

Tagungsbeitrag

Sitzung der Kommission VI der DBG

Tagung:

Böden – Lebensgrundlage und Verantwortung

Veranstalter:

Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft.
Universität Rostock, 7. – 12. September
2013 Rostock

Berichte der DBG (nicht begutachtete
online Publikation)

<http://www.dbges.de>

Referenzierung – eine Möglichkeit zur Korrektur des Laborbias bei der Bodendauerbeobachtung am Beispiel der Nationalen Bodenbeobachtung Schweiz (NABO)

*Meuli, R.G., Wächter, D., Schwab, P.,
Gubler, A.*

Einleitung

Die meisten Prozesse, die im Rahmen der Bodendauerbeobachtung untersucht werden, verändern sich nur langsam über die Zeit. Entsprechend gross ist die Anforderung an Zeitreihen, die den Verlauf über mehrere Jahre bis Jahrzehnte festhalten. Für die Bodendauerbeobachtung ist die Beständigkeit des analytischen Messprozesses über die Zeit neben den Fehlerquellen, die bei der Probenahme und Probenvorbereitung vorhanden sind, die bedeutendste Herausforderung, um echte zeitliche Veränderungen von Laboreffekten zu unterscheiden. Letztere entstehen unweigerlich durch den Wechsel der Analytikgeräte und wechselndem Laborpersonal sowie der Messunbeständigkeit des Analysengerätes und beeinträchtigen die Aussagekraft der Zeitreihen.

Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz-Tänikon ART, Nationale Bodenbeobachtung (NABO)

reto.meuli@agroscope.admin.ch

Üblicherweise wird dieser Laborbias durch Standard- und Kontrollproben erfasst und korrigiert. In der Nationalen Bodenbeobachtung der Schweiz wird dagegen seit Beginn der Zeitreihenuntersuchung Mitte der 1980-er Jahre für die Schwermetallanalytik ein Referenzierungssystem zur Korrektur des Laborbias angewendet (Studer, 1993; Desaulles & Dahinden, 2000).

Für die Referenzierung werden Archivproben aus vorangegangenen Erhebungen aufgeschlossen und erneut analysiert. Zur Erfassung des Laborbias werden stets Proben desselben Dauerbeobachtungsstandortes (Referenzprobe) verwendet, von dem auch die neuen Proben stammen. Zur Minimierung der Messunsicherheit werden die Archiv- und die neue Probe in der gleichen Messserie analysiert. Der zeitliche Verlauf der Referenzprobe widerspiegelt dabei den Verlauf des Laborbias. Pro Standort und Erhebung werden jeweils vier Archiv- und vier Referenzproben analysiert.

Dieses Vorgehen ist wesentlich aufwändiger als die Verwendung von einigen wenigen Standardproben und es stellte sich die Frage, ob dieser Mehraufwand gerechtfertigt ist. Zur Beantwortung wurden 15 Jahre nach Beginn der Zeitreihen sämtliche Archivproben erneut aufgeschlossen und zusammen mit den Proben aus der aktuellen Erhebung analysiert. Alle Proben eines Standortes wurden jeweils in derselben Messserie analysiert. Mit diesen zeitgleich gemessenen Zeitreihen können die bestehenden, durch Referenzierung erstellten Zeitreihen validiert werden.

Datengrundlage

Das Messnetz der Dauerbeobachtung umfasst aktuell 104 Standorte, die über die gesamte Schweiz verteilt sind, und beinhaltet die wichtigsten Landnutzungstypen (Acker, Grasland, Wald sowie Spezialkulturen wie Gemüse-, Obst- und Rebbau). Die Standorte werden in einem 5-jährigen Zyklus beprobt. Pro Erhebung werden jeweils 4 Mischproben zu 25 Einzeleinheiten aus der Tiefe 0–20 cm entnom-

men, getrocknet, gesiebt und für die Archivierung bereitgestellt. Für die Überprüfung des Referenzierungssystems standen die Proben der ersten vier Erhebungen (1985–2004) zur Verfügung.

Prinzip der Referenzierung

Die Referenzierung soll anhand eines Beispiels zur Bestimmung der Veränderung des Bleigehaltes illustriert werden. Die gemessenen, d.h. nicht referenzierten Werte (Labordaten) eines Standortes sind in Abb. 1 dargestellt. Diese Zeitreihe zeigt eine monotone Abnahme des Gehaltes von 27 mg/kg Blei auf 22 mg/kg. Im Verlauf der 15 Jahre haben sowohl Personal als auch Analysengeräte gewechselt. Diese Zeitreihe beinhaltet neben den tatsächlichen Gehaltsänderungen über die Zeit auch sämtliche Laboreffekte. Dieser Labobias wird mit der erneuten Analyse der Mischproben der Ersterhebung bei jeder neuen Erhebung – also nach 5, 10 und 15 Jahren – erfasst (Abb. 2). Unter der Voraussetzung, dass sich die Archivprobe nicht verändert und bei idealer Messbeständigkeit des Labors ist der Erwartungswert für die Probe aus der Ersterhebung nach 5 Jahren gleich dem Wert ihrer ersten Bestimmung. Tatsächlich ist der gemessene Wert 5 mg/kg tiefer ($\Delta 1$ in Abb. 2). Um eine konsistente Zeitreihe zu erhalten, muss dieser Labobias eliminiert werden, indem der Wert um 5 mg/kg nach oben korrigiert wird. Diese Prozedur wird für jede Erhebung durchgeführt womit eine korrigierte, d.h. referenzierte Zeitreihe entsteht (Abb. 3).

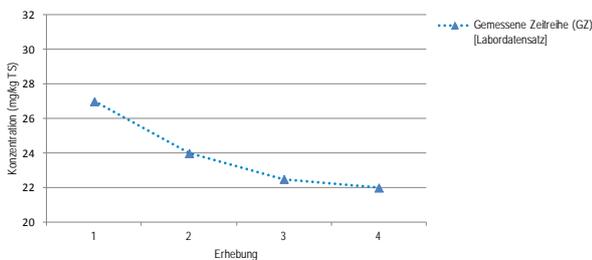


Abb. 1 gemessene Zeitreihe

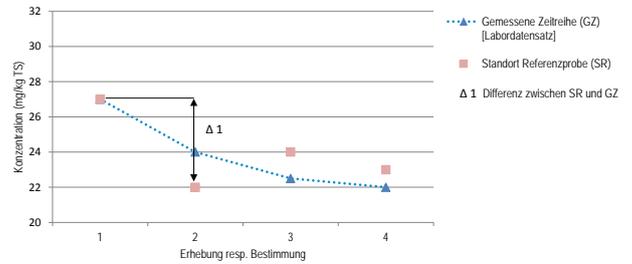


Abb. 2 Prinzip der Referenzierung

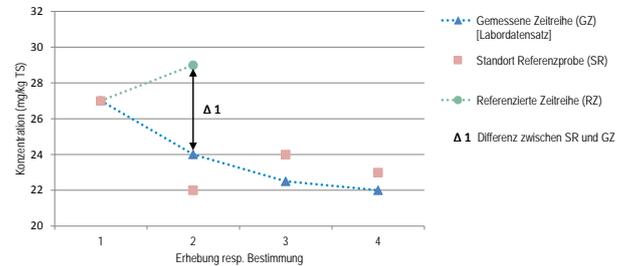


Abb. 3 referenzierte und gemessene Zeitreihe

Überprüfung des Referenzierungssystems

Im Rahmen der Viererhebung wurden die Archivproben der Erst- bis Dritterhebung erneut aufgeschlossen und gemessen. Somit entstand für jeden Standort eine neue Zeitreihe aus den zeitgleichen Messungen der vier Erhebungen (orange Daten in Abb. 4). Damit kann die Tauglichkeit der angewandten Referenzierung überprüft werden.

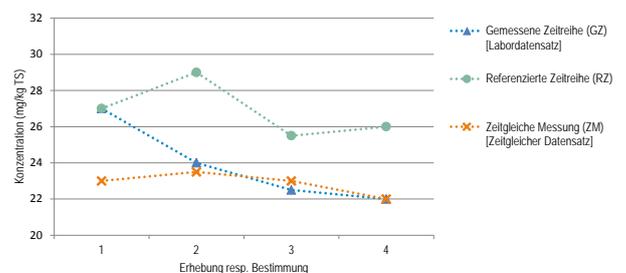


Abb. 4 gemessene, referenzierte und zeitgleich gemessene Zeitreihe

Fragestellungen

1. Wie verändert sich die Leistung des Labors über die Zeit?
2. Führt die Referenzierung zu korrekteren Zeitreihen?

Ergebnisse

1. Durch die wiederholte Messung der Proben der ersten Erhebung von jedem Standort kann der zeitliche Verlauf der Analysenwiederholpräzision zu den verschiedenen Analysenzeitpunkten als Variationskoeffizient (CV %) dargestellt werden (Abb. 5). Generell findet eine Abnahme des Variationskoeffizienten von der ersten bis zur vierten Bestimmung statt. Dies zeigt, dass die zufällige Variabilität von der Erst- zur Vierterhebung abnahm. Die Analytik hat sich über die Jahre verbessert.

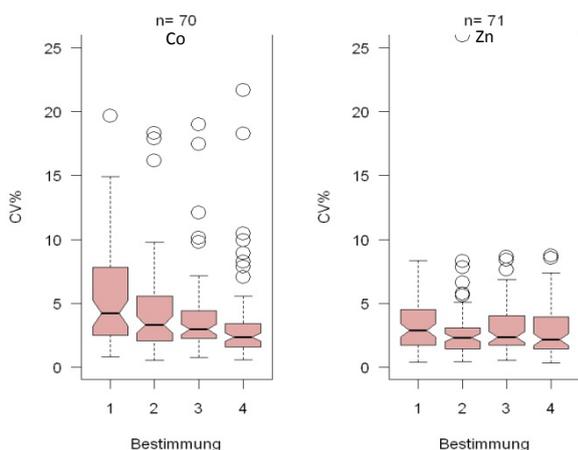


Abb. 5 zeitlicher Verlauf der Laborwiederholpräzision von Cobalt (links) und Zink (rechts) aus Wiederholungen der Analysen der Ersterhebungsproben

2. Zur Überprüfung des Referenzierungssystems stehen die gemessenen, die referenzierten und die zeitgleich gemessenen Zeitreihen zur Verfügung. Die Zeitreihen der Bleigehalte für sechs ausgewählte Standorte aus der NABO-Dauerbeobachtung sind in Abb. 6 dargestellt. Während dem an den Standorten 11 und 18 die gemessenen Zeitreihen gut mit den referenzierten übereinstimmen, weichen sie an den übrigen Standorten deutlich voneinander ab. Eine Beurteilung anhand der ge-

messenen Werte der Standorte 1 und 8 würde zur Aussage führen, dass über die 15 Jahre eine markante Zunahme des Bleigehaltes stattgefunden hat. Im Gegensatz dazu würde gefolgert, dass an den Standorten 4 und 39 eine deutliche Abnahme vorliegt.

Die Zeitreihen der referenzierten Werte zeigen dagegen keine wesentlichen Veränderungen der Bleigehalte an diesen vier Standorten. Die Referenzierung übt folglich einen grossen Einfluss auf den Verlauf der Zeitreihen und den daraus gefolgerten Interpretationen aus. Der Verlauf der zeitgleichen Messungen stimmt an allen sechs Standorten mit den referenzierten Werten überein und bestätigt somit deren Korrektheit. Dies bestätigte sich auch für die meisten übrigen NABO-Dauerbeobachtungsstandorte sowie alle Analyte (Meuli et al., 2013). Der referenzierte Datensatz ist folglich geeignet, den wahren Verlauf der Zeitreihe abzubilden. Der über verschiedene Jahre hinweg gemessene, nicht referenzierte Datensatz weicht dagegen zum Teil erheblich ab und zeigt für eine ganze Anzahl von Standorten und Analyten nicht den wahren Verlauf der Gehalte. Dies könnte im Einzelfall zu nicht gerechtfertigten Massnahmen durch die Vollzugsbehörden führen.

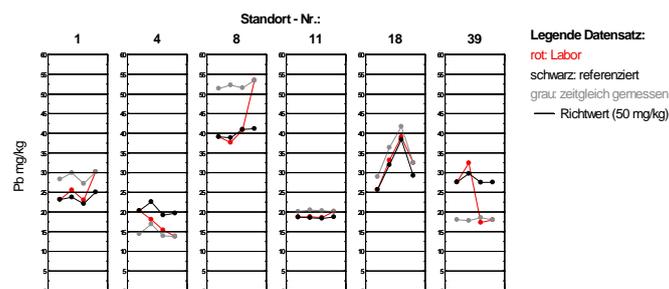


Abb. 6 zeitliche Verläufe des Labor-, des referenzierten und des zeitgleich gemessenen Datensatzes

Zusammenfassung

In der Nationalen Bodenbeobachtung der Schweiz wird seit Beginn Mitte der 1980-er Jahre für die Schwermetallanalytik ein Referenzierungssystem zur Korrektur des Laborbias angewendet. Dieses Vorgehen ist wesentlich aufwändiger als die Verwen-

derung von Standardproben zur Korrektur des Laborbias und es stellte sich die Frage, ob dieser Mehraufwand gerechtfertigt ist. Zur Beantwortung wurden 15 Jahre nach Beginn der Zeitreihen sämtliche Archivproben erneut aufgeschlossen und zusammen mit den Proben aus der aktuellen Erhebung erneut analysiert. Damit steht ein Datensatz zur Verfügung, der es erlaubt, verschiedenste Fragestellungen im Zusammenhang mit der Reproduzierbarkeit und Korrektheit von Zeitreihen in der Bodendauerbeobachtung zu überprüfen.

So kann gezeigt werden, dass das Analytiklabor im Verlaufe der Zeit besser wurde, die zufällige Variabilität wurde stets geringer.

Der Verlauf der zeitgleich gemessenen Werte stimmt mit dem Verlauf der referenzierten Werte überein und bestätigt damit die Korrektheit. Die Referenzierung eliminiert den Laboreffekt weitgehend. Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Prinzip der Referenzierung in der Praxis bewährt. Ohne Referenzierung kann der effektive Verlauf der Gehalte über die Zeit nicht korrekt abgebildet werden. Dies kann im Einzelfall zu nicht gerechtfertigten Massnahmen durch die Vollzugsbehörden führen.

Schlüsselworte

Nationale Bodenbeobachtung Schweiz, NABO, Zeitreihen, Schwermetalle, Referenzierung, Boden-Dauerbeobachtung

Literatur

Desaules A. & Studer K. 1993: NABO – Nationales Bodenbeobachtungsnetz Messresultate 1985-1991. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), 3003 Bern.

Desaules A. & Dahinden R. 2000: Nationales Boden-Beobachtungsnetz – Veränderungen von Schadstoffgehalten nach 5 & 10 Jahren. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), 3003 Bern.

Meuli, R.G., Schwab, P., Wächter, D. Ammann, S. 2013. Ergebnisse der Nationalen Bodenbeobachtung (NABO). Zustand und Entwicklung 1985-2004. Bundesamt für Umwelt, Bern. Umwelt-Wissen. 94 S.