

DIN 19659

ICS 13.030.10

Einsprüche bis 2018-05-16

Entwurf

**Untersuchung von Feststoffen –
Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle –
Rückübertragbarkeit von Messergebnissen auf die Merkmalsverteilung in
der Grundmenge**

Characterization of solids –

Quality assurance and quality control –

Re-transferability of measurement results to the characteristic distribution in the population

Caractérisation des solides –

Assurance et contrôle de qualité –

Retransférabilité des résultats de mesure à la répartition de caractéristiques dans la quantité de base

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-03-16 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 98 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

	Seite
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Grundlagen der Qualitätssicherung	10
4.1 Allgemeines	10
4.2 Ergebnisbestimmende Einflüsse und Repräsentativität	12
4.2.1 Erhalt der Merkmalsverteilung als Voraussetzung für Repräsentativität	12
4.2.2 Repräsentativität bei Feststoffuntersuchungen	12
4.2.3 Prozessbedingte Fehlerquellen auf dem Weg von der Prüf- zur Analysen-/Messprobe	16
4.2.4 Stoffliche Homogenität von Feststoffprobenmaterialien	21
4.3 Qualität mechanischer Vorbereitungsschritte	21
4.3.1 Bedeutung der mechanischen Probenvorbereitung für die Ergebnisqualität	21
4.3.2 Qualität der Materialreduktion	21
4.4 Transport, Lagerung und Rückstellung	23
5 Qualitätssicherung	25
5.1 Allgemeines	25
5.1.1 Prozessstruktur	25
5.1.2 Personal	25
5.2 Veranlassung/Fragestellung/Untersuchungsgegenstand/Untersuchungsziel/ Qualitätsziel	26
5.3 Untersuchungsplan	27
5.4 Probenahme	28
5.4.1 Allgemeines	28
5.4.2 Probenahmeplanung	28
5.4.3 Probenahmestrategie	29
5.5 Probenvorbehandlung	35
5.6 Probenvorbereitung	36
5.7 Probenaufarbeitung	36
6 Qualitätskontrolle	36
6.1 Überprüfung der Vollständigkeit, Plausibilität und Validität der Dokumentation	36
6.2 Überprüfung des Erhalts der Merkmalsverteilung	38
6.2.1 Grundsätze	38
6.2.2 Schritte des Merkmalstransfers und qualitätssteigernde Maßnahmen von der Grundmenge bis zum Analysenergebnis (Bild 7)	40
7 Angabe von Untersuchungs-/Analysenergebnissen	42
7.1 Grundlagen zur Angabe von Analysenergebnissen	42
7.1.1 Allgemeines	42
7.1.2 Angaben zum Untersuchungsergebnis	42
7.1.3 Angabe von Analysenergebnissen an bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze	43
7.1.4 Angabe der PCB-Gesamtgehalte	45
7.1.5 PAK	45
7.1.6 Organische Stoffgruppen	45

7.2	Konvention zum Umgang mit probenahme- und materialbedingten Streuungen von Prüfmerkmalen bei der Darstellung von Messergebnissen	45
7.2.1	Allgemeines	45
7.2.2	Berechnungsgrundlagen für die statistische Streuung	46
7.3	Prüfberichterstellung	46
Anhang A (normativ)	Anwendbarkeit, Nutzen und Grenzen biologischer Prüfverfahren	48
A.1	Einleitung	48
A.2	Anwendbarkeit	48
A.2.1	Verwendung biologisch gewonnener Wirkungsdaten	48
A.2.2	Festlegung des Untersuchungsgegenstandes	49
A.3	Nutzen biologischer Prüfverfahren bei der Bewertung kontaminierter Standorte (siehe DIN ISO 15799 und DIN ISO 17616)	50
A.4	Grenzen biologischer Prüfverfahren	50
A.4.1	Grundsätzliche Überlegungen	50
Anhang B (normativ)	Beurteilung der Vollständigkeit und Qualität von Prüfberichten und Gutachten	52
B.1	Allgemeines	52
B.2	Qualitätsstufen für Gutachten	52
B.3	Einflussfaktoren auf die Ergebnisse und die Bewertung	53
B.3.1	Einleitung: Veranlassung/Fragestellung/Untersuchungsziel	53
B.3.2	Vorerkundungen	53
B.3.3	Probenahmestrategie	54
B.3.4	Probenahmeplan	54
B.3.5	Probenahmeprotokoll	54
B.3.6	Laborprotokoll (Laborprobenbegleitprotokoll nach DIN 19747, Anhang A)	54
B.3.7	Stabilisierung und Lagerung von Proben	55
B.3.8	Laborprüfberichte	55
B.3.9	Bewertung der Messergebnisse	55
Anhang C (informativ)	Einflussfaktoren auf die Merkmalsverteilung des Probenmaterials	60
C.1	Allgemeines	60
C.2	Einflussfaktoren und Tests auf die Merkmalsverteilung des Probenmaterials vor Ort	60
C.2.1	Grundmenge bestimmende Einflüsse	60
C.2.2	Möglichkeiten der Feststellung der Merkmalsverteilung	60
Anhang D (informativ)	Prüfliste zum Untersuchungsplan	62
Anhang E (informativ)	Fallbeispiel zur Beurteilung der probenahme und -materialbedingten Streuung von Merkmalen	64
Anhang F (informativ)	Stoffgruppen, Konzentrationsangaben, Faktoren, Verhältniszahlen und toxikologische Äquivalente	66
F.1	Einheiten	66
F.2	Analytik	67
F.2.1	Quantifizierung mittels ausgewählter Indikatorkongenere	68
F.3	Polychlorierte Biphenyle (PCB)	71
F.3.1	Allgemeines zur Stoffgruppe der PCB's	71
Anhang G (informativ)	Angabe der Ergebnisse bei der PCB-Bestimmung in Abfällen	77
G.1	PCB-Bestimmung und Gesamtgehaltsermittlung	77
G.2	Berechnungsbeispiel zur Ermittlung des Ergebnisses der PCB-Gesamtgehalte	78
Anhang H (informativ)	Angabe der Ergebnisse bei der PAK-Bestimmung von Abfällen	80
H.1	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	80

Anhang I (informativ) Zusammensetzung definierter organischer Stoffgruppen	82
I.1 Phenole.....	82
I.2 Chlorbenzole	82
I.3 Chlorphenole	83
I.4 HCH (Hexachlorcyclohexan).....	83
I.5 PBDE	84
I.6 BTXE	84
I.7 LHKW	84
I.8 NSO-Heterocyclen.....	85
I.9 STV (Sprengstofftypische Verbindungen)	86
I.10 PFC (Per- und polyfluorierte Chemikalien)	86
Anhang J (informativ) Prüflisten	87
J.1 Allgemeines	87
J.2 Prüflisten	87
J.2.1 Prüfliste1: Dokumentation der Abfallprobenahme (nach DIN 19747)	87
J.2.2 Prüfliste 2: Dokumentation der Laborprobenbearbeitung (nach DIN 19747).....	88
J.2.3 Prüfliste 3: Ergänzende Angaben zur Dokumentation von Untersuchungsergebnissen	90
Anhang K (informativ) Ausgangszustandsbericht	92
K.1 Allgemeines	92
K.2 Einflussfaktoren.....	92
K.2.1 Veranlassung/Fragestellung/Untersuchungsziel	92
K.2.2 Untersuchungsplan.....	92
K.2.3 Ergebnisangabe und Prüfberichterstattung.....	93
Anhang L (informativ) Fallbeispiele.....	95
L.1 Fallbeispiel Untersuchungsergebnisse aus Abbrüchen	95
Literaturhinweise.....	97

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom NA 119-01-02-01-02 AK „PPM“ im NA 119-01-02-01 UA „Probenahme“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet

Aus der Untersuchung von Feststoffen gewonnene Ergebnisse sind von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Entscheidend für ihre Belastbarkeit ist, ob die für die einzelnen Untersuchungsziele gewonnenen Daten möglichst unverfälscht und repräsentativ die Grundgesamtheit der zu beprobenden Feststoffe abbilden. Die sich aus der jeweiligen Fragestellung ergebende Vorgehensweise zur Datenermittlung und deren Bewertung setzt breites Fachwissen voraus. Einzelne Standards, die sich nur auf einzelne Anwendungsbereiche beschränken, können dies nicht leisten. Mit diesem Dokument werden für einen breiten Fächer von Anwendungsgebieten grundsätzliche, statistisch begründete Hinweise gegeben, die einerseits zur Sicherung der Repräsentativität der Stichprobe im Verlauf des Probenahmeprozesses beitragen und andererseits eine Qualitätskontrolle dieses Prozesses ermöglichen. Ein wichtiges Anliegen ist es, Problembewusstsein zu wecken, um sowohl bei der Ergebniserstellung als auch bei seiner Interpretation statistisch begründete Unsicherheiten ausreichend zu würdigen.

Einleitung

Jedes Jahr wird in Deutschland eine Vielzahl von Untersuchungen an festen Abfällen, Boden und Materialien aus dem Altlastenbereich aus unterschiedlichen Regelungsbereichen durchgeführt. So werden allein rund 240 Mio. t mineralischer Abfälle (z. B. Bauabfälle, Bodenmaterial, Schlacken) beprobt, untersucht und beurteilt mit dem Ziel, sie umzulagern, zu verwerten oder zu beseitigen. Auch die Umsetzung der Industrieemissionsrichtlinie erfordert Feststoffuntersuchungen, die in Ausgangszustandsberichten (AZB) langfristig zu dokumentieren sind.

Die Qualität von Feststoffuntersuchungen ist von der Probenahmeplanung, der Probenahme und sämtlichen Bearbeitungsschritten des Probenmaterials abhängig. Aufgrund nicht einheitlicher qualitätssichernder Anforderungen ist die Aussagekraft des erzeugten Messergebnisses oft nicht einschätzbar und das Ergebnis somit nicht belastbar. Dadurch wird eine verlässliche Beurteilung der Messwerte für eine repräsentative Charakterisierung der beprobten Grundmenge erschwert.

Unterschiedliche Materialeigenschaften und -beschaffenheiten von der Feld- über die Labor-, Prüf- bis zur Messprobe erfordern deshalb angepasste Arbeitsschritte. Da jeder dieser Schritte mit systematischen und/oder zufälligen Fehlern behaftet ist, können chemische, physikalische oder biologische Prüfergebnisse in ihrer Aussagekraft eingeschränkt werden und zu Fehlbeurteilungen führen. Es ist deshalb sicherzustellen, dass die anzuwendenden Arbeitsschritte und Techniken über alle Prozessstufen die zu charakterisierende Grundmenge mit den bestimmenden Merkmalen möglichst unverfälscht abbilden.

Dieses Dokument schließt die bislang bestehende Lücke anhand qualitätssichernder Maßnahmen von der Probenahmeplanung/-strategie bis hin zur Messwertbeurteilung. Dies geschieht einerseits durch eine lückenlose Dokumentation der entsprechenden Arbeitsschritte und andererseits durch Maßnahmen zur Überprüfbarkeit der Merkmalerhaltung während des gesamten Prozesses von der Verjüngung der Feldprobe zur Laborprobe bis zur qualifizierten Validierung des Analysenergebnisses. Sie trägt somit zu einer größeren Aussagesicherheit für die Abbildung des Stoffinventars der Grundmenge durch den Messwert bei.

Die Anwendung dieses Dokuments ermöglicht es, Analysenergebnisse in Abhängigkeit von geforderter Aussagekraft zur Charakterisierung von Grundmengen (z. B. Schüttkörper, Flächen) für Prüfberichte und Gutachten auf Belastbarkeit und Aussagekraft zu prüfen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument stellt sach- und handlungsübergreifend Grundlagen für eine Vielzahl an Aufgabenstellungen in der Feststoffuntersuchung bereit. Hierzu gehören insbesondere Hinweise zum Erhalt der Merkmalsverteilung auf dem Weg von der Feldprobe zur Analysen-/Messprobe und zur Qualitätskontrolle der Messergebnisse im Hinblick auf ihre Repräsentativität. Die Qualität dieser Ergebnisse hängt maßgeblich von der Güte des Prüfmerkmalstransfers in die entsprechende Teilmenge der Prüfprobe und zuletzt der Analysen-/Messprobe ab. Insofern ist dieses Dokument dazu geeignet, Verluste von Prüfmerkmalsträgern auf dem Weg von der Probenahme bis zum Analysenergebnis zu erkennen und ggf. zu minimieren und die im Prüfbericht dargestellten Untersuchungsergebnisse auf Belastbarkeit und Aussagekraft in Abhängigkeit von der Aufgabenstellung zu prüfen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 19698-1, *Untersuchung von Feststoffen — Probenahme von festen und stichfesten Materialien — Teil 1: Anleitung für die segmentorientierte Entnahme von Proben aus Haufwerken*

DIN 19747:2009-07, *Untersuchung von Feststoffen — Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen*

DIN 38402-1:2011-09, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 1: Angabe von Analysenergebnissen (A 1)*

DIN EN ISO 11074, *Bodenbeschaffenheit — Wörterbuch*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005)*

DIN ISO 11266, *Bodenbeschaffenheit — Anleitung für Laboratoriumsuntersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von organischen Chemikalien im Boden unter aeroben Bedingungen*

DIN ISO 15473, *Bodenbeschaffenheit — Anleitung für Laboratoriumsuntersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von organischen Chemikalien im Boden unter anaeroben Bedingungen*

DIN ISO 18512, *Bodenbeschaffenheit — Anleitung für die Lang- und Kurzzeitlagerung von Bodenproben*

LAGA PN 98, *Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen — Grundregeln für die Entnahme von Proben aus festen und stichfesten Abfällen sowie abgelagerten Materialien*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN EN ISO 11074 und DIN 19747 und die folgenden Begriffe.

3.1

Fachkundiger

Person, die durch qualifizierte Ausbildung (z. B. einschlägiges Studium) oder langjährige praktische Erfahrung sowie durch eine erfolgreiche Prüfung ihre Kenntnis nachgewiesen hat

3.2

Gehalt

Oberbegriff für Anteil oder Konzentration eines Stoffes an einem Stoffgemisch

3.3

Grundgesamtheit

Menge aller Einheiten, die der statistischen Betrachtung zugrunde liegen

3.4

Grundmenge

konkrete zur Untersuchung anstehende Materialmenge, die räumlich und/oder zeitlich abgrenzbar ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Sie bildet die materielle Entsprechung zur Grundgesamtheit.

3.5

Gutachten

Bewertung eines Sachverhalts auf Basis relevanter Informationen wie Prüfberichten

3.6

Haufwerk

Materialaufschüttung

3.7

Konzentration

Masse des Prüfmerkmals je Masse an Feststoff

3.8

Merkmal

Kenngroße einer Einheit in der Grundmenge

3.9

Merkmalsverteilung

Anordnung von Kenngrößen in der Grundmenge

3.10

Probenahmestrategie

Konzeption eines Probenahmeplans

[QUELLE: DIN 19698-1, 3.16]

3.11

Prüfbericht

fachspezifische Zusammenstellung von Mess-/Analyseergebnissen oder Erhebungsdaten

3.12

Prüfmerkmal

biologische, chemische oder physikalische Kenngröße

3.13

Prüfparameter

Parameter, die zum Erhalt des Prüfergebnisses festgelegt werden müssen

Anmerkung 1 zum Begriff: Biologische, chemische oder physikalische Kenngrößen, die analysiert bzw. bestimmt werden.

3.14

Qualitätskontrolle

Arbeitstechniken und Maßnahmen zur Prüfung der Erfüllung der Anforderungen an die Qualität

3.15

Qualitätssicherung

Arbeitstechniken und Maßnahmen zur Erfüllung der Anforderungen an die Qualität

3.16

Repräsentativität

Ausmaß, in welchem die Zusammensetzung einer Probe die Bedingungen in der interessierenden Grundmenge wiedergibt

3.17

Rückübertragbarkeit

Projektion des Stoffgehaltes auf eine zu charakterisierende Grundmenge durch ein Analysenergebnis

Anmerkung 1 zum Begriff: Setzt repräsentative Untersuchungsergebnisse voraus.

3.18

Sachkundiger

Person, die hinreichend ausgebildet, durch Kenntnisse und Erfahrung qualifiziert und mit den notwendigen Anweisungen ausgestattet ist, um sicherzustellen, dass die geforderten Verfahrensschritte korrekt ausgeführt werden

Anmerkung 1 zum Begriff: Eine entsprechende Schulung zu Inhalten von anzuwendenden Normen und Vorgehensweisen mit Nachweis/Zertifikat ist für den Sachkundigenachweis erforderlich.

[QUELLE: DIN EN 13411-4:2011, 3.9, modifiziert — „beauftragte“ wurde gestrichen]

3.19

Schwellenwert

konkrete Angabe einer Merkmalsausprägung, die als Beurteilungshilfe für weitere Entscheidungen dient

3.20

Standort

definierter Bereich (außer Haufwerke), der Gegenstand einer Feststoffuntersuchung ist

3.21

stoffliche Zusammensetzung

chemische und materielle Zusammensetzung von Feststoffen, die die substanziellen Eigenschaften bestimmen

3.22

Untersuchungsgegenstand

durch Fragestellung vorgegebenes Objekt der Prüfung

3.23

Untersuchungsplan

Plan, der sowohl den Probenahmeplan als auch den Laborplan umfasst

Anmerkung 1 zum Begriff: Er beinhaltet umfassende Festlegungen alle Schritte und Maßgaben zur Charakterisierung der Grundmenge.

3.24

Untersuchungsstrategie

planvolle, ggf. gestufte Vorgehensweise bei der Ermittlung von Stoffgehalten zur Charakterisierung der Grundmenge

3.25

Untersuchungsziel

Kenntnis der stofflichen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Fragestellung

4 Grundlagen der Qualitätssicherung

4.1 Allgemeines

Qualitätssicherung ist ein Steuerungs- und Ausführungssystem, das geeignet ist, eine Qualitätskontrolle der auszuführenden Arbeiten sicherzustellen. Es beinhaltet Routineprüfungen, Kalibrierungen und Dokumentationen für normale Handlungsabläufe. Die Zielsetzung ist das Aufspüren, Messen und Kontrollieren von Fehlern, die jedem Teilabschnitt des Verfahrens von der Probenahmeplanung/-strategie bis zur Berichterstattung der Prüfergebnisse anhaften.

Die Qualitätssicherung erstreckt sich auf die in Bild 1 dargestellten Handlungsbereiche.

Die vorgeschlagenen QS-Maßnahmen sind im Vorfeld auf ihre Wirksamkeit zu kontrollieren. Diese Qualitätskontrollen sind Bestandteil z. B. der angewandten Analysenmethoden. Bei QS-Maßnahmen mittels Dokumentation sind die Listen auf Vollständigkeit zu prüfen.

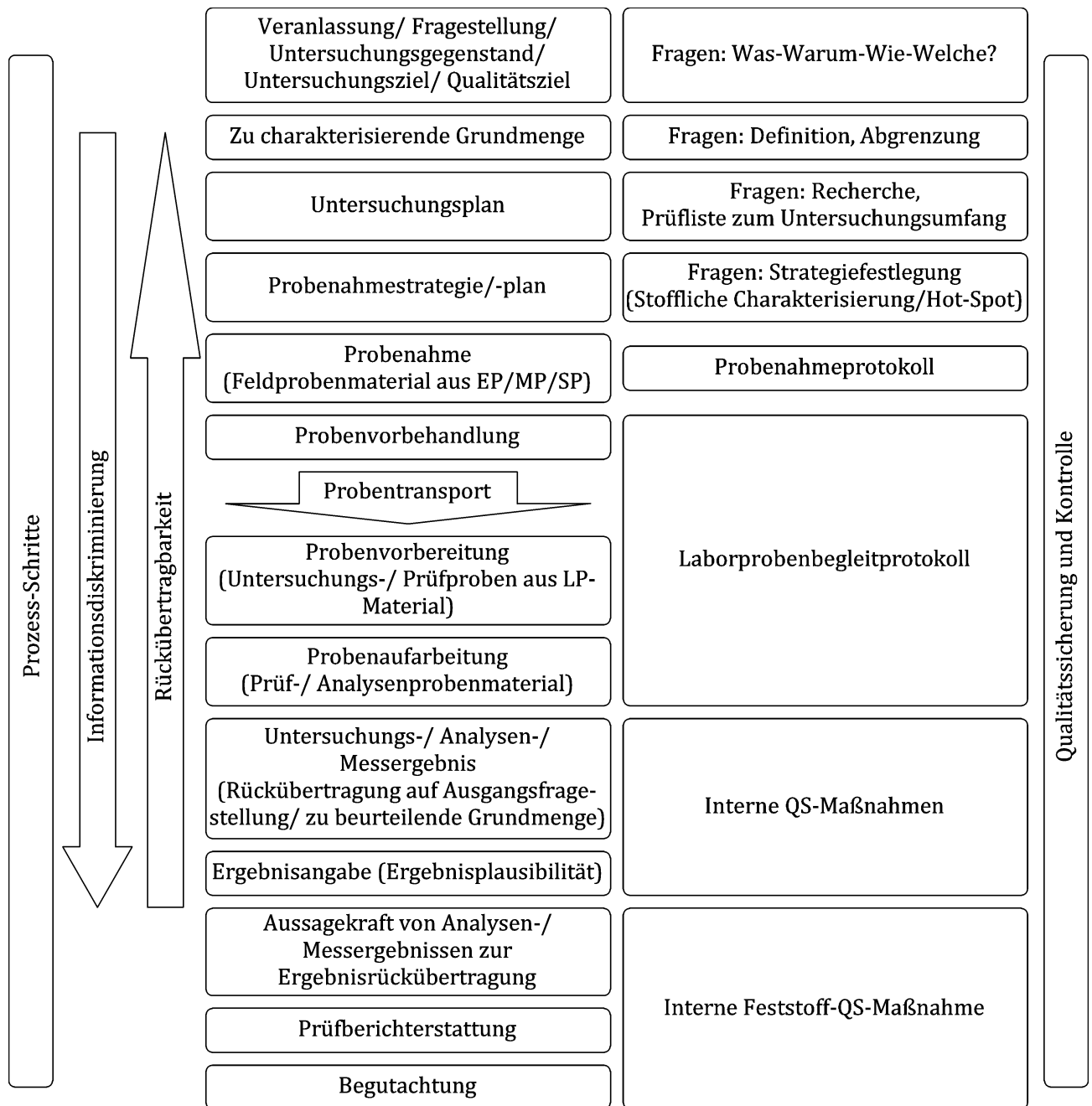


Bild 1 — Prozessorientierte Darstellung ergebnisprägender Arbeits- und QS-Schritte zwecks Rückübertragung von Ergebnissen auf die Prüfmerkmalsverteilung in einer zu charakterisierenden Grundmenge

Die Schritte der Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung gehen einher mit einer fortlaufenden Reduzierung der Materialmenge. Dies birgt die Gefahr, dass mit diesen Arbeitsschritten unerwünschte Veränderungen der Verteilung der Prüfmerkmalsträger einhergehen, was letztlich zu fehlerhaften Befunden führen und Fehlbeurteilungen der Feststoffeigenschaften nach sich ziehen kann.

Bisher war der technische Fortschritt überwiegend auf die Erhöhung der Analysenqualität beschränkt. Dort wird inzwischen eine Genauigkeit erreicht, die auf einer Reproduzierbarkeit von Werten mit Abweichungen von teilweise unter 1 % beruht. Im Gegensatz dazu sind die Bemühungen zur Reduzierung des Gesamtfehlers, von der Probenahme bis zur Erstellung der Prüfprobe, der mehrere 100 % betragen kann, vernachlässigt worden. Paradoxerweise wird als Fehler in der Regel nur der wenige Prozent betragende Analysenfehler transportiert. Anforderungen gängiger Regelwerke beziehen sich deshalb auf diese geringe Fehlerspanne.

Es gilt daher Verfahren zu benennen, die die einzelnen Prozessschritte durch spezifische Maßnahmen der Qualitätssicherung begleiten.

4.2 Ergebnisbestimmende Einflüsse und Repräsentativität

4.2.1 Erhalt der Merkmalsverteilung als Voraussetzung für Repräsentativität

Das durch die Probenahme gewonnene Feldprobenmaterial muss weitestgehend ein stoffliches Abbild der Prüfmerkmalsträger der Grundmenge sein und sich über den Weg von den Feld-, Labor-, Prüf- und Analysenproben im Analysenergebnis widerspiegeln. Diese Grundvoraussetzung ist für belastbare Charakterisierungen von Grundmengen durch das Analysenergebnis zwingend erforderlich.

Insbesondere die Schritte der mechanischen Probenvorbehandlung im Gelände und die der Vorbereitungsschritte im Labor führen bei unsachgemäßer Vorgehensweise zur Verfälschung der Merkmalsverteilung.

Im Regelfall kommt man einer repräsentativen Untersuchung stets nur nahe, da der „Grad der Repräsentativität“ von 1 (100 %) nur den absoluten Idealfall widerspiegelt. Eine Untersuchung ermöglicht daher nur eine Annäherung an die reale Prüfmerkmalszusammensetzung. Aufgrund dessen ist richtigerweise von einer Materialcharakterisierung der Grundmenge durch Stichproben (z. B. Einzelproben) auszugehen, die in der Regel eine konventionelle Beschreibung des Stoffinventars (z. B. für Entsorgungswege) darstellt.

Verluste von Prüfmerkmalen führen zwangsläufig zur Verringerung der Aussagekraft des Ergebnisses, so dass der Grad der Repräsentativität unter „1“ sinken wird, was besonders bei komplex zusammengesetzten Feststoffen (Abfällen, Materialien von Altstandorten) in ihrer kombinatorischen Parameter-, Konzentrations- und Materialvielfalt hingenommen werden muss.

4.2.2 Repräsentativität bei Feststoffuntersuchungen

Die Repräsentativität eines Messwertes setzt eine Anzahl an Prüfmerkmalsträgern in der analysierten Probe voraus, die dem Anteil in der Grundgesamtheit angenähert ist, damit der Erhalt ihrer relativen Merkmalsverteilung sichergestellt bleibt.

Abfälle, Boden- und Altlastenmaterialien (Feststoffe) sind häufig durch partikelgetragene stoffliche Inhomogenitäten gekennzeichnet. Durch Entnahme großer Probenmengen mit anschließender vollständiger Zerkleinerung wird eine Verbesserung der stofflichen Homogenität erreicht, was eine notwendige Voraussetzung bei der Materialverjüngung ohne Verlust von Merkmalsträgern darstellt. Ein weiteres probates Mittel ist die Erhöhung der Anzahl der Einzelproben und die Erhöhung der Probenmasse.

Bild 2 zeigt eine mögliche Schadstoffverteilung in einer zu charakterisierenden Grundmenge mit einem individuellen Verteilungsmuster der Prüfmerkmale (z. B. Schadstoffe). Zum Erhalt einer repräsentativen Merkmalsverteilung bei gleichzeitiger Materialreduzierung, d. h. auf dem Weg von der Feld- bis zur Prüfprobe, ist das Abbild der Stoffverteilung zu bewahren. Voraussetzung hierfür ist eine ausreichend große Materialmenge, die einen hohen Homogenisierungsgrad für die notwendigen Verjüngungsschritte zulässt. Idealiert stellt die Merkmalsverteilung in der Prüfprobe den größten gemeinsamen Teiler mit der Grundmenge dar, d. h. sie entspricht in ihrer reduzierten Form qualitativ und quantitativ der Ausgangsverteilung.

Grundmenge						Feldprobe		
Merkmalsträger	Merkmalsträger	Merkmalsträger	Merkmalsträger	Merkmalsträger	Merkmalsträger	Merkmalsträger	Merkmalsträger	Merkmalsträger
Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
Cd	Cd	Pb	Pb	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb
Pb	Cd	PAK	PAK	Cd	Pb	Pb	Cd	PAK
Pb	Pb	PAK	PAK	Pb	Pb	Pb	Pb	PAK
Pb	Pb	PAK	PAK	Pb	Pb	Pb	Pb	PAK
PAK	PAK	MKW	MKW	PAK	PAK	PAK	PAK	MKW
PAK	MKW	MKW	MKW	MKW	PAK	PAK	MKW	MKW
MKW	MKW	MKW	MKW	MKW	MKW	MKW	MKW	MKW

Bild 2a — Erforderlicher Merkmalstransfer partikelgetragener Schadstoffe (Prüfmerkmale) von der Grundmenge zur Abbildung der Prüfmerkmale der Grundmenge im Feldprobenmaterial

Feldprobe			Feldprobe (homogenisiert)			Laborprobe	
Merkmals-träger	Merkmals-träger	Merkmals-träger	Merkmals-träger	Merkmals-träger	Merkmals-träger	Merkmals-träger	Merkmals-träger
Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
Cd	Cd	Pb	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
Pb	Cd	PAK	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
Pb	Pb	PAK	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
Pb	Pb	PAK	PAK	PAK	PAK	PAK	PAK
PAK	PAK	MKW	PAK	PAK	PAK	PAK	PAK
PAK	MKW	MKW	MKW	MKW	MKW	MKW	MKW
MKW	MKW	MKW	MKW	MKW	MKW	MKW	MKW

Bild 2b — Erforderlicher Informationstransfer partikelgetragener Schadstoffe (Merkmale) von der Feldprobe zur Abbildung der Prüfmerkmale der Feldprobe im Laborprobenmaterial

Laborprobe (homogenisiert)		Prüfprobe
Merkmals-träger	Merkmals-träger	Merkmals-träger
Cd	Cd	Cd
Cd	Cd	Cd
Pb	Pb	Pb
Pb	Pb	Pb
PAK	PAK	PAK
PAK	PAK	PAK
MKW	MKW	MKW
MKW	MKW	MKW

Bild 2c — Notwendiger Informationstransfer partikelgetragener Schadstoffe (Merkmale) von der homogenisierten Laborprobe zur Abbildung der Prüfmerkmale im aufgearbeiteten und aliquotierten Prüfprobenmaterial

4.2.3 Prozessbedingte Fehlerquellen auf dem Weg von der Prüf- zur Analysen-/Messprobe

Geringe Mengen von Prüfmerkmalen in Proben führen zu großen Variationskoeffizienten ($CV = s/\bar{x}$). So bedeutet z. B. ein CV von 0,5 (50 %) bei 1-facher Standardabweichung eine Abweichung von ± 50 % und somit eine Spannweite von 100 %. Derartige Ergebnisse belegen die Problematik entsprechender Stoffcharakterisierungen und somit die Beurteilung von Grundmengen.

Diese Problematik wird am folgenden Beispiel erläutert: Die Menge einer Prüfprobe beträgt 400 g, aus der in Abhängigkeit der durchzuführenden Untersuchungen folgende Teilproben generiert werden sollen: 100 g für die Untersuchung auf mobilisierbare Stoffanteile (Eluate), 20 g zur Bestimmung der organischen Gesamtgehalte nach Extraktion, 3 g zur Ermittlung der königswasserlöslichen Anteile und 0,1 g (100 mg) zur Bestimmung des Feststoff-TOC.

Bild 3 zeigt beispielhaft den Zusammenhang zwischen dem Variationskoeffizienten und der Probenmasse in der Prüfprobe in Gramm. Für 3 g Probenmasse in einer Prüfprobe ergibt sich ein Variationskoeffizient von 0,35, d. h. bei 1-facher Standardabweichung ein Wert mit einer Spannweite von 70 %. Beträgt eine Teilprobe z. B. 100 g in der Prüfprobe, dann ist idealerweise ein Variationskoeffizient von 0,1, d. h. bei 2-facher Standardabweichung eine Abweichung von 20 % zu erwarten. Hieraus wird ersichtlich, dass insbesondere für kleine Probenmassen große Prüfprobenmassen für belastbare Ergebnisse stets unerlässlich sind. Bereits bei einer Realprobenmasse von 100 mg liegt die Unsicherheit bei einem Wert größer 1 (100 %), d. h. bei zweifacher Standardabweichung weit über ± 100 % (Spannweite größer 200 %).

Bild 3 zeigt beispielhaft den Zusammenhang zwischen dem Variationskoeffizienten (CV) und der aus einer Prüfprobenmasse von 400 g entnommenen Analysenprobenmasse von z. B.:

- 0,1 g für die Bestimmung des Feststoff-TOC;
- 3 g zur Bestimmung der königswasserlöslichen Anteile sowie
- 20 g für die Bestimmung der org. Gesamtgehalte (MKW) und
- 100 g zur Ermittlung der mobilisierbaren Stoffanteile (Eluate).

Dem liegt die Annahme zu Grunde, dass folgende Faktoren für die Streuung (CV) verantwortlich sind:

- Inhomogenität der Verteilung des Prüfmerkmals in der Analysen-/Messprobe,
- Masse der Einwaage (methodenspezifisch)

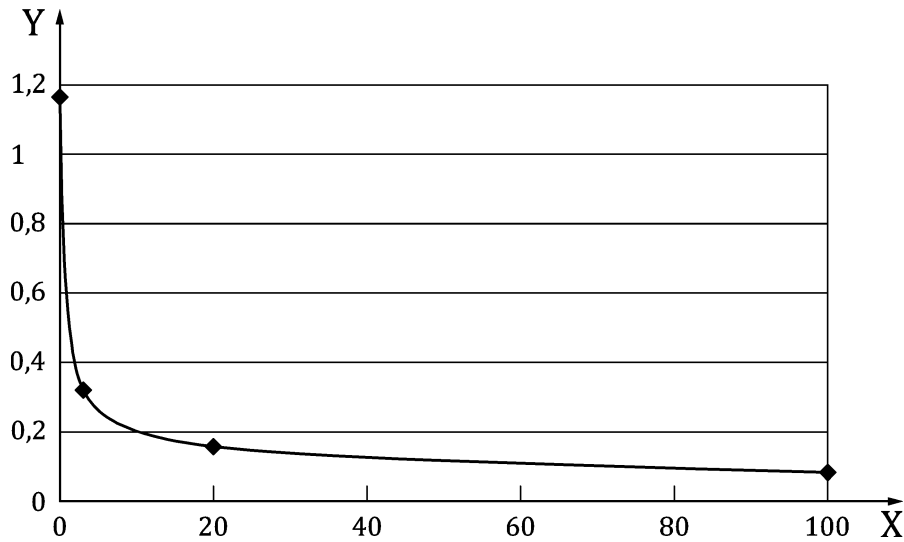
ANMERKUNG 1 Belastbare Ergebnisse sind an einen „robusten“ Bereich einer Einwaage als Mess- oder Analysenprobe gebunden. Wird diese „kritische Einwaage“ unterschritten, geht wegen mangelnder Homogenität ein Verlust an Aussagekraft zur Beurteilung eines Szenarios einher.

ANMERKUNG 2 Der Zustand einer idealen homogenen Merkmalsverteilung ist in der Praxis nicht erreichbar. Eine Erhöhung der Einwaage wäre hilfreich, ist aber aufgrund der anzuwendenden Methoden und Techniken vielfach nicht möglich. Um dieses zu kompensieren ist das Arbeiten mit einer höheren Anzahl an Parallelproben ggf. angezeigt.

Da Reproduzierbarkeiten durch parameter-, verfahrens- und matrixabhängige Einwaagen im Grundsatz bestimmt werden, ist erfahrungsgemäß z. B. beim Feststoff-TOC mit einem CV von größer 1 (± 100 %) zu rechnen. Bei der Einwaage zur Ermittlung der königswasserlöslichen Anteile ist mit einem CV von ca. 0,32 % (± 32 %) zu rechnen und für die typische Masse zur Bestimmung der org. Gesamtgehalte hingegen mit einem CV von 0,18 % (± 18 %). Die für Eluate gängige Probenmasse von 100 g ist in diesem Beispiel mit einem CV von 0,12 % (± 12 %) behaftet.

Aus Bild 3 wird erkennbar, dass bei den zugrundeliegenden Prüfmerkmalen mit ihren spezifischen Randbedingungen bei kleinen Messproben ein Grenzbereich erreicht wird, der keine verlässliche Bewertung

von Messergebnissen mehr zulässt. Die Ursachen hierfür sind in der mangelnden Homogenität der Analysen-/Messprobe in Verbindung mit der angewendeten Analysenmethode (Norm) begründet.



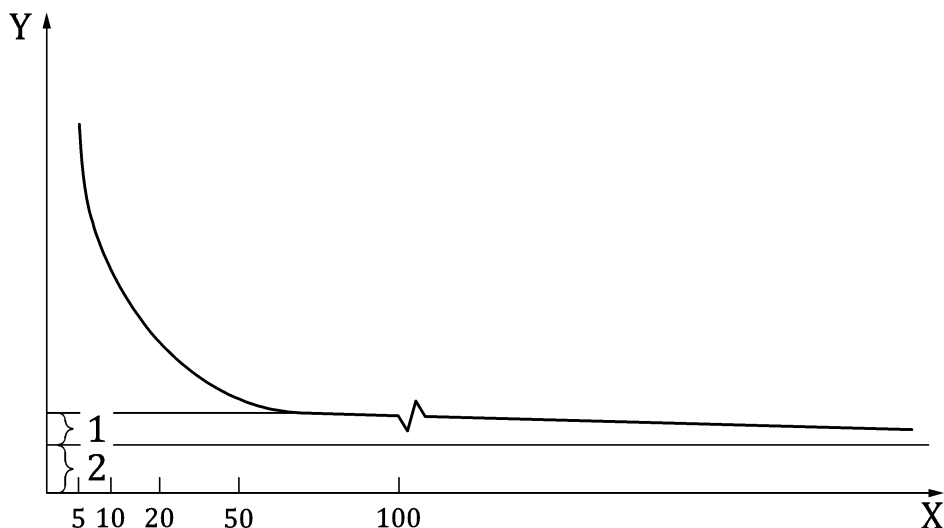
Legende

Y: Variationskoeffizient

X: Analysen- oder Untersuchungsprobenmasse [g]

Bild 3 — Einfluss der Aliquotierung auf die Streubreite in Abhängigkeit von der erforderlichen Analysen- oder Untersuchungsprobenmasse

Dieses zeigt die Problematik, dass die Ansprüche aus der Gesetz- und Verordnungsgebung sowie den normativen Vorgaben mit den realen fachtechnischen Grundlagen nicht immer im Einklang stehen. Weiterhin wird deutlich, dass sich dem Ziel, Szenarien „repräsentativ“ anhand von richtigen Analysenergebnissen zu beurteilen nur mit entsprechend großem Aufwand genähert werden kann.



Legende

- Y: Relative Standardabweichung [%]
X: Untersuchungsprobenmasse [g]
1: Analytische Streubreite
2: Fundamentalvariabilität

Bild 4 — Einwaageabhängige und prüfmerkmalsbedingte Streuungen bei Elutionsversuchen

Bild 4 zeigt die Bedeutung der Einwaage (Untersuchungsprobenmasse) für die Reproduzierbarkeit am Beispiel von Elutionsversuchen. Die Streuungen $[s_{rel}]$, ausgedrückt als relative Standardabweichung, setzen sich hierbei einerseits aus prüfmerkmalsbedingten Inhomogenitäten und andererseits aus analytisch-chemischen Streuungen zusammen, die methodenspezifisch sind. Überdies trägt noch eine mangelnde Verfahrensoptimierung zur Gesamtstreuung bei, die der mangelnden Matrixunabhängigkeit einer Methode geschuldet ist. Streuungen hängen überdies von der sog. Mindestanzahl der Merkmalsträger ab. Prüfmerkmale sind bei Feststoffuntersuchungen an Prüfmerkmalsträgern (Feststoffpartikel) gebunden. Diese Prüfmerkmalsträger oder Merkmalsträger sind in Abhängigkeit von der vorliegenden Anzahl N der Prüfmerkmalsträgeranzahl ursächlich für Streuungen verantwortlich. D. h., dass bei mit sinkender Anzahl die Streuungen zunehmen, was sich in einer hohen rel. Standardabweichung ausdrückt.

Die Aussagekraft/-sicherheit von Ergebnissen hängt primär vom Erhalt der Prüfmerkmalsverteilung und ihrer Anzahl ab.

Jede Matrix ist durch ihre spezifische Kombination an verschiedenen Prüfmerkmalen charakterisiert und unterliegt einer breiten qualitativen und quantitativen Variation. Somit sind z. B. Haupt-, Nebenbestandteile sowie Begleitstoffe unterscheidbar, die z. B. durch ihre Gewichtsanteile differenziert werden können.

Bild 5 zeigt eine weitere Einflussgröße auf Streuungen. Hierbei besteht ein Unterschied, ob ein Prüfmerkmal an Haupt-, Neben- oder Begleitkomponenten gebunden ist. Ihr Einfluss auf streuende Ergebnisse nimmt in dieser Reihenfolge zum Teil erheblich zu.

Das Problem des Merkmalstransfers über den Aufarbeitungsschritt von der Prüf- zur Analysen-/Messprobe zeigen die an realen Abfällen ermittelten Kenndaten des nachfolgenden Beispiels (Bild 5):

Laut Definition bildet der Hauptbestandteil $> 50 \%$ der Gesamtprobenmasse; die Nebenbestandteile bei deutlich über 1% ; die Begleitstoffe stellen $< 1 \text{ Gew } \%$ der Gesamtmasse dar.

Haupt-, Neben- und Begleitstoffe variieren in der Zusammensetzung von $\pm 16 \%$ über $\pm 33 \%$ bis hin zu $\pm 195 \%$. Dieses führt bei der Materialreduktion von ausgehend 400 g Prüfprobenmasse auf 100 g

Untersuchungsprobenmasse zu einer Erhöhung der Streubreite auf $\pm 17\%$ bei Hauptbestandteilen, $\pm 59\%$ bei Nebenbestandteilen und $\pm 290\%$ bei Begleitstoffen.

Bei der Reduzierung des Prüfprobenmaterials von 400 g auf eine Analysenprobenmasse von 3 g steigt die Streubreite der Ergebnisse bei Hauptbestandteilen auf lediglich $\pm 18\%$, bei Nebenbestandteilen hingegen auf $\pm 155\%$.

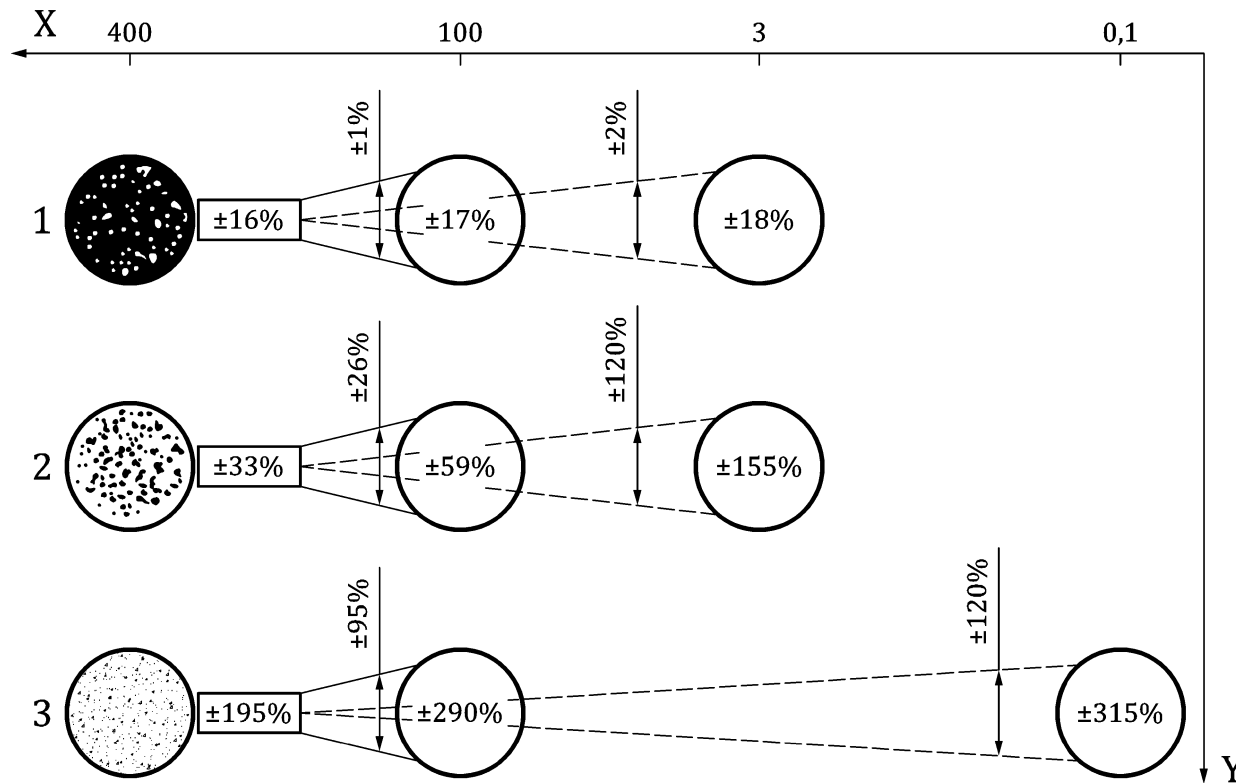
Dieses Beispiel verdeutlicht bereits die Problematik der Aussagesicherheit in Abhängigkeit der Bindung der Prüfmerkmale an Haupt- bzw. Nebenbestandteile. Bei Einwaagen von Messprobenmaterial im Bereich von 100 mg ist insgesamt von einer Spanne von 630 % Abweichung in Bezug auf die Prüfprobe von 400 g auszugehen.

Von Bedeutung ist auch, in welcher Konzentration das Prüfmerkmal in den Prüfmerkmalsträgern gegenüber der Grundmenge der Ausgangsprüfprobe enthalten ist.

Erschwerend kommt hinzu, dass umweltrelevante Parameter nicht singulär, sondern im Ensemble zu beurteilen sind (Bild 6). Ihre unterschiedliche Präsenz im Probenmaterial führt jedoch dazu, dass es zu speziesspezifischen Merkmalsdiskriminierungen kommt, was wiederum die Beurteilung eines Prüfmerkmalsensambel wesentlich erschwert.

Der in Bild 4 dargestellte Verlauf einwaageabhängiger Reproduzierbarkeiten von Elutionsversuchen zeigt, dass die bereits in Bild 3 aufgezeigte „allgemeine“ Streuung von massenabhängiger Varianz sich auch bei Elutionsversuchen bei konstantem Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis ($s/l = \text{const.}$) wiederfindet. Neben dieser „allgemeinen Grundstreuung“ wirkt sich auch die Analysenstreuung und evtl. vorhandene methodenbedingte Streuung - hervorgerufen durch Querempfindlichkeiten von Matrixbestandteilen - auf die Gesamt-reproduzierbarkeit aus.

Auch hier darf eine kritische Probenmasse von z. B. 50 g nicht unterschritten werden, um nicht in den Bereich einer kritischen Schwankungsbreite zu gelangen, die mit einer überkritischen Einwaage bzw. kleinen Untersuchungsprobenmasse einhergeht.



Legende

- Y: Betrag der relativen Standardabweichung [%]
- X: Betrag der Analysenprobenmasse [g]
- 1: Hauptbestandteil
- 2: Nebenbestandteil
- 3: Spurenbestandteil

Bild 5 — Schematische Entwicklung von Unsicherheiten von Prüfmerkmalen in Abhängigkeit von der Komponentenzusammensetzung ausgehend von 400 g Laborprobenmasse

4.2.4 Stoffliche Homogenität von Feststoffprobenmaterialien

Verbesserung der stofflichen Homogenität bedeutet:

- sortenreine Matrixbearbeitung über alle Bearbeitungsschritte (materialspezifisch);
- Zerkleinerung bei Mehrkomponentensystemen durch Reduzierung der Stückigkeiten (Vergrößerung der Probenmenge);
- Separierung durch Klassierung (z. B. Kornklassenstückgrößen).

Weitere Informationen zur Merkmalsverteilung im Probenmaterial siehe Anhang C und für ein Fallbeispiel siehe Anhang L.

4.3 Qualität mechanischer Vorbereitungsschritte

4.3.1 Bedeutung der mechanischen Probenvorbereitung für die Ergebnisqualität

Umfangreiche experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die fehlerträchtigsten Schritte der Feststoffprobenuntersuchung die der Probenvorbehandlung und -vorbereitung sind. Hier besteht ein erhebliches Risiko der Prüfmerkmalsdiskriminierung durch eine unsachgemäße Anwendung von Materialreduktions- und Teilungstechniken.

4.3.2 Qualität der Materialreduktion

Die Qualität mechanischer Probenteilungen hängt maßgeblich von der Anzahl und Größe der Teilungsschritte ab. Als Beispiel ist die Teilprobenbildung mittels Rotationsteiler (ROT) und Riffelteiler (RT) genannt. Tabelle 1 zeigt die absolute und relative Materialreduzierung beider Teilungstechniken. Ausgehend von z. B. 2 000 g Laborprobenmaterial wird somit nach erstmaliger Probenteilung das Material auf 50 % (1 000 g) bzw. 12,5 % (250 g) Prüfprobenmasse des Ausgangsmaterials in Abhängigkeit der Teilungstechnik reduziert. Dieses Material ist i. d. R. erneut für weitere Analysen auf andere Parameter zu aliquotieren. Bereits nach dem dritten Teilungsschritt liegen pro Aliquot 3,91 g (0,195 %) bei der Rotationsteilung und 250 g (12,5 %) beim Riffelteiler vor. Untersuchungen zeigen, dass in komplex zusammengesetzten Matrices dieses zu Verlusten von bis zu 45 % von einzelnen Prüfmerkmalsträgern führen kann.

Tabelle 1 — Absolute und relative Materialreduzierung

Teilungsschritt Nr.	RT G	%	ROT g	%
0	2 000	—	2 000	—
1	1 000	50	250	25
2	500	25	31,25	12,5
3	250	12,5	3,906	0,2

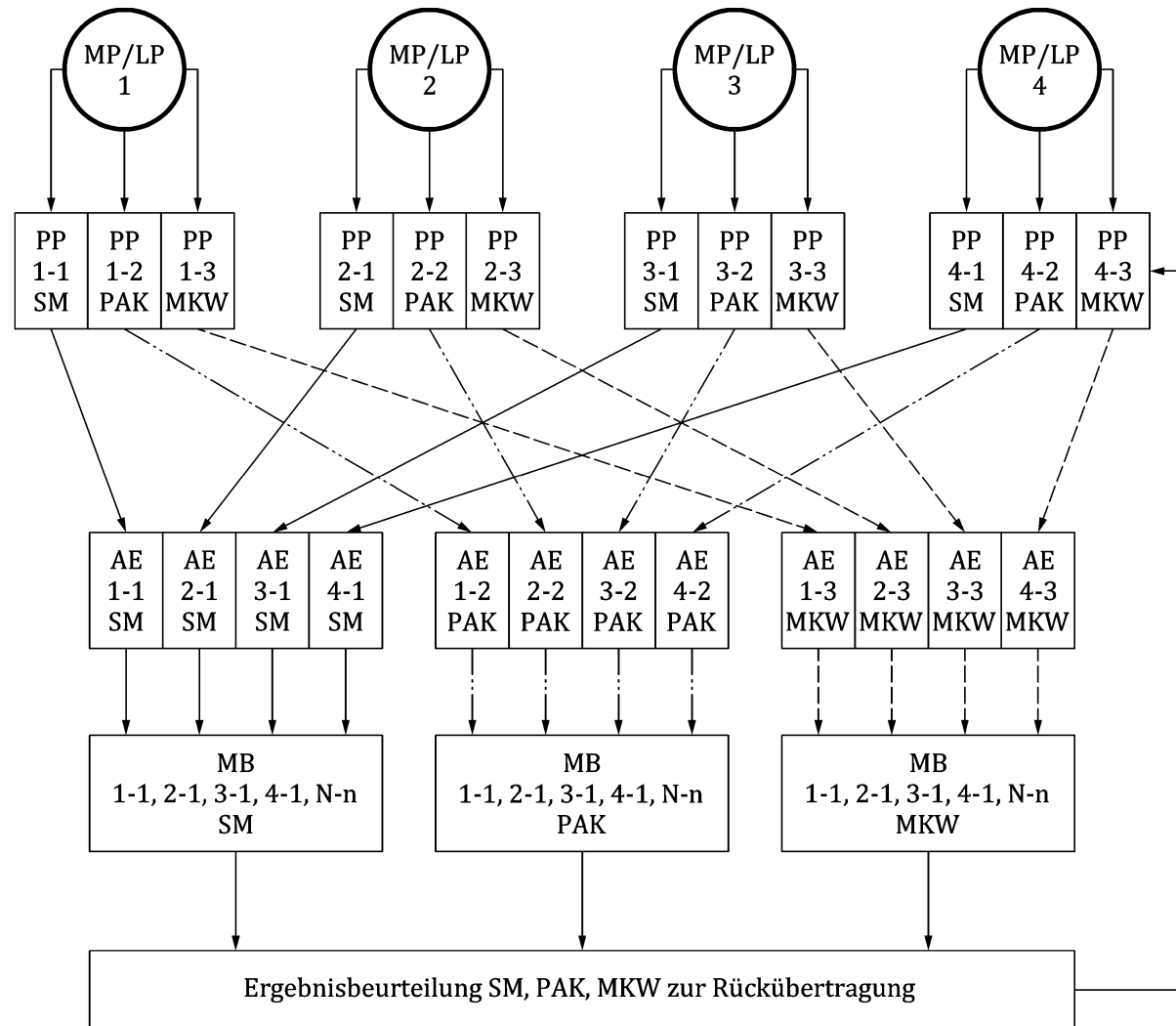


Bild 6 — Von der Labor- über die Prüfprobe zu Analysenergebnissen als Basis der Beurteilung von Prüfmerkmalen

Bild 6 verdeutlicht den Weg der Prüfmerkmale von der beprobten Grundmenge über das herzustellende Abbild ihrer Verteilung in Einzel-(EP) und Misch-(MP)/bzw. Laborproben (LP) und den hieraus zu generierenden Prüfproben (PP). In den PP sollte das Verhältnis der Prüfparameter zueinander möglichst ungestört erhalten bleiben, da die Analysenergebnisse der Komponenten untereinander stimmig zur Beurteilung vorliegen müssen. Eine solide Beurteilung des gesamten zu analysierenden Prüfparameterpaketes ist ansonsten nicht möglich, da die Prüfparameter in der zu beurteilenden Grundmenge in einem bestimmten Verhältnis zueinander gestanden haben.

4.4 Transport, Lagerung und Rückstellung

Im Stadium der Probenvorbereitung ist die Rückstellung von Probenmaterialien am sinnvollsten, da durch Probenvorbehandlung und -vorbereitung ein hoher Homogenisierungsgrad erreicht wurde. In Abhängigkeit von der Fragestellung ist eine Rückstellung auch zu einem früheren Zeitpunkt möglich.

Eine besondere Bedeutung kommt der Probenlagerung zu, da i. d. R. davon auszugehen ist, dass das Prüfprobenmaterial nicht ohne Zwischenlagerung analysiert wird.

Von entscheidender Bedeutung sind die Probenlagerungsbedingungen für **Rückstellproben**, da neben der Lagerungsdauer die Art des Materials (getrocknet/ungetrocknet) und die interessierenden Parameter sowie die zu verwendenden Gefäßmaterialien zu berücksichtigen sind.

Im Hinblick auf mikrobiologische Prüfverfahren sind Einschränkungen der Lagerungsbedingungen frühzeitig bei der Durchführungsplanung zu berücksichtigen. Die Lagerungsbedingungen sind so zu gestalten, dass Materialveränderungen so gering wie möglich gehalten werden, um eine Verfälschung ökotoxikologischer und anderer Parameter zu vermeiden. Die Tabellen 2 und 3 enthalten Übersichten zu Lagerungsbedingungen ausgewählter Untersuchungsparameter.

ANMERKUNG Bei mikrobiell aktiven Materialien müssen darüber hinaus besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden, da verwendete Behälter durch Gasentstehung unter Überdruck geraten und Explosionen zur Folge haben können.

Tabelle 2 — Lagerungsbedingungen für Bodenmaterial nach DIN ISO 18512

Prüfziel	Norm	getrocknet T = 20 °C			getrocknet T = 4 °C			feucht T = 4 °C			feucht T = -20 °C			feucht T = -80 °C		
		W ^a	M ^a	J ^a	W	M	J	W	M	J	W	M	J	W	M	J
Schwermetalle (Gesamtgehalt)				30	~ ^b	~	~		6				10			30
Hg (Verbindungen, flüchtig)								1	~	~	~	~	~	~	~	~
Schwermetalle (mobiler Gehalt)				1			3		1		~	~	~	~	~	~
Anionen (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻)				3												
Nährstoffe (gesamt)																
P, K, Ca, Mg				30			30		~				10			30
—N				3			3		1				10			30
Nährstoffe (verfügbar)																
P, K, Ca, Mg				30									10			30
—N _{min}				3		1		1					1			10
Humus, C _{org}				3			3		1				3			10

Prüfziel	Norm	getrocknet T = 20 °C			getrocknet T = 4 °C			feucht T = 4 °C			feucht T = -20 °C			feucht T = -80 °C		
		W ^a	M ^a	J ^a	W	M	J	W	M	J	W	M	J	W	M	J
DOM				1			3		1				3			10
org. Schadstoffe																
PCDD/F			3 bis 6			3 bis 6				1			10			10
PCB		— ^c	—	—	—	—	—		1			6		~	~	~
Bioabbau (aerob)	DIN ISO 11266	—	—	—	—	—	—		3		~	~	~	~	~	~
Bioabbau (anaerob)	DIN ISO 15473	—	—	—	—	—	—		3		~	~	~	~	~	~
Pflanzentest		~	~	~	~	~	~		3				1	~	~	~
^a W/M/J: Woche/Monat/Jahr ^b ~: ohne Erfahrung ^c —: keine geeignete Lagermöglichkeit																

Tabelle 3 — Lagerungsbedingungen und -zeiträume für getrocknete Feststoffprobenmaterialien mit organischen und anorganischen Verbindungen nach DIN ISO 18512

Messgrösse	Gefäßmaterial	höchster Zeitraum vor Analytik Wochen	1 Woche Temperatur °C	6 Monate Temperatur °C	5 Jahre Temperatur °C	> 5 Jahre Temperatur °C
KW's ^a	Braunglas	2	4	4	-18	-18
Lipophile KW's ^b	Braunglas	2	4	4	-18	-18
PAH	Braunglas	2	4	4	-18	-18
PCB	Braunglas	2	4	4	-18	-18
PCDD/F	Braunglas	2	4	4	20	20
PBDE	Braunglas	2	4	4	20	20
Phenol und Derivate	Braunglas	2	4	4	-18	-18
LHKW ^c	Glas	2	4	—	—	—
BTEX ^c	Glas	2	4	—	—	—
SM ^d	PE ^e /Glas	> 2	20	20	20	20
^a aliphatische KW (C ₁₀ bis C ₄₀) ^b KW > C ₄₀ (z. B. Schmierfette) ^c Probenahme und Konservierung ausschliesslich nach „HLUG-Methode“ (siehe DIN 19747:2009-07, 4.1.1) ^d SM: Schwermetalle: Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Hg und As ^e PE: Polyethylen						

5 Qualitätssicherung

5.1 Allgemeines

5.1.1 Prozessstruktur

Von grundlegender Bedeutung für jede Feststoffuntersuchung (siehe Bild 1) ist, neben der Probenahme, die Qualität der Bearbeitung des Probenmaterials. Dabei erfordern unterschiedliche Materialeigenschaften und -beschaffenheiten spezifische, dem **Untersuchungsziel** angepasste, **Probenvorbehandlungs- und -vorbereitungsschritte**. Eine fehlerhafte Ausführung dieser Arbeitsschritte kann chemische, physikalische oder biologische Prüfverfahren in ihrer Aussagekraft entscheidend einschränken und zu Fehlbeurteilungen führen. Da jeder Arbeitsschritt mit systematischen und/oder zufälligen Fehlern behaftet ist, muss sichergestellt werden, dass die anzuwendenden Arbeitsschritte und Techniken die zu bestimmenden Prüfmerkmale nicht verfälschen, so dass die zu **charakterisierende Grundmenge**, repräsentiert durch die **Feldprobe**, genau abgebildet wird. Die mit der **Materialcharakterisierung** verbundenen Ansprüche an die Merkmalsbeschreibung, wie z. B. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit, erfordern parameter- und materialspezifische Arbeitsschritte, die auf die verschiedenen Untersuchungsverfahren und **Prüfziele** abgestimmt sind. Daher erfordern insbesondere Feststoffuntersuchungen generell eine umfassende **Prüf-/Messplanung**, die alle Wechselwirkungen der verschiedenen Verfahrensschritte berücksichtigt.

Nur wenn die o. g. Voraussetzungen berücksichtigt, und mögliche Abweichungen dokumentiert wurden, ist eine qualifizierte Beurteilung hinsichtlich der Validität und Aussagekraft der Messergebnisse möglich, um zu einem späteren Zeitpunkt für Entscheidungen in den jeweiligen Rechtsbereichen herangezogen zu werden.

Sollen biologische Prüfverfahren (siehe Anhang A) zur Bewertung im Sinne einer grundsätzlichen Eigenschaftscharakterisierung oder einer standortspezifischen Situation eingesetzt werden, so ist grundsätzlich zu berücksichtigen, dass die individuelle Empfindlichkeit von Tier- und Pflanzengemeinschaften von Art zu Art signifikant verschieden sein kann. Idealerweise sollte daher zur ökotoxikologischen Charakterisierung eine Batterie von Tests, bestehend aus mehreren Arten unterschiedlicher taxonomischer Gruppen und/oder Trophiestufen eingesetzt werden. Unabhängig von diesen wissenschaftlich ökologischen Überlegungen beeinflussen auch regulatorische Vorgaben (z. B. Schutzziele) die Auswahl der Testsysteme.

Die Zusammenführung gemessener Gehalte von Verunreinigungen in Böden (Bodensubstraten) mit Wirkungsdaten aus standortspezifischen biologischen Prüfungen (z. B. Einzelspezies Toxizitätstests, mikrobiologische Funktionstests) liefert eine umfassende und genaue Schätzung standortspezifischer Risiken eines belasteten Bodens gegenüber bodenlebenden Organismen, weil die inherente Toxizität der Bodenverunreinigungen unter den spezifischen, die Bioverfügbarkeit bestimmenden Standortbedingungen an relevanten Indikatororganismen dargestellt wird. Biologische Prüfungen integrieren die Wirkungen aller toxischen Kontaminanten, auch solcher, die nicht analytisch bestimmt wurden.

5.1.2 Personal

Die einzelnen Schritte der Feststoffuntersuchung (siehe Bild 1) erfordern unterschiedliche Qualifikationen: Berufsausbildung und/oder Weiter- und Fortbildungen, Fähigkeiten und Erfahrungen. Hierbei lassen sich im Wesentlichen drei Bereiche unterscheiden:

Die ersten drei Schritte:

- Veranlassung/Fragestellung/Untersuchungsziel,
- Untersuchungsplan und
- Probenahmestrategie/-plan

erfordern fachkundiges Personal mit Hintergrundwissen über die Bedeutung der Auswirkungen der Planung auf die Ergebnisse der Analytik.

Die folgenden Schritte:

- Probenahme,
- Probenvorbehandlung und
- Probentransport

müssen von sachkundigem Personal vorgenommen werden.

Für die Schritte der Laboruntersuchung:

- Probenvorbereitung,
- Probenaufarbeitung,
- Untersuchung/Analyse und
- Ergebnisangabe

sind die Anforderungen an die Kompetenz des Personals nach DIN EN ISO/IEC 17025, 5.2 festgelegt.

Die abschließenden Schritte:

- Auswertung/Datenbeurteilung (Ergebnisplausibilität),
- Begutachtung/Bewertung und
- Berichterstattung

erfordern erfahrenes, fachkundiges Personal mit umfassendem Wissen über den Gesamtprozess der zuvor dargestellten Feststoffuntersuchung, um nicht nur die Aussagekraft des Ergebnisses beurteilen zu können, sondern dieses im Kontext mit dem zu beurteilenden Szenario zu bewerten.

5.2 Veranlassung/Fragestellung/Untersuchungsgegenstand/Untersuchungsziel/ Qualitätsziel

Zu Beginn einer qualitätsgesicherten Untersuchung sind immer konkrete Fragestellungen zu formulieren. Hierfür ist es unerlässlich, bestehende Informationen in die Vorbereitungen einfließen zu lassen. Solche Informationen können allgemeine Stoffinformationen, vorliegende Messergebnisse oder Standortinformationen sein. Im Falle einer Entsorgung sind auch die in Frage kommenden Entsorgungswege zu berücksichtigen.

Folgende Maßgaben sind zu beachten:

- Welche Fragen sollen beantwortet werden?
- Die zu beantwortenden Fragen müssen klar formuliert sein;
- Welche Daten/Prüfmerkmale/Sachdaten/Informationen sind geeignet/werden benötigt um diese Fragen zu beantworten?
- Hintergrundinformationen (aktuelle und frühere Nutzungen, z. B. Abfallhistorie);

- die benötigten Datenanforderungen müssen definiert sein;
- es ist vorher zu klären, ob und wie die mit den Prüf-/Messverfahren erzeugten Daten zur Beantwortung der Fragen beitragen;
- der Bewertungshintergrund, in dem die Daten Verwendung finden, muss bekannt sein;
- im Vorfeld sollte die Möglichkeit schrittweiser Prüfungen in Betracht gezogen;
- das erforderliche Qualitätsniveau der Analysen oder Tests muss festgelegt werden;
- Entwicklung einer Entscheidungsregel; Entscheidungsgrundlagen aus Sicht des Entscheidungsträgers tolerierte Unsicherheit (Belastbarkeit der Ergebnisse);
- Regeln für Abweichungen vom Probenplan und deren Dokumentation;
- zu erwartende Schwierigkeiten bei der Probenahme;
- Aussagekraft des Untersuchungsergebnisses (Grad der Repräsentativität, Qualitätsstufe).

Wenn die Fragestellung formuliert ist, werden mit den Qualitätszielen alle Bedingungen wie Beprobungsort, Anzahl der Proben, Größe der Proben und das Ausmaß der Analysen bzw. biologischen Tests sowie Umfang und Kosten der Untersuchung festgelegt, die für die Planung und Ausarbeitung der Untersuchung benötigt werden. Hierzu gehören auch Festlegungen zum noch tolerierbaren Gesamtfehler bei regulativen Entscheidungen.

Die Festlegung der Grundmenge und des Untersuchungsziels markieren einen der wichtigsten Schritte bei der Entwicklung eines Untersuchungsplanes und sollten im Einvernehmen mit allen Beteiligten (Entscheidungsträgern, Bewertern usw.) frühzeitig festgelegt werden. Mit dem Untersuchungsgegenstand sind die Prüfparameter (biologisch: Prüfendpunkt z. B. Bodenfruchtbarkeit, chemisch: z. B. Elemente) festzulegen:

- Klärung welche Hintergrunddaten zum Beprobungsort, unter Berücksichtigung der Qualität bisheriger Untersuchungsergebnisse (z. B. Dokumentation, Methoden, hohe Bestimmungsgrenzen) zur Verfügung stehen und ggf. nicht erneut erhoben werden müssen;
- die Beprobungsstrategie zur Optimierung der Aussage über die Stoffverteilung (z. B. Sortenreinheit);
- Abstimmung der Prüf-/Messverfahren bzw. Tests und Testorganismen zur Charakterisierung der Grundmenge zwecks Erreichung des Prüfziels;
- Lage, Umfang, Art und Eigenschaften sowie zeitlicher Verlauf der Kontamination z. B. durch Vor Ortuntersuchungen.

5.3 Untersuchungsplan

Der Untersuchungsplan soll die im Anhang D gelisteten Mindestinformationen enthalten, Abweichungen bei begrenzten Fragestellungen (z. B. Abfalldeklaration) sind zu begründen und zu dokumentieren.

5.4 Probenahme

5.4.1 Allgemeines

Die Probenahme ist ein wesentlicher Gesichtspunkt der Qualitätssicherung im Hinblick auf die repräsentative Erfassung der Merkmalsträger.

Bei der Haufwerksprobenahme z. B. (siehe DIN 19698-1, LAGA PN 98,) ist die Anzahl von Mischproben vom Volumen der Grundmenge abhängig. Die in DIN 19698-1, Tabelle 1 und Tabelle 2 der LAGA PN 98 aufgeführten Angaben sind Mindestkriterien, um gesicherte Informationen zum Stoffinventar zu erhalten. Sie dürfen nicht unterschritten werden.

Bei Flächenkörpern ist die Form der Probenahme z. B. durch Schürfe oder Bohrungen (z. B. Bohrdurchmesser, zu erreichende Tiefe) entscheidend.

5.4.2 Probenahmeplanung

Im Probenahmeplan wird u. a. die Anzahl und Verteilung der Einzelproben über die zu beurteilende Grundmenge festgelegt. Das Material ist im Hinblick auf die angestrebte Verwertung/ Beseitigung proportional zu den vorliegenden Korngrößen-/Komponentenverteilungen/Stückgrößenbereichen zu beproben.

Ist nach Prüfung der Eigenschaften zu erkennen, dass die zu beprobende Grundmenge aus abgrenzbaren Teilchargen besteht, die z. B. Auffälligkeiten in Größe, Form, Stoffbestand, zeigen, sind diese abzutrennen und ggf. getrennt zu untersuchen. Gleiche Materialien unterschiedlicher Herkunft müssen ebenfalls getrennt charakterisiert werden.

Im Vorfeld der Probenahme erfolgen Recherchen und Strategiefestlegungen, die u. a. die folgenden Fragen beinhalten:

- Anlass und Ziel der Untersuchung;
- Herkunft des zu beprobenden Materials;
- erwartetes Schadstoff-/Stoffspektrum, das auch durch Vor-Ort-Analytik weiter spezifiziert werden kann;
- örtliche und zeitliche Schwankungen in der Verteilung des Stoffbestandes (falls durch Voruntersuchung bekannt);
- zu bestimmende Parameter;
- anzuwendende Probenahmetechnik;
- erforderliche Arbeitsschutzmaßnahmen.

Die Umsetzung „vor Ort“ setzt voraus, dass Art, Umfang und Durchführung der Probenahme nach einem konkreten Plan erfolgen, der u. a. folgende Gesichtspunkte berücksichtigt:

- örtliche Gegebenheiten (z. B. freilagernde Haufwerke, Abfallströme, Anlieferung in Behältnissen oder Transportfahrzeugen, ggf. Lage von z. B. Ver-/Entsorgungsleitungen);
- für biologische und gewisse chemische Parameter ist zu berücksichtigen, dass die Feldprobe identisch mit der Labor/Prüfprobe ist;
- Homogenitäts-/Heterogenitäts-Ansprache der Grundmenge;

- Größe und Art der Grundmenge (Bestimmung des Volumens/der Masse);
- Korn-/Komponenten-/Stückgröße, Stückigkeit (Form);
- Festlegung der zu beurteilenden Grundmenge (ggf. Abtrennung von Teilchargen);
- ggf. Änderung/Ergänzung der Probenahmestrategie;
- Probenahmeverfahren;
- Methoden der Probenahme entsprechend der Strategiefestlegung (systematische, geschichtete, zufällige);
- Probenahmetechnik;
- Verpackung und Versand der Proben.

5.4.3 Probenahmestrategie

5.4.3.1 Allgemeines

Eine Probenahmestrategie dient der Qualitätssicherung bei der Beprobung einer Grundgesamtheit. Die Definition der Grundgesamtheit, auf die geschlossen werden soll, muss daher vor der Entscheidung über die Probenahmestrategie vorgenommen werden. Die Entscheidung für die gewählte Probenahmestrategie ist zu begründen.

Es existieren verschiedene Typen von Probenahmestrategien. Zwei Hauptkategorien unterscheiden sich darin, dass die eine Stichprobe zufällig (probabilistisch) und die andere nicht zufällig (nicht-probabilistisch) ist.

Bei probabilistischen Strategien folgt die Stichprobenahme den Regeln statistischer Theorien und der Anwendung des Zufallsprinzips (Randomisierung). Bei nicht-probabilistischen Probenahmestrategien werden die Stichproben nach Expertenwissen über den Standort oder nach Fach- und Sachkunde ausgewählt. Nicht-probabilistische Stichprobenahmen können weniger kostenintensiv und effizienter sein und ebenfalls verwertbare Daten liefern. Im Vergleich zu probabilistischen Strategien hängen sie jedoch in hohem Maße vom Fachwissen ab, bieten keine Möglichkeit zur Bestimmung der Genauigkeit der Schätzung der Parameter, und die erfassten Parameter können nicht statistisch interpretiert werden. Im Gegenzug sind probabilistische Strategien schwieriger in der Ausführung und erfordern häufig die Einbindung statistischen Sachverständes, liefern aber Einschätzungen der Datenunsicherheit und es können Kriterien der schließenden Statistik (z. B. Konfidenzgrenzen) festgelegt werden.

Die Wahl der Probenahmestrategie hängt von verschiedenen Faktoren ab, z. B.:

- dem Untersuchungsziel;
- den Standortbedingungen (z. B. Nutzung, Flurabstand, Zugänglichkeit);
- dem Probenahmeverfahren;
- pragmatischen Überlegungen (z. B. Belastbarkeit, Zeitrahmen, Kosten).

ANMERKUNG Untersuchungsstrategie und breite stoffliche Variabilität in der Materialzusammensetzung bedingen, dass bereits zur Herstellung der Feldprobe Behandlungsschritte wie das Sortieren, Klassieren und Zerkleinern zum Einsatz kommen. Als Grundsatz gilt, dass Veränderungen am „Grundmengenmaterial“ auf das nötigste beschränkt bleiben, d. h. die Probe mit ihrer darin enthaltenen Merkmalsverteilung möglichst unverändert zur Laborprobe überführt wird. Entscheidend dafür sind Kenntnisse zu wichtigen Einflussgrößen, zum Erkennen und Erhalt der Merkmalsverteilung und wie deren Überprüfung sichergestellt werden kann.

Werden während dieser Behandlungsschritte signifikante Auffälligkeiten innerhalb einer Grundmenge erkannt, sind die entsprechenden Teilchargen zu separieren und getrennt zu beproben. Mischproben über die gesamte Grundmenge sind in diesem Fall unzulässig.

5.4.3.2 Probentypen

Typische Probentypen sind: Einzel-, Misch- und Sammelprouben. Bei der Probenahme sind die in Regelwerken (z. B. DIN ISO 18400-102¹⁾) gemachten Vorgaben einzuhalten. Aus regulatorischer Sicht besteht bei Mischproben die Gefahr eines weniger konservativen Bewertungsansatzes.

Mischproben liefern den Mittelwert aus mindestens vier Einzelproben, um der kombinatorischen Parameter- und Materialvielfalt Rechnung zu tragen. Sie eignen sich besonders dort gut, wo der Mittelwert der Grundmenge für die Bewertung relevant ist (z. B. Deponierung, Recycling-Materialien, Wiedereinbau).

Sie eignen sich nicht für:

- die Abschätzung der Streuung eines Messwertes (z. B. Toxizität);
- die Bestimmung des Einflusses von Matrixparametern auf die Merkmalsausprägung;
- ungestörte Proben für Tests (z. B. Mikrokosmosstudien);
- die Erkennung von Extremwerten, diese bleiben unerkannt.

Bei heterogener Materialzusammensetzung trägt die Erhöhung der Anzahl der Einzelproben pro Mischprobe nicht zur Verbesserung der Aussagekraft der stofflichen Zusammensetzung der Grundmenge bei, diese kann nur durch eine Erhöhung der Anzahl Mischproben erfolgen, ansonsten führt dies ausschließlich zu einer Nivellierung der Stoffgehalte in der Mischprobe.

Dem häufigen Vorhandensein von kleinräumlichen Konzentrationsschwerpunkten mit relevanten Stoffgehalten muss bei der Bildung von Mischproben durch die ausreichende Entnahme von Einzelproben zwingend Rechnung getragen werden. Eine Nivellierung durch die Mischprobenbildung führt zu Fehleinschätzungen und eine unzulässige Nivellierung von Schadstoffbelastungen und falschen Beurteilungen der zu charakterisierenden Grundmenge.

5.4.3.3 Methoden zum Erkennen der Merkmalsverteilung in der Grundmenge

Prüfmerkmale (z. B. Schadstoffe) sind an Phasen gebunden und somit nicht immer sensorisch feststellbar. Aufgrund der Bedeutung der Prüfmerkmalsverteilung ist es von Vorteil, wenn Vor-Ort-Analysenverfahren oder -Messtechniken Hinweise über die Stoffverteilung liefern können.

Schadstoffe auf Altstandorten und Altablagerungen (Untersuchungsparameter) liegen i. d. R. inhomogen verteilt vor, wobei der Grad der Inhomogenität material- und parameterabhängig und oftmals nicht ohne weiteres feststellbar ist. Dies liegt an einer ungleichmäßigen Verteilung von Schadstoffen in heterogen zusammengesetzten Feststoffmatrizes und daran, dass sich auf Altstandorten Schadstoffbelastungen verschiedener Herkunft überlagern können. Beispielsweise kann es sich um Leckagen aus teilweise unterschiedlichen Epochen oder Gebäudeabbruchmaterialien handeln. Produktionsbedingte Tätigkeiten mit kontaminationsrelevanten Stoffen verursachen nur in den wenigsten Fällen flächige Verunreinigungen. Eines der Kernprobleme, welches wesentlichen Einfluss auf die nachfolgende Untersuchung und damit auf die Bewertungsgrundlagen hat, ist die Entnahme von Probenmaterial mit dem Standorte charakterisiert werden können. Die in der Praxis häufig vorzufindenden Belastungsschwerpunkte, im Verhältnis zur Größe

1) Zum Zeitpunkt der Entstehung dieses Dokuments ist die DIN ISO 18400-102 noch in Bearbeitung. Die englische ISO 18400-102 ist jedoch erhältlich.