zu vernachlässigende Unsicherheitsquellen darstellen. Eine systematische Untersuchung des Unsicherheitsbeitrages der Inhomogenität der Bodenproben für Arsen und Elemente im Königswasserextrakt zeigte, dass dieser etwa um den Faktor 2 größer ist als die Standardabweichung des Mittelwertes.

Der Vergleich zwischen den Größenordnungen der laborintern ermittelten Messunsicherheiten mit den Parameter-Messunsicherheiten ergibt, bis auf für Benzo(a)pyren, dass die Parameter-Messunsicherheiten deutlich größer sind als die laborindividuell vorgefundenen Messunsicherheiten. Dies kann auf die geringere Variabilität der laborinternen Messbedingungen zurückgeführt werden. Daher wurden aus den Parameter-Messunsicherheiten Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit berechnet, die um den Faktor 0,67 kleiner sind. Dieser Faktor wird häufig herangezogen, um aus der Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen, die Anforderung an die laborinterne Reproduzierbarkeit zu berechnen.

Laborindividuelle Messunsicherheitsbudgets können den Zielwerten für die laborinterne Messunsicherheit gegenübergestellt werden, so dass ggf. in den Messunsicherheitsbudgets unberücksichtigte Quellen der Unsicherheit identifiziert werden können. Die Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit können hier allerdings nur einen Trend liefern.

Die Ergebnisse weisen für die Arsen- und Elementbestimmung auf keinen statistisch signifikanten Zusammenhang zwischen den untersuchten Bodenarten, dem pH-Wert sowie dem Gehalt an organischer Substanz mit der Messunsicherheit hin. Für die PAK₁₆ und PCB₆ konnte ebenfalls aus den vorliegenden Daten kein Zusammenhang zwischen der Messunsicherheit und dem Humusgehalt hergestellt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Schätzung der Unsicherheit der systematischen Messabweichung besteht darin, die systematische Messabweichung, bei einer Teilnahme an Ringversuchen, als Abweichung zum Ringversuchsmittelwert sowie aus der Unsicherheit des Ringversuchsmittelwertes zu bestimmen. Dies ist aber nur sinnvoll, wenn der Ringversuchsmittelwert metrologisch rückgeführt wurde. Dies kann durch den Einsatz zertifizierter Referenzmaterialien als Ringversuchsbodenproben erfolgen.

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 bei einer inhomogenen Schadstoffverteilung einen dominierenden Beitrag zur Messunsicherheit. Das Verhältnis zwischen der Unsicherheit der Probennahme zur analytischen Messunsicherheit liegt bei einer homogenen Schadstoffverteilung zwischen 0,6 und 0,9 (DE ZORZI et al. 2007).