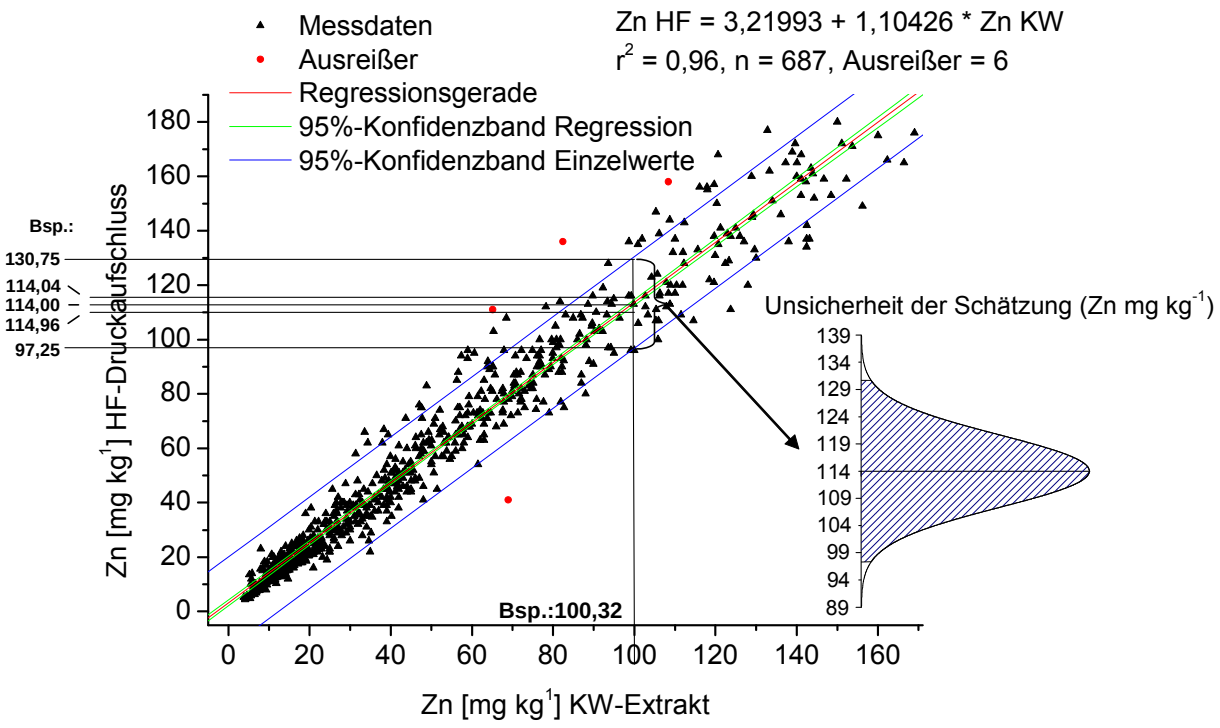
AD-HOC-ARBEITSGRUPPE BODEN

Leitfaden zum Umrechnungsprogramm
- Methodenvergleich Gesamtgehalte Haupt- und Spurenelemente -



2005

Der Leitfaden gibt einen kompakten Überblick über die Datenbasis sowie die wichtigsten statistischen und programmtechnischen Hintergründe. Er richtet sich an Nutzer und Interessierten des Umrechnungsprogramms bei Behörden sowie Unternehmen.

Ad-hoc-AG Boden

PERSONENKREIS LABORMETHODEN

BEARBEITER: MÖLLER, A., UTERMANN, J., HORNBURG, V., AUßENDORF, M.

TECHNISCHE REALISIERUNG: FEINHALS, J.

IN ZUSAMMENARBEIT MIT DEM PK LABORMETHODEN DER AD-HOC-AG BODEN

Ansprechpartner: Dr. Wolf Eckelmann
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)
Stilleweg 2
D-30655 Hannover
Tel.: +49-(0)511-643-2396
E-Mail: Wolf.Eckelmann@bgr.de
Internet: http://www.bgr.de

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 3

2 Charakterisierung des Datenkollektivs 4

2.1 Datenkollektiv der BGR 5
2.2 Datenkollektiv des GD NRW 6
2.3 Gesamtdatenkollektiv 6

3 Methodik - lineare Regression 7

3.1 Voraussetzungen der linearen Regression 7
3.2 Grubbs-Test 9

4 Ergebnisse der Regressionsanalyse 9

5 Anwendung der Regressionsfunktionen 11

6 Erläuterungen zum Internetprogramm 13

7 Literatur 14

Anhang I: Im Internetprogramm verwendete Umrechnungsfunktionen aus früheren Veröffentlichungen 16

Anhang II: Ergebnisse der Regressionsanalysen zum Gesamtdatensatz für die Elemente Cd, Cu, Ni, Pb und Zn 17

1 Einleitung

Für die Bestimmung von Schwermetallen in Böden werden in der Bundesrepublik Deutschland unterschiedliche Verfahren angewendet. Zur Charakterisierung der Totalgehalte werden sowohl der Königswasser(KW)-Auszug als auch Totalaufschlüsse (i.d.R. HF-Druckauf-schluss) verwendet, wobei der KW-Auszug sowohl in der Klärschlammverordnung als auch in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) die als Referenzmethode angegeben ist.

Mit dem KW-Auszug lassen sich jedoch streng genommen keine Totalgehalte bestimmen, da die silikatisch sowie in Teilen sesquioxidisch im Boden gebundene Metallfraktion nicht vollständig erfasst wird. Aus bisherigen Arbeiten ist bekannt, dass die Anteile der KW-extrahierbaren Gehalte am Totalgehalt im Rahmen der Messgenauigkeit in der Regel kleiner 100 % sind und konzentrations-, element- und substratspezifisch schwanken (Ruppert und Schmidt 1987; Ruppert 1991; Pohl und Wendler 1994; Hornburg und Lüer 1999; Utermann et al. 2000).

Der KW-Auszug ist die einfachere Analysenmethode und zeigt besonders bei belasteten Proben eine gute Übereinstimmung mit den Totalgehalten. Für die Elemente Cd, Cu, Ni, Pb und Zn ist der Anteil der KW-extrahierbaren Gehalte am Totalgehalt in der Regel größer 80 %, in quarzreichen, sandigen Böden kann dieser aber auch bei nur 50 % liegen. Die in Silicaten und/oder kristallinen Fe- und Mn-Oxiden vorkommenden Elemente werden durch flusssäurefreie Aufschlussverfahren wie dem KW-Auszug nicht oder nur teilweise erfasst (Zeien und Brümmer 1989). Der Anteil der KW-extrahierbaren Gehalte am Totalgehalt sinkt häufig mit abnehmenden Elementgehalten der Probe, da in der Regel die im KW-Auszug nur unvollständig aufgeschlossenen geogen gebundenen Anteile relativ zunehmen (Ruppert 1991).

Die Bodendaten haltenden Institutionen in den Ländern und beim Bund haben je nach Fragestellung und Datenpriorität in ihrer Schwermetallanalytik überwiegend KW-Auszuge oder Totalaufschlüsse durchgeführt. Für spezifische Fragestellungen z.B. die Ableitung von Hintergrundwerten, die u.a. für den Vollzug der BBodSchV erforderlich sind, ist deshalb die Umrechnung von Totalgehalten in KW-extrahierbare Gehalte und umgekehrt notwendig und sinnvoll, um auf der Grundlage vergrößerter Stichprobenumfänge gesichertere Aussagen treffen zu können. Da das Verhältnis zwischen KW-extrahierbaren Spurenelementgehalten und Totalgehalten von einer Vielzahl von Faktoren abhängt, kann eine Regressionsfunktion keine exakte Umrechung liefern, sondern nur einen statistisch abgesicherten Näherungswert mit einer definierten Fehlerwahrscheinlichkeit. Um die Unsicherheit bei der Umrechnung zu minimieren, sollten Umrechnungsverfahren auf möglichst homogenen Datenkollektiven im

Hinblick auf Zusammensetzung, Ausprägung und Vorgeschichte der untersuchten Bodenproben basieren. Andererseits ist für eine gesicherte statistische Aussage eine ausreichend große Stichprobe notwendig. In diesem Spannungsfeld muss bei der Erarbeitung von Umrechnungsverfahren ein Kompromiss zwischen einer hinreichenden Differenzierung des Probenmaterials und einer möglichst großen Probenzahl gefunden werden.

In früheren Veröffentlichungen (Hornburg und Lüer 1999; Utermann et al. 2000) wurden Umrechnungsfunktionen differenziert nach Bodenausgangsgestein oder Bodenart vorgenommen. Häufig sind jedoch die zur Anwendung erforderlichen Informationen nicht vorhanden. Deshalb wurden im Rahmen des PK Labormethoden der Ad-hoc-AG Boden vereinfachte Umrechnungsfunktionen ohne Substrat- und Bodenartenbezug von KW-extrahierbaren Gehalten und Totalgehalten für repräsentative Elementgehalte der Böden der Bundesrepublik Deutschland abgeleitet und im Rahmen eines Umrechnungsprogramms im Internet veröffentlicht. Für die Elemente Cd, Cu, Ni, Pb, und Zn wurde ein gemeinsamer Datensatz der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) und des Geologischen Dienstes Nordrhein-Westfalens (GD NRW) ausgewertet. Die Auswertung und die abgeleiteten Umrechnungsfunktionen werden in den folgenden Ausführungen beschrieben.

Für die Umrechnung der Elemente Fe, Cr, Co, Mg, Mn, Hg, V im Internetprogramm wurde auf bereits veröffentlichte Umrechnungsfunktionen zurückgegriffen (Hornburg 2002; Hornburg 2003). Totalgehalte für Cr werden häufig durch die Röntgen-Fluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Da die Ergebnisse der RFA systematisch von HF-Druckaufschluss abweichen, wurde für Cr zusätzlich die Umrechungsfunktion von KW-extrahierbaren Elementgehalten und Totalgehalten aus RFA mit einbezogen (Utermann et al. 2000). Die Regressionsanalysen wurden mit log-transformierten Daten durchgeführt. Anmerkungen zur Übertragbarkeit von Ergebnisse aus Regressionsanalysen mit log-transformierten Daten sind in Rehder und Möller (2005) aufgeführt.

2 Charakterisierung des Datenkollektivs

Die Berechnung der Umrechnungsfunktionen für Cd, Cu, Ni, Pb, und Zn erfolgte anhand der umfangreichen Datenkollektive der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) und des Geologischen Dienstes Nordrhein-Westfalen (GD NRW). Bei deren Auswahl wurde darauf geachtet, dass sie der gleichen Grundgesamtheit entstammen. Die Prüfung erfolgte visuell anhand der Punkteverteilung, sowie der Parallelität und des Abstands der Regressionsfunktionen der Einzeldatensätze zueinander.

2.1 Datenkollektiv der BGR

Das Datenkollektiv der BGR erfasst die wichtigsten Elementgehalte (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, und Zn) in Ober- und Unterböden sowie Untergrund unterschiedlichster Substrate und Landnutzungen. Bei der Auswahl der Proben wurde ein möglichst repräsentatives Probenkollektiv für Elementgehalte in den Böden der Bundesrepublik Deutschland, geprägt durch das Ausgangsgestein und die Nutzung, gewählt. Das Datenkollektiv besteht je nach Element aus 273 - 464 Datenpaaren (Tabelle 1). Davon entfallen 188 - 228 auf Oberbodenproben und 85 – 236 auf Unterboden- und Untergrundproben (Einteilung nach KA 4). Die Grundcharakterisierung der in die Auswertung eingeflossenen Daten ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei der Auswahl der Daten wurde auf das bereits vorhandene umfangreiche Probenkollektiv mit 1969 Bodenprofilen und 17050 Einzelproben des NLfB und der GGA aus unterschiedlichen bundesweiten Untersuchungsprogrammen zurückgegriffen. Die Auswahl der Proben sollte räumlich möglichst gut über die Ausgangsgesteine verteilt sein, wobei die Zuordnung zum Ausgangsgestein anhand der Profilbeschreibungen vorgenommen wurde. Die Kontrolle der räumlichen Verteilung der ausgewählten Standorte erfolgte visuell auf Grundlage der Karte der Bodenausgangsgesteine (BAG; vgl. Utermann et al. 1999) im Maßstab 1:1.000.000.

Tabelle 1: Charakterisierung des Datensatzes der BGR

	Cd [mg kg^{-1}]		Cu [mg kg^{-1}]		Ni [mg kg^{-1}]		Pb [mg kg^{-1}]		Zn [mg kg^{-1}]	
	HF	**KW**	**HF**	**KW**	**HF**	**KW**	**HF**	**KW**	**HF**	**KW**
n	273		290		289		288		464	
Oberböden	188		192		193		190		228	
Unterböden u. -grund	85		98		96		98		236	
Min	0,04	0,02	0,8	0,4	0,4	0,3	2,3	1,2	4,4	3,8
Max	1,88	1,97	117,1	135,7	497,1	481,7	124,3	121,4	286,0	222,9
Median	0,25	0,16	10,4	9,0	15,8	13,6	23,6	19,0	66,0	53,1
SD	0,30	0,26	17,7	17,9	78,0	72,5	23,3	23,7	46,0	40,8

Aus früheren Untersuchungen lagen bereits Analysenergebnisse als Totalgehalte vor, sodass für diese Proben nur KW-extrahierbare Elementgehalte in Anlehnung an DIN ISO 11466 ermittelt wurden. Auf Grund zu hoher Nachweisgrenzen bei einzelnen Elementen bei den bereits ermittelten Totalgehalten wurde ein Großteil der Proben erneut mit einem HF-Druckaufschluss (Druckaufschluss mit HF, HCl und $HClO_4$) aufgeschlossen und die Elementgehalte mittels ICP-MS ermittelt. Eine detaillierte Beschreibung der Auswahl und Charakterisierung der Bodenproben ist zusammengestellt in Utermann et al. (2000).

2.2 Datenkollektiv des GD NRW

Es wurden 354 Bodenproben von 190 Waldstandorten in Nordrhein-Westfalen auf ihre Total- und KW-extrahierbaren Gehalte an Al, As, Be, Bi, Cd, Co Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Tl, V und Zn untersucht. Bei den ausgewählten Proben handelt es sich um Mineralbodenproben aus dem Projekt zur "Bundesweiten Bodenzustandserhebung im Wald (BZE)", welche in den Jahren 1991 - 1992 entnommen und zum Zeitpunkt der Probenauswahl bereits umfangreichen Auswertungen unterlagen. In Tabelle 2 ist eine Grundcharakterisierung der in die Auswertung eingeflossenen Daten zusammengestellt.

Tabelle 2: Charakterisierung des Datensatzes des GD NRW

	Cd [mg kg^{-1}]		Cu [mg kg^{-1}]		Ni [mg kg^{-1}]		Pb [mg kg^{-1}]		Zn [mg kg^{-1}]	
	HF	**KW**	**HF**	**KW**	**HF**	**KW**	**HF**	**KW**	**HF**	**KW**
n	354		354		354		353		229	
Min	0,01	0,01	0,9	0,05	1,5	0,7	3,0	1,3	4,9	2,5
Max	1,34	1,10	79,0	79,0	110,0	90,0	170,0	150,0	270,0	220,0
Median	0,10	0,08	8,1	6,2	16,8	13,4	12,7	8,2	40,0	33,0
SD	0,13	0,12	9,8	9,0	18,3	15,2	15,7	14,5	34,6	27,5

Als Kriterium für die Auswahl der Bodenproben diente **i)** die im Probenlager noch vorhandene Probenmenge und **ii)** der Gehalt an HNO_3-löslichem Cd, Cu, Pb und Zn. Die hier ausgewählten Mineralbodenproben stammen aus dem Bereich 90 cm - 240 cm Bodentiefe, die dem mineralischen Untergrund zuzuordnen sind, anthropogen meist nicht beeinflusst sind und i. d. R. mit Totalaufschlussverfahren untersucht werden. Eine vertiefende Erläuterung des Datensatzes ist in **Hornburg et al. (2002)** zusammengestellt.

2.3 Gesamtdatenkollektiv

Es wurden nur diffus-ubiquitär belastete Böden mit Stoffgehalten auf dem Niveau von Hintergrundwerten in die Auswertung aufgenommen. Untypisch belastete Böden wurden nicht berücksichtigt. Höhere Nickelgehalte einiger Proben beruhen auf natürlichen Gehalten des Bodenausgangsgesteins der basischen Magmatite. Proben deren Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze lagen, wurden aus dem Datenkollektiv ausgeklammert.

Das endgültige Gesamtdatenkollektiv besteht je nach Element aus 627 bis 693 Datenpaaren (Tabelle 3). Davon entfallen 188 - 228 auf Oberbodenproben und 439 – 465 auf Unterboden- und Untergrundproben. Die Datensätze folgen annähernd einer Log-Normalverteilung.

Tabelle 3: Charakterisierung des Gesamtdatensatzes (BGR_GD-NRW)

	Cd [mg kg^{-1}]		Cu [mg kg^{-1}]		Ni [mg kg^{-1}]		Pb [mg kg^{-1}]		Zn [mg kg^{-1}]	
	HF	**KW**	**HF**	**KW**	**HF**	**KW**	**HF**	**KW**	**HF**	**KW**
n	627		644		643		641		693	
Oberböden	188		192		193		190		228	
Unterböden u. -grund	439		452		450		453		465	
Min	0,01	0,01	0,8	0,05	0,4	0,3	2,3	1,2	4,4	2,5
Max	1,88	1,97	117,1	135,7	497,1	481,7	170,0	150,0	286,0	222,9
Median	0,15	0,10	9,2	7,3	16,4	13,4	15,9	11,4	48,0	40,1
SD	0,25	0,20	14,2	14,1	54,8	50,8	20,7	20,5	43,2	37,4

3 Methodik - lineare Regression

Der Vergleich der Elementgehalte in KW-Auszugen mit den Totalgehalten aus HF-Druckaufschlüssen wurde in der vorliegenden Untersuchung mittels der **linearen Regressionsanalyse** durchgeführt. Diese berechnet eine Ausgleichsgerade, welche den funktionalen Zusammenhang zwischen der erklärenden Variablen x und der Zielvariablen y spezifiziert, durch die Punktdaten, indem die mittlere quadratische Abweichung der Punkte von der Geraden minimiert wird. D.h. es wird der beste Schätzwert eines linearen Trends wiedergegeben. Bei diesem Ansatz werden für die Umrechnung in beide Richtungen Regressionsgleichungen y=a+bx berechnet (x und y vertauscht), wobei jeweils nur der Fehler von y in die Berechnung eingeht. Die unterschiedlichen Ergebnisse führen dazu, dass bei einer Rückrechnung von Daten mit der umgekehrten Umrechungsfunktion das Ergebnis vom ursprünglichen Eingabewert (Messwert) abweicht.

3.1 Voraussetzungen der linearen Regression

Generell stellt die Regressionsanalyse hohe Anforderungen an die zugrunde liegende Datenbasis. Eine Verletzung der Prämissen kann zu Modellfehlern führen. Folgende Voraussetzungen sollten deshalb eingehalten werden (Lozán und Kausch 1998):

- Konstanz der Varianz der Residuen (Variabilität der y_i-Werte)
- Linearität der Mittelwerte y_i
- Zufällige Verteilung der Residuen um den Mittelwert x
- Normalverteilung der Residuen

Eine visuelle Prüfung zeigt, dass die Linearität der Mittelwerte y_i und die zufällige Verteilung der Residuen um den Mittelwert x für die Datenbasis der hier abgeleitetet Umrechnungsfunktionen annähernd gegeben sind (Abbildung 1). Die Varianz der Residuen

ist bei hohen Konzentrationen in der Regel größer (Abbildung 1). Somit ist die Vorrausetzung der Konstanz der Varianz nur bedingt gegeben. In Zusammenhang mit dem Datenschwerpunkt bei niedrigen Konzentrationen hat dies zur Folge, dass das 95% Konfidenzintervall der Einzelwerte bei hohen Konzentrationen deutlich unterschätzt wird.

Tests auf Normalverteilung der Residuen zeigten nur in wenigen Fällen eine Normalverteilung, jedoch legt Abbildung 2 am Beispiel von Nickel dar, dass die Residuen annähernd normal verteilt sind. Zudem ist die lineare Regression ein äußerst robustes Verfahren, wodurch sich die zuvor genannten Verletzungen der Voraussetzungen nur gering auf die Regressionsgerade auswirken.

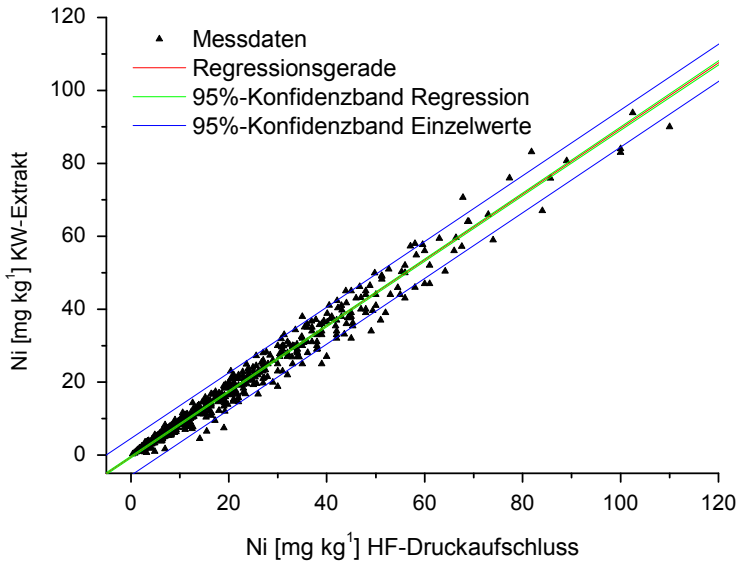


Abbildung 1: Datenverteilung im Streudiagramm und linearer Fit am Beispiel Nickel

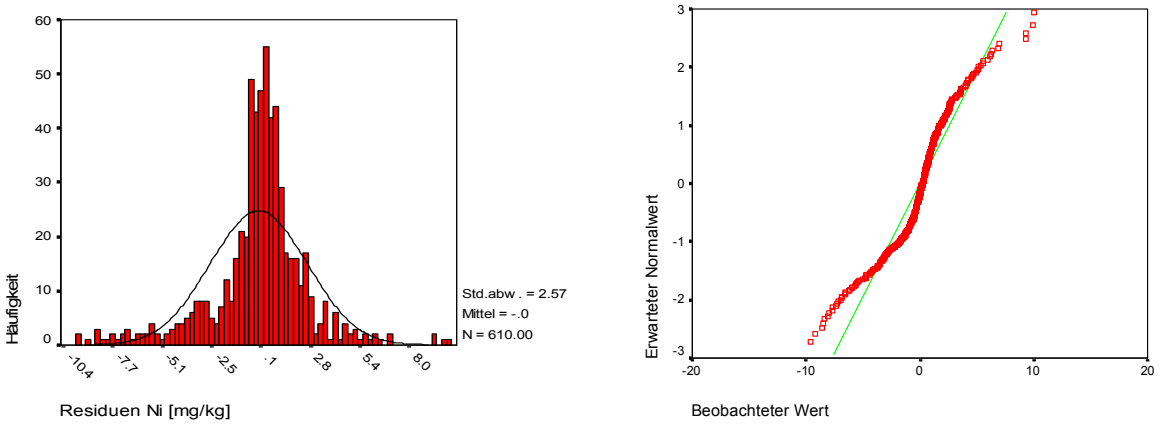


Abbildung 2: Histogramm und Q-Q-Diagramm der Residuen der Regressionsfunktion bei Nickel

3.2 Grubbs-Test

Da Ausreißer einen großen Einfluss auf die Ergebnisse der Regressionsanalyse haben können, wurde der Datensatz, bzw. die Residuen der Regressionsfunktionen, mit Hilfe des Grubbs-Tests für jedes Element und für jeden Umrechnungsweg auf Ausreißer untersucht und die ermittelten Ausreißer aus dem Datensatz eliminiert (Tabelle 4a und 4b).

Der Grubbs-Test ist ein univariater Ausreißertest auf einen einzelnen Ausreißer. Der Test setzt eine normalverteilte Grundgesamtheit sowie aufsteigend geordnete Stichprobenwerte voraus (hier die Residuen der Regressionsfunktion). Die Teststatistik basiert auf der Entfernung (Differenz) des kleinsten bzw. größten Beobachtungswertes vom arithmetischen Mittelwert, wobei diese Differenz auf die Standardabweichung relativiert wird (GraphPad Software Internetpublikation).

$$G = \frac{\max(|X_i| - \bar{x})}{s}$$

Darin ist s die Standardabweichung und $\bar{x}$ das arithmetische Mittelwert der Stichprobe. Die Hypotese H_0, es ist kein Ausreißer vorhanden, wird dann verworfen, wenn G > dem kritischen Wert des Grubbs-Test ist, welcher in Abhängigkeit vom Stichprobenumfang n und vom vorgegebenen Signifikanzniveau α in Tabellen abgelesen werden kann. Der Ausreißer wird eliminiert und der Test wird so lange wiederholt bis die Hypotese H_0 eintritt und kein Ausreißer mehr erkannt wird.

Im Falle von Regressionsanalysen werden die Residuen der Regressionsgeraden auf Ausreißer hin untersucht. Die Ausreißer werden eliminiert und es wird eine neue Regressionsfunktion (Residuen) berechnet. Dies wird solange wiederholt bis keine Ausreißer mehr ausgewiesen werden.

4 Ergebnisse der Regressionsanalyse

Die Ergebnisse der ausreißerbereinigten Regressionsanalyse, die linearen Regressionsfunktionen, die Bestimmtheitsmaße und die Gültigkeitsbereiche sind zusammengestellt. Verwendete Umrechnungsfunktionen aus früheren Arbeiten im Anhang in Tabelle 5a und 5b aufgeführt (vergleiche Einleitung). Die Abbildungen 3a und 3b zeigen die entsprechende Grafik für die Elemente Zn (höchstes r^2) und Cd (niedrigstes r^2). Das Bestimmtheitsmaß r^2 dient dabei als Maß für die Güte der Anpassung, die eine Regression erzielt. Für alle Beziehungen zwischen KW-extrahierbaren Gehalten und Totalgehalten ist dieses größer 0,9, was für einen sehr engen Zusammenhang zwischen den Verfahren spricht.

Tabelle 4a: Regressionsgleichungen für die Berechnung „Totalgehalte“ aus „KW-extrahierbare Gehalte“

Element	n	Ausreißer	Regressionsgleichung	r^2 α=0,05	Gültigkeitsbereich KW [mg kg^{-1}] min	max
Cd	621	7	Cd (HF) = 0,03487 + 1,17568 * Cd (KW)	0,923	0,01	1,0
Cu	630	15	Cu (HF) = 1,25438 + 1,00499 * Cu (KW)	0,985	0,05	60
Ni	612	32	Ni (HF) = 0,81593 + 1,09784 * Ni (KW)	0,994	0,3	300
Pb	631	10	Pb (HF) = 4,54623 + 0,9736 * Pb (KW)	0,979	1,2	120
Zn	687	6	Zn (HF) = 3,21993 + 1,10426 * Zn (KW)	0,960	3,8	169

Tabelle 4b: Regressionsgleichungen für die Berechnung „KW-extrahier-bare Gehalte“ aus „Totalgehalte“

Element	n	Ausreißer	Regressionsgleichung	r^2 α=0,05	Gültigkeitsbereich HF [mg kg^{-1}] min	max
Cd	621	7	Cd (KW) = -0,00976 + 0,74827 * Cd (HF)	0,914	0,01	1,2
Cu	633	12	Cu (KW) = -0,89096 + 0,95858 * Cu (HF)	0,984	0,8	60
Ni	610	34	Ni (KW) = -0,53833 + 0,90095 * Ni (HF)	0,994	0,4	320
Pb	631	10	Pb (KW) = -3,95028 + 0,99022 * Pb (HF)	0,979	2,3	130
Zn	691	2	Zn (KW) = -0,29025 + 0,8586 * Zn (HF)	0,959	4,4	180

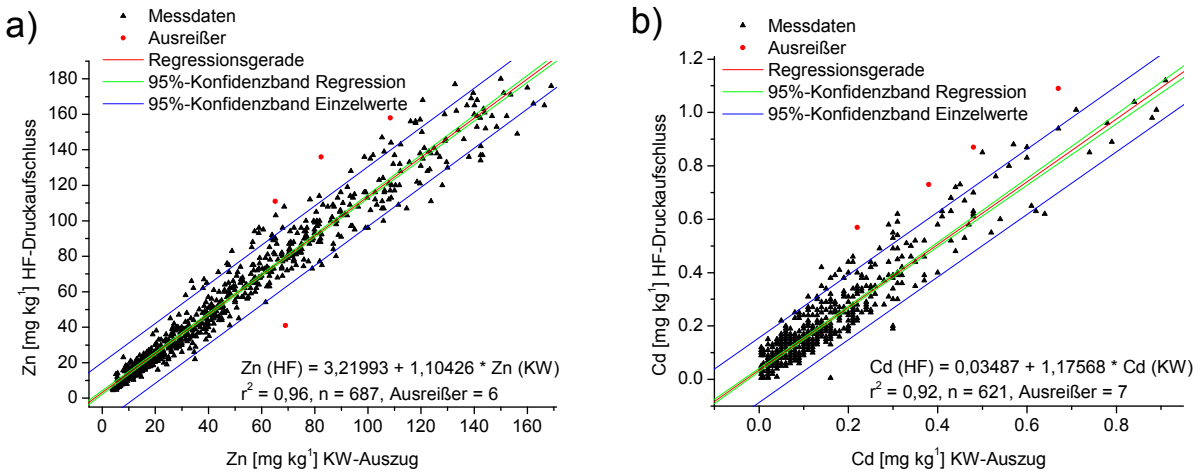


Abbildung 3: Regressionsgerade und 95% Konfidenzintervall für die Schätzung des Mittelwertes und der Einzelwerte für den Vergleich von Zn- bzw. Cd-Totalgehalten (HF-Druckaufschluss) und KW-extrahierbaren Zn- bzw. Cd-Gehalten

Alle berechneten Regressionsgeraden weisen einen Achsenabschnitt auf, d.h. sie verlaufen nicht durch den Ursprung. Der Achsenabschnitt ist positiv bei der Umrechnung in Totalgehalte und negativ bei der Umrechnung in KW-extrahierbare Gehalte. Daraus kann geschlossen werden, dass der KW-Auszug im Verhältnis zum HF-Druckaufschluss bei niedrigeren Konzentrationen weniger vollständig aufschließt als bei hohen Konzentrationen.

D.h. die Beziehung zwischen KW-Auszug und HF-Druckaufschluss kann nicht durch ein konstantes Verhältnis wiedergegeben werden. Bei hohen Konzentrationen werden Blei und Kupfer durch den KW-Auszug nahezu vollständig aufgeschossen, während Cadmium, Nickel und Zink zum Teil fester in kristallinen Strukturen gebunden vorliegen (Tabelle 4a und 4b).

5 Anwendung der Regressionsfunktionen

Die Umrechnungsverfahren können angewendet werden auf Daten, die im Gültigkeitsbereich (durch den Messwert abgedeckter Konzentrationsbereich) der Regressionsbeziehungen liegen und der gleichen Grundgesamtheit entstammen wie die Daten zur Ermittlung der Regressionsbeziehung. Bei der Probenauswahl wurde ein möglichst repräsentatives Datenkollektiv für die Böden der Bundesrepublik angestrebt. Neben der Regressionsgeraden, welche den besten Schätzwert für die Umrechnung wieder gibt, sind die 95%-Konfidenzintervalle zur Einschätzung der Fehlerwahrscheinlichkeit der Umrechnung von Relevanz. Das 95%-Konfidenzband der Regressionsgerade stellt den Bereich der 2-fachen Standardabweichung des Schätzwertes der Regressionsgerade dar, wobei mit einer 95%igen Wahrscheinlichkeit der Schätzwert der Regressionsgerade sich innerhalb dieses Bereiches befindet. Gleiches gilt für das 95%-Konfidenzband der Einzelwerte. Mit 95%igen Wahrscheinlichkeit liegt der Schätzwert des Einzelwertes innerhalb dieses Bereichs, wobei der beste Schätzwert der entsprechende Wert auf der Regressionsgeraden ist. Je kleiner die mittlere quadratische Abweichung der Punkte (Fehler) ist, ersichtlich in der Zunahme des Bestimmtheitsmaßes, desto enger wird das 95% Konfidenzintervall.

An einem Beispiel soll hier erläutert werden, welche Konsequenzen sich hieraus für die Umrechnung von Elementgehalten zwischen den beiden betrachteten Extraktionsverfahren ergeben (siehe auch Utermann et al. 2000). In Abbildung 4 ist der funktionale Zusammenhang zwischen dem Zn-Gehalt im KW-Auszug als unabhängige Variable und dem Zn-Gehalt im HF-Druckaufschluss als abhängige Variable dargestellt. Neben der mittleren Regressionsgeraden sind deren 95 % Konfidenzintervall sowie das 95 % Konfidenzintervall der Einzelwerte eingezeichnet.

Gefragt sei beispielsweise eine Schätzung des Zn-Gehaltes im HF-Druckaufschluss für einen Zn-Gehalt von 100,32 mg kg^{-1} im KW-Auszug. Nach der Regressionsgleichung aus Tabelle 4b:

$$\mathbf{Zn\ (HF) = 3{,}21993 + 1{,}10426 * Zn\ (KW)}$$

ergibt sich für einen Zn-Gehalt im KW-Auszug von 100,32 mg kg^{-1} ein mittlerer Gehalt im HF-Druckaufschluss (= y) von 114 mg/kg Zn.

Der 95 % Vertrauensbereich für die Schätzung des Mittelwertes von y an der Stelle x (= Totalgehalt) ergibt sich nach Sachs (1992) aus dem Produkt des t - Wertes ($t_{(n-2)}$) und der Standardabweichung für den geschätzten Mittelwert von y an der Stelle x. Im gewählten Beispiel ist der 95 % Vertrauensbereich für die Schätzung des mittleren KW-extrahierbaren Gehaltes an der Stelle x = 100,32 durch das Intervall 114 ± 0,04 gegeben. Der geschätzte mittlere Gehalt im HF-Druckaufschluss liegt mit 95 %-iger Sicherheit zwischen 114,04 mg kg^{-1} und 113,96 mg kg^{-1} Zn.

Für die Praxis bedeutsamer ist die Unsicherheit der regressionsbasierten Wertetransformation bezogen auf die Einzelwerte, da die Umrechnung in der Regel für Einzelwerte vorgenommen wird. Bezogen auf das in Abbildung 4 gewählte Beispiel kann mit 95 %iger Sicherheit gesagt werden, dass der Zn-Gehalt im HF-Druckaufschluss, der sich aus einem Einzelwert von 100,32 mg kg^{-1} im KW-Auszug errechnet, zwischen minimal 97,25 mg kg^{-1} und maximal 130,75 mg kg^{-1} liegt. Diese statistischen Schwankungsbereiche müssen bei der Interpretation von Elementgehalten, die mittels Regressionsfunktionen umgerechnet wurden, berücksichtigt werden (siehe auch 3.1).

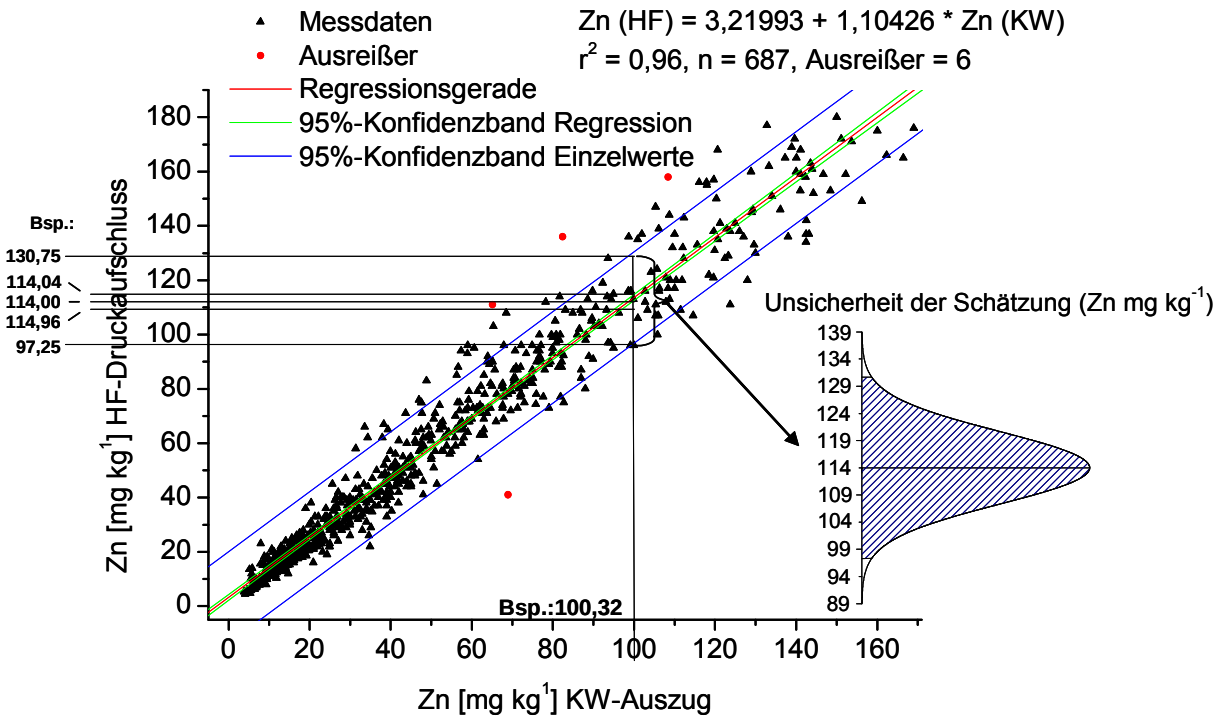


Abbildung 4: Regressionsgerade und 95 % Konfidenzintervall für die Schätzung des Mittelwertes und der Einzelwerte für den Vergleich von Zn-Totalgehalten (HF-Druckaufschluss) und KW-extrahierbaren Zn-Gehalten

Die abgeleiteten Regressionsfunktionen sind in ihrer Gültigkeit zunächst strikt auf den Konzentrationsbereich begrenzt, der sich aus der Spanne der zugrunde liegenden Messwerte der einzelnen Stichproben ergibt (Sachs 1992). Auf Grund der in Abschnitt 3.1 angesprochenen Unterschätzung des Konfidenzintervalls der Einzelwerte der Regressionsfunktionen im oberen Konzentrationsbereich, wurde der Gültigkeitsbereich der Umrechnungsfunktionen bei geringer Datendichte eingeschränkt. In den Tabellen 4 bis 5 sind für alle abgeleiteten Regressionsfunktionen die minimalen und maximalen Stoffgehalte, die den Gültigkeitsbereich der jeweiligen Regressionsfunktion nach unten und oben begrenzen, angegeben. Eine Extrapolation über diese element- und substratspezifischen Wertebereiche hinaus ist nur dann zulässig, wenn sichergestellt ist, dass die Ursachen für die Varianz zwischen unabhängiger und abhängiger Variable bekannt sind und sich mit verändernden (i.d.R. steigenden) Gehalten auch in ihren partiellen Anteilen nicht ändern. Dies ist in der Regel nicht zu erwarten, da sich mit steigenden Elementgehalten die Verhältnisse von silikatisch oder in anderer Form vorliegenden, schwer aufschließbar gebundenen Anteilen zu den vollständig mit KW-aufschließbaren Bindungsformen verändern.

Die Umrechnungsverfahren liefern statistische Schätzwerte zur Umrechnung von Königswassergehalten und Totalgehalten, die z.B. für weitere statistische Auswertungen verwendet werden können. Die Umrechnungsverfahren sind nicht anwendbar für die Umrechnung von Einzeldaten, deren Bewertung z.B. im Rahmen des Vollzugs der Bodenschutzgesetze Maßnahmen nach sich ziehen kann. Für spezielle Fragestellungen und für Probenkollektive, die nicht der o.g. Grundgesamtheit entstammen (z.B. Proben aus Bodensubstraten mit einem speziellen Chemismus, belastete Proben, Stoffgehalte außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Umrechnungsverfahren) kann es nötig sein, separate Umrechnungsverfahren nach der in Kap. 3 geschilderten Vorgehensweise zu erarbeiten.

6 Erläuterungen zum Internetprogramm

Das Internet bietet eine leicht zugängliche Plattform, über die die Umrechnungsfunktionen allgemein verfügbar gemacht werden. Auf je einer Internetseite können KW-Auszüge in Totalgehalte und umgekehrt umgerechnet werden. Nach der Wahl des Elements kann der umzurechnende Wert, welcher innerhalb des Gültigkeitsbereiches liegen sollte, eingegeben werden. Durch den Befehl „Übergabe“ wird der Wert umgerechnet. Neben dem umgerechneten Wert werden auf der Ergebnisseite das Konfidenzintervall des Mittel- und Einzelwertes angegeben, welche die Varianz (Fehler) der Umrechnung angeben (Siehe auch Anwendung der Regressionsfunktion). Gemeinsam mit dem angegeben Gültigkeitsbereich wird das Ergebnis auf der Seite zur Veranschaulichung grafisch dargestellt. Zukünftig soll eine Applikation zur Umrechnung von ganzen Datenkollektiven folgen.

7 Literatur

GraphPad Software. How Grubbs' test works. Internetpublikation. http://www.graphpad.com/library/BiostatsSpecial/article_39.htm

Hornburg, V., Lüer, B. (1999). Vergleich zwischen Total- und königswasserextrahierbaren Elementgehalten in natürlichen Böden und Sedimenten. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 162,2; S. 131 – 137.

Hornburg, V. (2002). Vergleich von Methoden zur Bestimmung der Gesamtgehalte von Haupt- und Spurenelementen in Böden: Bericht im Rahmen des Untersuchungsvorhaben: "Schwermetallgehalte in Mineralbodenproben aus dem BZE-Projekt" / Bearb.: Volker Hornburg. - Krefeld : Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen, 2002. - 116 S.

Hornburg, V. (2003). Vergleich von Methoden zur Bestimmung der Gesamtgehalte von Haupt- und Spurenelementen in Böden (Königswasser-Auszug : Flusssäure-Aufschluss). Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 102, S. 731 - 732.

Lozán, J.L., Kausch, H. (1998). Angewandte Statistik für Naturwissenschaftler. 2. überarbeitete und ergänzte Auflage, Parey Buchverlag, Berlin.

Pohl, A., Wendler, F. (1994). Schwermetallgehalte Thüringer Böden nach Königswasser- und Gesamtaufschluss. Abschlussbericht im Rahmen des Hauptprojektes „Schwermetallgehalte Thüringer Böden. Empfindlichkeit und Belastbarkeit der Böden Thüringens gegenüber Schwermetallen unter Berücksichtigung geogener Grundgehalte sowie anthropogener Zusatzbelastungen“.— Agrar- u. Umweltanalytik GmbH, JENA-GEOS GmbH, Jena im Auftrag des Thüringer Ministeriums für Umwelt und Landesplanung, Erfurt.

Rehder, S., Möller, A. (2005). Teil 3: Anmerkungen zur Interpretation von Regressionsanalysen mit log-transformierten Daten. In: Ad hoc AG Boden (Hrsg.) Methodenvergleich Gesamtgehalte Haupt- und Spurenelemente, BGR, Hannover.

Ruppert, H., Schmidt, F. (1987). Natürliche Grundgehalte und anthropogene Anreicherungen von Schwermetallen in Böden Bayerns. GLA-Fachberichte; 2, Bayer. Geolog. Landesamt, München.

Ruppert, H. (1991). Zur Problematik der Abschätzung anthropogener Stoffgehalte in Böden am Beispiel von Schwermetallen. GLA-Fachberichte; 6, S. 37 – 53, Bayer. Geolog. Landesamt, München.

Sachs, L. (1992). Angewandte Statistik: Anwendung statistischer Methoden. Springer Verlag, Berlin.

Utermann, J., Düwel, O., Fuchs, M., Gäbler, H.-E., Gehrt, E., Hindel, R., Schneider, J. (1999). Methodische Anforderungen an die Flächenrepräsentanz von Hintergrundwerten in Oberböden. Forschungsbericht 297 71 010, UBA-Texte 95/99, Umweltbundesamt, Berlin.

Utermann, J., Düwel, O., Gäbler, H.-E. & Hindel, R. (2000) Beziehung zwischen Totalgehalten und königswasserextrahierbaren Gehalten von Schwermetallen in Böden. - In: Rosenkranz, D., Bachmann, G., Einsele, G. & Harreß, H.-M. (Hrsg.) Bodenschutz - Ergänzbares Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaften und Grundwasser, 1600. - 36 S.; Schmidt Verlag, Berlin.

Utermann, J., Raber, B., Düwel, O., Möller, A., Siebner, Cl. (2003). Überprüfung und Fortschreibung der Vorsorgewerte nach BBodSchV. Teilvorhaben I: Ableitung flächenrepräsentativer Hintergrundwerte für anorganische Stoffe in Unterböden und Untergrund. Abschlussbericht zum UBA-F&E-Vorhaben 201 71 242, 126 pp.

Zeien, H., Brümmer, G.W. (1989). Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 59, 1, S. 505 – 510.

Anhang I:

Im Internetprogramm verwendete Umrechnungsfunktionen aus früheren Veröffentlichungen

Tabelle 5a: Regressionsgleichungen für die Berechnung „KW-extrahierbare Gehalte“ zu „Totalgehalte“

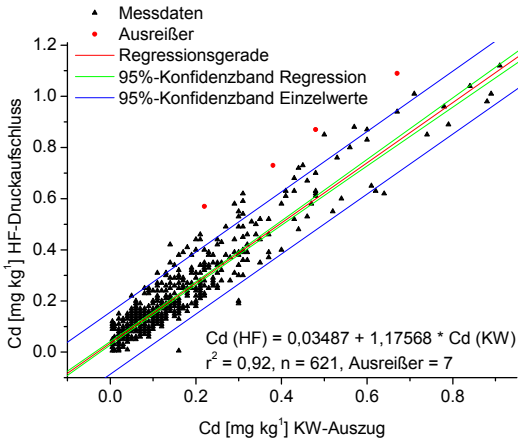
Element	n	Ausreißer	Regressionsgleichung	r^2 α= 0,05	Gültigkeitsbereich KW [mg kg^{-1}] min	max
Fe	354	10	log Fe (HF) = 0.098 + 0.957* log Fe (KW)	1	0.8	87
Cr (RFA)	461	0	log Cr (RFA) = 0.654 + 0.8* log Cr (KW)	0.84	5	882
Cr (HF)	354	11	log Cr (HF) = 0,205 + 1,032 * log Cr (KW)	0.9	2.3	89
Co	354	22	log Co (HF) = 0,077 + 0,986 * log Co (KW)	0.98	0.3	33
Mg	354	10	log Mg (HF) = 0,095 + 0,981 * log Mg (KW)	0.98	0.16	55
Mn	354	18	log Mn (HF) = 0,204 + 0,937 * log Mn (KW)	0.99	7.2	1900
Hg	354	14	log Hg (HF) = 0,036 + 0,992 * log Hg (KW)	0.95	0.004	1.7
V	354	3	log V (HF) = 0,208 + 1,017 * log V (KW)	0.91	1.9	230

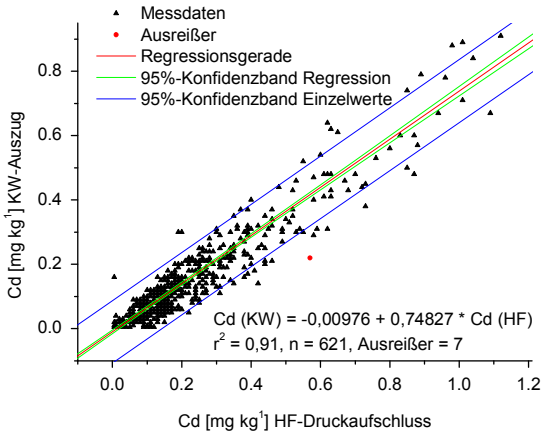
Tabelle 5b: Regressionsgleichungen für die Berechnung „Totalgehalte“ zu „KW-extrahierbare Gehalte“

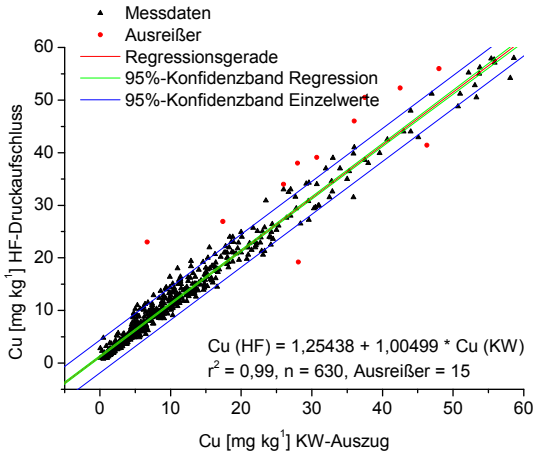
Element	n	Ausreißer	Regressionsgleichung	r^2 α= 0,05	Gültigkeitsbereich HF [mg kg^{-1}] min	max
Fe	354	10	log Fe (KW) = -0,097 + 1,039 * log Fe (HF)	1	1.2	87
Cr (RFA)	461	0	log Cr (KW) = -0,458 + 1,05 * log Cr (RFA)	0.84	1.2	608
Cr (HF)	354	11	log Cr (KW) = -0,046 + 0,87 * log Cr (HF)	0.9	2.9	170
Co	354	22	log Co (KW) = -0,064 + 0,993 * log Co (HF)	0.98	0.46	35
Mg	354	10	log Mg (KW) = -0,092 + 1,002 * log Mg (HF)	0.98	0.19	57
Mn	354	18	log Mn (KW) = -0,197 + 1,059 * log Mn (HF)	0.99	8.1	1900
Hg	354	14	log Hg (KW) = -0,112 + 0,956 * log Hg (HF)	0.95	0.003	1.8
V	354	3	log V (KW) = -0,067 + 0,896 * log V (HF)	0.91	2.8	220

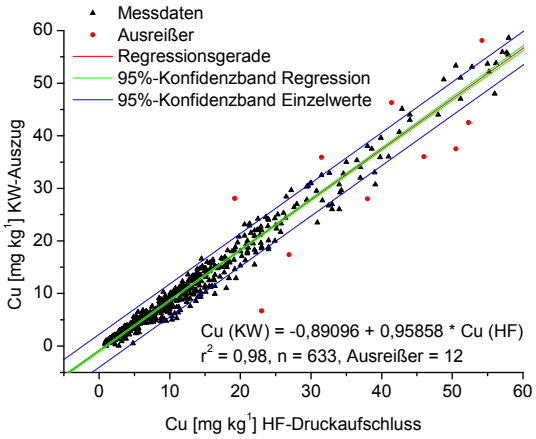
Anhang II:

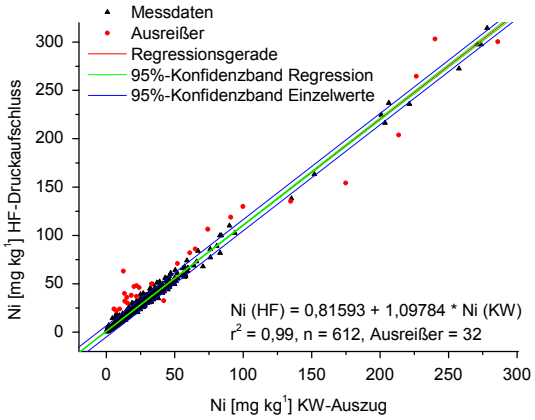
Ergebnisse der Regressionsanalysen zum Gesamtdatensatz für die Elemente Cd, Cu, Ni, Pb und Zn.

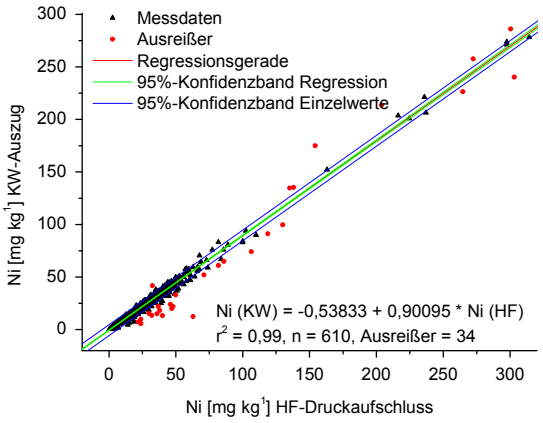


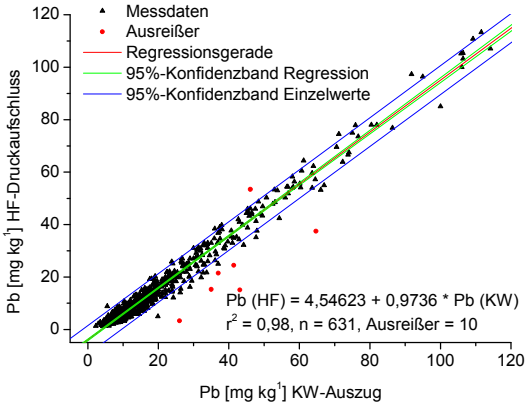


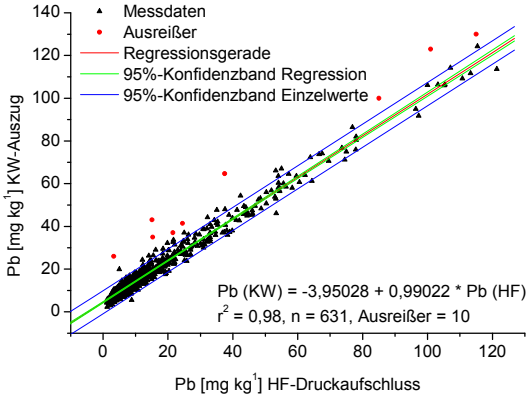


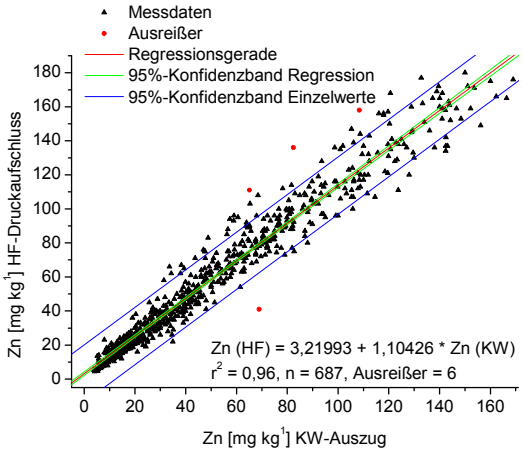


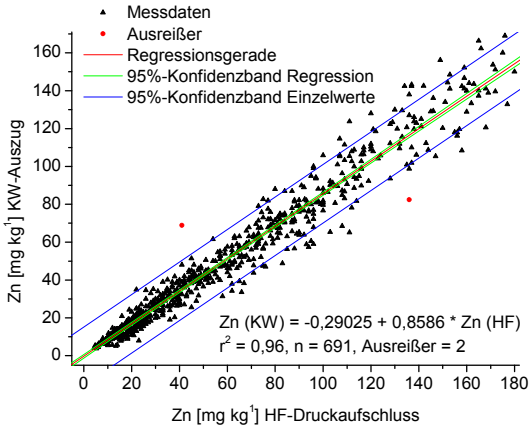





Messdaten
Ausreißer
Regressionsgerade
95%-Konfidenzband Regression
95%-Konfidenzband Einzelwerte
Pb (HF) = 4,54623 + 0,9736 * Pb (KW)
r2 = 0,98, n = 631, Ausreißer = 10
Pb [mg kg-1] HF-Druckaufschluss
Pb [mg kg-1] KW-Auszug


Messdaten
Ausreißer
Regressionsgerade
95%-Konfidenzband Regression
95%-Konfidenzband Einzelwerte
Pb (KW) = -3,95028 + 0,99022 * Pb (HF)
r2 = 0,98, n = 631, Ausreißer = 10
Pb [mg kg-1] KW-Auszug
Pb [mg kg-1] HF-Druckaufschluss


Messdaten
Ausreißer
Regressionsgerade
95%-Konfidenzband Regression
95%-Konfidenzband Einzelwerte
Zn (HF) = 3,21993 + 1,10426 * Zn (KW)
r2 = 0,96, n = 687, Ausreißer = 6
Zn [mg kg-1] HF-Druckaufschluss
Zn [mg kg-1] KW-Auszug


Messdaten
Ausreißer
Regressionsgerade
95%-Konfidenzband Regression
95%-Konfidenzband Einzelwerte
Zn (KW) = -0,29025 + 0,8586 * Zn (HF)
r2 = 0,96, n = 691, Ausreißer = 2
Zn [mg kg-1] KW-Auszug
Zn [mg kg-1] HF-Druckaufschluss