

Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der
DBG Kom. VI
Tagung: Böden - eine endliche
Ressource
Veranstalter: DBG, September 2009,
Bonn
Berichte der DBG (nicht begutachtete
online Publikation)
<http://www.dbges.de>

Ermittlung des Anteils der Probenahme an der Ergebnisunsicherheit bei Bodenuntersuchungen

Wolfgang Berger, Ute Kalbe, Renate Helm

Einleitung

Bei der Beurteilung von Schadstoffkonzentrationen in Böden in Zusammenhang mit der Festlegung von Maßnahmen zur Gefahrenabwehr ist es erforderlich, den Anteil der Unsicherheit der Probenahme an der Gesamtunsicherheit des Bewertungsverfahrens abzuschätzen. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn die Schadstoffgehalte im Bereich von Prüf- oder Grenzwerten liegen. Die Gesamtunsicherheit einer Bewertung setzt sich zusammen aus dem Anteil der pedogeochemischen Heterogenität der Grundgesamtheit, der Unsicherheit bei der Probenahme, der Probenvorbereitung/-vorbereitung sowie der chemischen Analytik. In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Studien zur Ergebnisunsicherheit bei der Probenahme von Böden publiziert (z.B. Ramsay et al. 1995, Ramsay 1997, Squire et al. 2000, Lischer et al. 2001, De Zorzi et al. 2002, Ramsey and Thompson 2007, De Zorzi et al. 2008). Eine Handlungsanleitung, welche Methoden und Fallbeispiele zur Ermittlung des Anteils der Probenahme an der Messunsicherheit enthält, wurde von EURACHEM/ CITAC erstellt (Ramsey und Ellison 2007).

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und
-prüfung, FG IV.3 Abfallbehandlung und Altlasten-
sanie rung,
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Material und Methoden

Für die Untersuchungen wurde auf einem ehemaligen Rieselfeld südlich von Berlin eine Fläche von 3700 m² ausgewählt. Diese Fläche wurde unter Zugrundelegung eines Rasters von 7,5 x 5 m unterteilt und mit Hilfe eines speziellen Probenstechers (Abb. 1) bis zu einer Tiefe von 20-30 cm systematisch beprobt.



Abb. 1: Probenahme mit Split-Tube-Sampler

Um nach dem Zufallsprinzip ausgewählte Rasterpunkte wurde ein sogenanntes „Subsampling“ durchgeführt indem vier weitere Proben jeweils im Abstand von einem Meter vom Gitterpunkt entnommen wurden (Abb. 3).

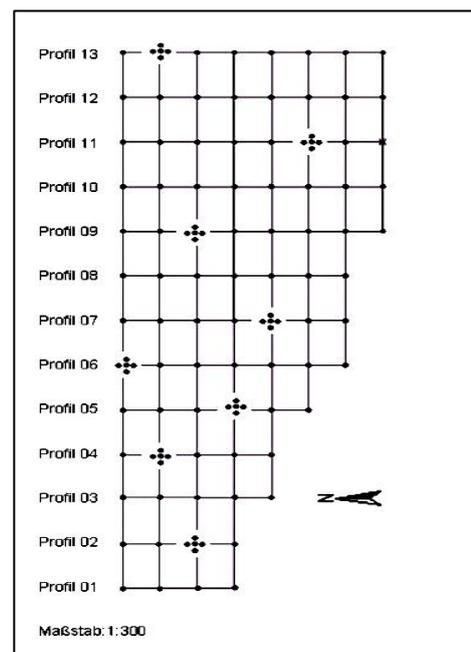


Abb. 2: Probenahmeraster



Abb. 3: „Subsampling“-Design

Die Proben wurden getrocknet, gesiebt und mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie (ICP-OES) auf die Schwermetalle Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn untersucht.

Des Weiteren wurden pedologische Parameter wie Korngrößenverteilung, Korndichte und Carbonatgehalt bestimmt.

Die analytischen Ergebnisse wurden einer statistischen Auswertung unterzogen.

Zur Ermittlung der einzelnen Anteile der Ergebnisunsicherheit im Bewertungsverfahren wurde die Ein-Weg- Varianzanalyse (ANOVA) verwendet. Die Varianzanalyse ermöglicht es prinzipiell, die einzelnen Varianzkomponenten wie natürliche Variabilität, Probenahme und Analytik von einander zu trennen. Berücksichtigung finden die Gesamtprobenanzahl, Parallelproben und Parallelanalysen.

Geostatistische Verfahren fanden Anwendung für eine räumliche Modellierung und Interpolation.

Exemplarisch werden in diesem Beitrag die Ergebnisse für das Element Zink dargestellt.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung für das Element Zink sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle1: Statistische Auswertung für das Element Zink für die Grundgesamtheit

Mittelwert [mg/kg TS]	Min.	Max.	Standardabweichung	Variationskoeffizient
176,9	92,02	323,4	65,36	36,94

In Abbildung 5 sind Beispiele für die geostatistische Auswertung für das Element Zink bezüglich der Verteilung der Gehalte und einer Extrapolation mit Hilfe des Kriging-Verfahrens dargestellt.

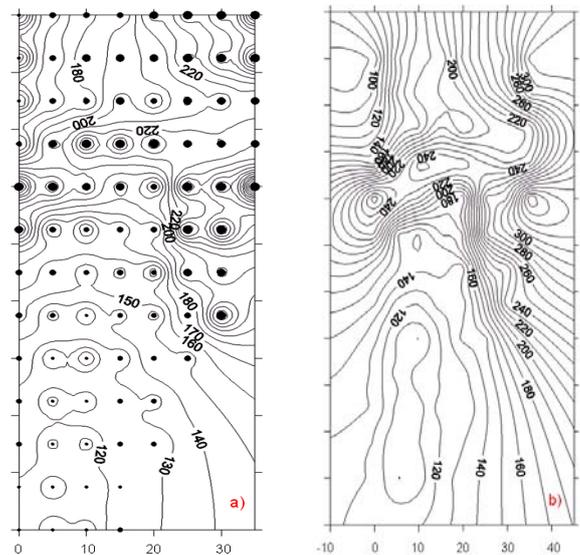


Abb. 5: Zink-Verteilung (a) und Kriging-Extrapolation (b)

Die Ergebnisse der Varianzanalyse sind in Tabelle 2 für die Grundgesamtheit und in Tabelle 3 für das „Subsampling“ um ausgewählte Gitterpunkte entsprechend Abb. 2 - 3 zusammengestellt. Wiederholungsmessungen stellen die dritte Komponente der Varianzanalyse als Grundlage für die Unsicherheitsbetrachtung dar. Der Mittelwert der Quadratsumme innerhalb der Gruppe bei den Wiederholungsmessungen beträgt für das Element Zink 276,44.

Diskussion

Unter Berücksichtigung, dass bei der Festlegung der Probenahme-strategie bereits beträchtliche Fehler auftreten können, sind die wichtigsten Komponenten der Unsicherheitsbetrachtung einer Standortbewertung die pedogeochemische Heterogenität, die Probenahme, die Probenvorbereitung/-vorbereitung und die chemische Analytik.

Die pedogeochemische Heterogenität ergibt sich aus der räumlichen Verteilung der Schadstoffe auf der zu untersuchenden Fläche sowie den physikochemischen Eigenschaften des Bodens.

Tabelle 2: ANOVA Tabelle für die Grundgesamtheit - Beispiel Zink

Ursprung der Variationen	Summe der Quadrate	Freiheitsgrade	Mittelwert der Quadratsumme	F-Wert
Zwischen den Gruppen	149550	12	12462,48	4,8383
Innerhalb der Gruppen	185457	72	2575,79	
Gesamt	335007	84		

Tabelle 3: ANOVA Tabelle für das „Subsampling“ - Beispiel Zink

Ursprung der Variationen	Summe der Quadrate	Freiheitsgrade	Mittelwert der Quadratsumme	F-Wert
Zwischen den Gruppen	43463	7	6209,02	5,4694
Innerhalb der Gruppen	27245	24	1135,23	
Gesamt	70708	31		

Die Abschätzung der Unsicherheiten aus Probenahme und Analytik erfolgte in Anlehnung an Ramsay und Ellison (2007). Der Anteil der Probenvorbereitung/-vorbereitung an der Gesamtunsicherheit wurde bisher nur sporadisch separat untersucht. Er wurde hier auch nicht berücksichtigt, sollte zukünftig aber in Gesamtunsicherheitsbetrachtungen einbezogen werden.

Den größten Beitrag an der gesamten Unsicherheit des Ergebnisses nimmt die pedogeochemische Heterogenität mit 66,73% ein. Es folgt die Probenahme mit 20,24%, während der Anteil der Analytik (einschließlich der Probenvorbereitung/-vorbereitung) 13,03% beträgt.

Literatur

- De Zorzi, P., Barbizzi, S., Belli, M., Barbina, M., Fajgel, A., Jacimovic, R., Jerans, Z., Menegon, S., Pati, A., Petruzelli, G., Sansone, U. and van der Perk, M. (2008): Estimation of uncertainty arising from different soil sampling devices: The use of variogram parameters. *Chemosphere* 70 (5), 745-752
- De Zorzi, P., Belli, M., Barbizzi, S., Menegon, S. and Deluisa, A. (2002): A practical approach to assessment of sampling uncertainty. *Accred. Qual. Assur.* 7(5), pp. 182-188
- Lischer, P., Dahinden, R. and Desaulles, A. (2001):

Quantifying uncertainty of the reference sampling procedure used at Dornach under different soil conditions. *Sci. Total Environ.* 264, 119-126

- Ramsay, M.H. (1997): Measurement uncertainty arising from sampling: Implications for the objectives of geoanalysts. *Analyst* 122, 1255-1260
- Ramsay, M.H., Argyraki, A. and Thompson, M. (1995): Estimation of sampling bias between different sampling protocols on contaminated land. *Analyst* 120, pp. 1353- 1356
- Ramsey, M.H. and Ellison, S.L.R. (Eds) (2007): Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches (http://www.eurachem.org/guides/UfS_20_07.pdf)
- Ramsey, M.H. and Thompson, M. (2007): Uncertainty from sampling, in the context of fitness for purpose. *Accred. Qual. Assur.* 12, 503-513
- Squire, S., Ramsay, M.H., Gardner, M.H. and Lister, D. (2000): Sampling proficiency test for the estimation of uncertainty in the spatial delineation of contamination. *Analyst* 125, pp. 2026-1031

Stichwörter:

Probenahme, Ergebnisunsicherheit, Varianzanalyse, Rieselfeldboden