

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 87 (1996)
Heft: 2

Artikel: Untersuchungen zum Nachweis der zeitlichen Stabilität von Schwermetall- und Fluoranalysen in archivierten Bodenproben im Hinblick auf die Dauerbeobachtung = Consideration of the temporal stability of archived soil samples in terms of heavy metal and flu...
Autor: Desaulles, André / Dahinden, Ruedi / Lischer, Peter
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982082>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 27.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Untersuchungen zum Nachweis der zeitlichen Stabilität von Schwermetall- und Fluoranalysen in archivierten Bodenproben im Hinblick auf die Dauerbeobachtung

Consideration of the Temporal Stability of Archived Soil Samples in Terms of Heavy Metal and Fluorine Analyses with Respect to Long-Term Monitoring

Key words: Temporal stability, Archived soil samples, Heavy metals, Fluorine, Long-term monitoring

André Desaulles, Ruedi Dahinden und Peter Lischer

Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau (FAL) –
Institut für Umweltschutz und Landwirtschaft (IUL), 3097 Liebefeld-Bern

Einleitung

Die zeitlichen Veränderungen von Schadstoffgehalten in Böden langfristig zu beobachten und möglichst frühzeitig zu erkennen, ist eine zentrale Aufgabe des Nationalen Bodenbeobachtungsnetzes – kurz NABO genannt (1). Zu diesem Zwecke werden auf Dauerbeobachtungsflächen alle fünf Jahre Bodenproben entnommen. Die Erstbeprobung der 102 NABO-Standorte dauerte von 1985 bis 1989. Ende 1994 wurde die zweite Beprobungsperiode abgeschlossen. Für den Nachweis von zeitlichen Konzentrationsveränderungen wurden die Bodenproben der Erstbeprobung nach ca. fünf Jahren ein zweites Mal parallel mit den entsprechenden Proben der Zweitbeprobung analysiert, um die bestmögliche Reproduzierbarkeit zu erreichen. Voraussetzung ist jedoch, dass die archivierten Bodenproben in bezug auf die angewendeten Analysenverfahren physikalisch und chemisch langfristig stabil bleiben.

Langfristige Veränderungen von Schwermetallkonzentrationen in Böden wurden bisher nur in retrospektiven Studien untersucht (z. B. 2–4). Dabei wurde oft einfach stillschweigend angenommen, dass sich die Bodenproben während der Lagerung nicht ändern (2, 3). Eine Studie (4) weist allerdings darauf hin, dass vor der Lagerung keine Messungen durchgeführt wurden und somit retrospektiv keine sicheren Aussagen über allfällige zeitliche Konzentrationsänderungen möglich sind.

Den Nachweis der langfristigen Stabilität archivierter Bodenproben zu erbringen, ist ein Kernproblem der Dauerbeobachtung, denn die analytischen Verhältnisse verändern sich bereits kurz- und mittelfristig. Die analytische Qualitätssicherung verwendet daher auch Kontrollproben unter der Anforderung, dass ihre Stabilität über einen längeren Zeitraum erwiesen sei (5). Die lückenlose Absicherung der Probenstabilität ist aber auch in zertifiziertem Referenzmaterial trotz grossem Aufwand über lange Zeiträume kaum absolut möglich. Aus diesem Grund werden etwa vorsichtigerweise Verfalldaten festgelegt (6). Die analytischen Ursachen für Veränderungen der laborinternen Reproduzierbarkeit im Zeitraum von mehreren Jahren sind mannigfaltig. Nebst den Auswirkungen methodischer und personeller Änderungen werden in einer Zusammenstellung häufiger Fehlerursachen in einem analytischen Laboratorium weit über hundert mögliche Fehlerquellen genannt, welche die Analysenqualität beeinträchtigen können (5).

Veränderungen des Probenmaterials sind abhängig von den Lagerungsbedingungen und den dabei je nach Intensität und Zeitdauer wirksamen physikalischen, chemischen sowie biologischen Prozessen. Bodenproben können kurz- bis mittelfristig Veränderungen von Wassergehalt sowie Umwandlungen und Abbau der organischen Substanz aufweisen, die zu Gewichts- und Volumenänderungen sowie Rückstandsanreicherungen führen. Kurz- bis langfristig sind auch chemische Interferenzen und Änderungen der Bindungsverhältnisse möglich. Für die Festlegung von Schwermetallen im Boden werden in der Reihenfolge zunehmender Bindungsstärke und benötigter Zeitdauer fünf Möglichkeiten genannt (7):

- Adsorption an Oberflächen anorganischer und organischer Bodenkomponenten;
- Einschluss in biologische Organismen und ihre Rückstände im Boden;
- Fällung unter Bildung einer neuen definierten Phase;
- Okklusion während der Bildung neuer Festphasen, in welchen Schwermetalle nicht Hauptbestandteil sind;
- Diffusion in das Kristallgitter von Bodenmineralien.

Inwieweit sich Veränderungen von Proben analytisch auswirken, hängt vom gewählten Analysenverfahren ab. Echte Totalanalysen sind in bezug auf Veränderungen der Bindungsverhältnisse im Gegensatz zu Teilextraktionen nicht empfindlich. Dagegen führt der Abbau organischer Substanz bei allen Analysenverfahren anorganischer Stoffe zu Rückstandsanreicherungen. Aussagen über die zeitliche Stabilität archivierter Bodenproben setzen deshalb die Berücksichtigung der spezifischen Lagerungsbedingungen sowie der angewendeten Analysenverfahren voraus.

Material und Methoden

Als Probenmaterial wurde einerseits ein Kollektiv von 227 Bodenproben des NABO (1) verwendet, die über den Analysenzeitraum von März 1988 bis Oktober 1994 laufend im Abstand von ca. fünf Jahren im gleichen Laboratorium mit den gleichen Analysenverfahren ein zweites Mal gemessen wurden. Es handelt sich

dabei um Mischproben aus dem Oberboden (0–20 cm) von Landwirtschafts-, Wald- und naturnahen Freilandstandorten aus der ganzen Schweiz. Weiter wurde eine laborinterne Kontrollprobe verwendet, die während beinahe sieben Jahren in jeder Messserie verdeckt mitlief und eine Zeitreihe mit teilweise unregelmässigen, aber grossteils sechswöchigen Messabständen darstellt. Je nach Element fiel während der Messperiode eine unterschiedliche Anzahl Resultate an: 50 bei Pb, Cu, Cd, Zn, 49 bei Ni, Cr, Co und 91 bei F. Die Kontrollprobe ist eine feingemahlene Mischprobe verschiedener Böden der Fraktion < 0,2 mm und weist folgende Bodenkenndaten auf: pH (H₂O) 6,2, 3,6% org. C und 21% Ton.

Die Bodenproben des NABO wurden nach der «Wegleitung für die Probenahme und Analyse von Schadstoffen im Boden» (8) entnommen, vorbereitet, gelagert und analysiert. Die Proben wurden in einem Ofen mit Umluft bei 40 °C getrocknet, auf 2 mm abgesiebt und dann in Gläsern mit dichten Schraubdeckeln bei Raumtemperatur gelagert. Folgende Analysenverfahren kamen zur Anwendung:

Schwermetallanalytik

10 g der Laborprobe werden in einem 500 ml Erlenmeyerkolben, der mit einem Uhrglas bedeckt ist, mit 100 ml 2 M HNO₃ (138,5 ml HNO₃ 65% auf 1000 ml verdünnt) während 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Im Filtrat (Faltenfilter Schleicher + Schüll 602 1/2 eh) werden die Schwermetalle mittels Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt: Pb, Cu, Zn, Ni, Cr mit Flammen-AAS und Cd, Co mit Graphitrohr-AAS und Zeemann-Kompensation.

Fluoranalytik

0,5 g der Laborprobe werden in einer Nickelschale zusammen mit 20 Plätzchen NaOH (ca. 4 g) auf einem elektrischen Brenner geschmolzen. Nach dem Abkühlen der Schmelze wird diese mit dest. Wasser versetzt und bis zur Auflösung stehen gelassen. Die Lösung wird mit Wasser quantitativ in einen 200 ml Messkolben gespült, welcher 25 ml 1,5 M Zitronensäure enthält, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und mit einer fluoridsensitiven Elektrode gemessen.

Die Resultatangabe erfolgt gemäss VSBo (9) gewichtsbezogen auf bei 40 °C getrocknete Proben.

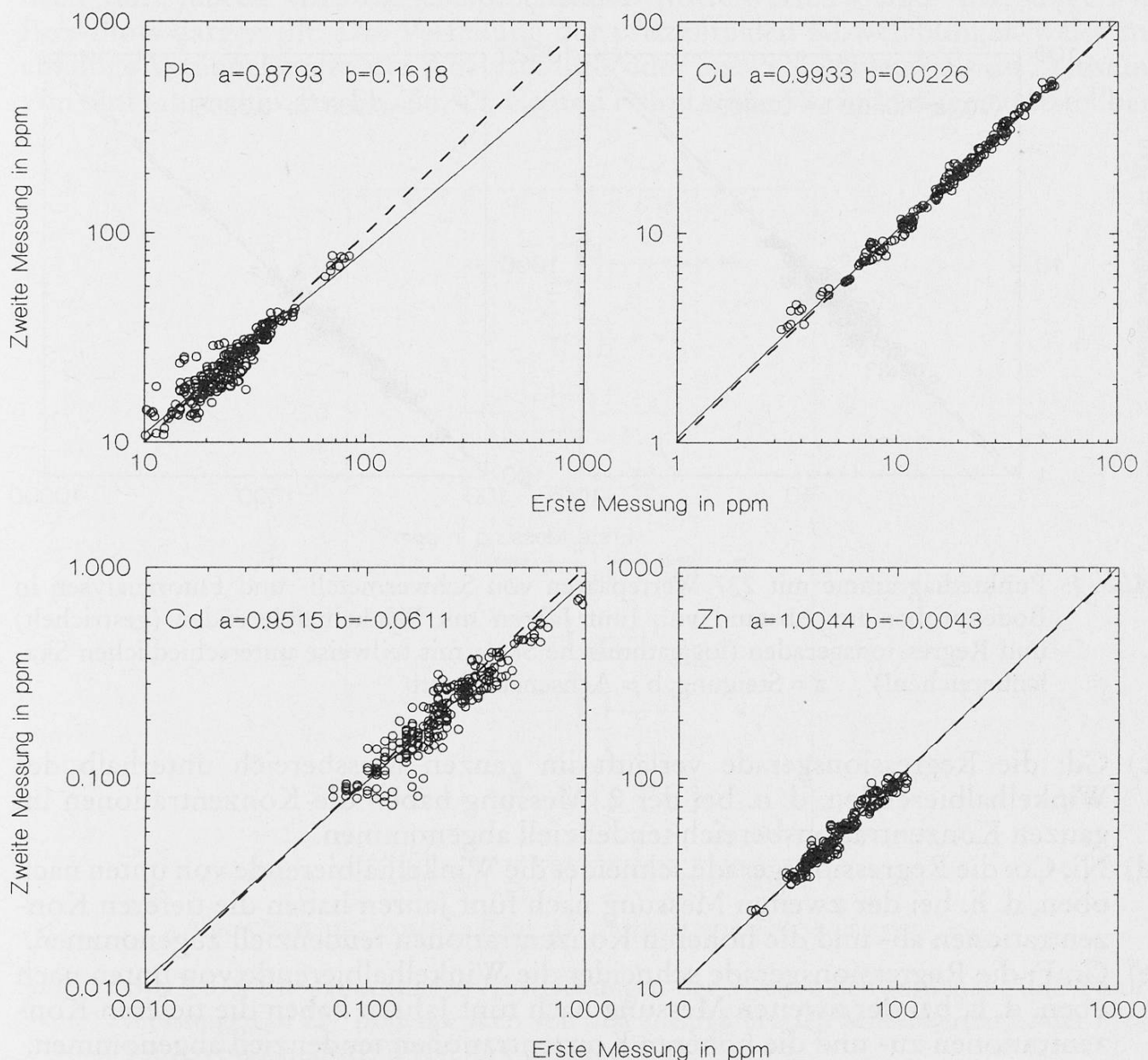
Resultate und Diskussion

Die 227 Wertepaare der im Abstand von ca. fünf Jahren gemessenen NABO-Proben sind in Punktediagrammen (logarithmische Skala) zusammen mit den Winkelhalbierenden und den berechneten Regressionsgeraden in Abbildung 1 dargestellt. Aus der Lage der Gerade zur Winkelhalbierenden lässt sich nun ablesen, ob, wie stark und in welchen Bereichen sich die zweiten Messungen von den ersten unterscheiden. Da aber neben der Zielgrösse Y (2. Messung) auch die erklärende

Variable X (1. Messung) mit Messfehlern behaftet ist, führen die üblichen Methoden zur Schätzung der Parameter der Regressionsgeraden zu falschen Ergebnissen. Insbesondere werden die Steigungen der Geraden unterschätzt. Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Berechnung der Regressionsparameter stützt sich auf *Wald* (10) und schätzt die gewünschten Parameter ohne systematischen Fehler.

Folgende Sachverhalte sind aus Abbildung 1 herauszulesen: die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche der einzelnen Elemente in den Bodenproben treten deutlich hervor, wobei Cd im unteren und F im oberen Bereich liegt. Je nach Element lassen sich verschiedene Situationen unterscheiden:

- Zn: nahezu perfekte Übereinstimmung der Regressionsgerade zur Winkelhalbierenden.
- Cu: die Regressionsgerade verläuft im ganzen Messbereich oberhalb der Winkelhalbierenden, d. h. bei der 2. Messung haben die Konzentrationen im ganzen Konzentrationsbereich tendenziell zugenommen.



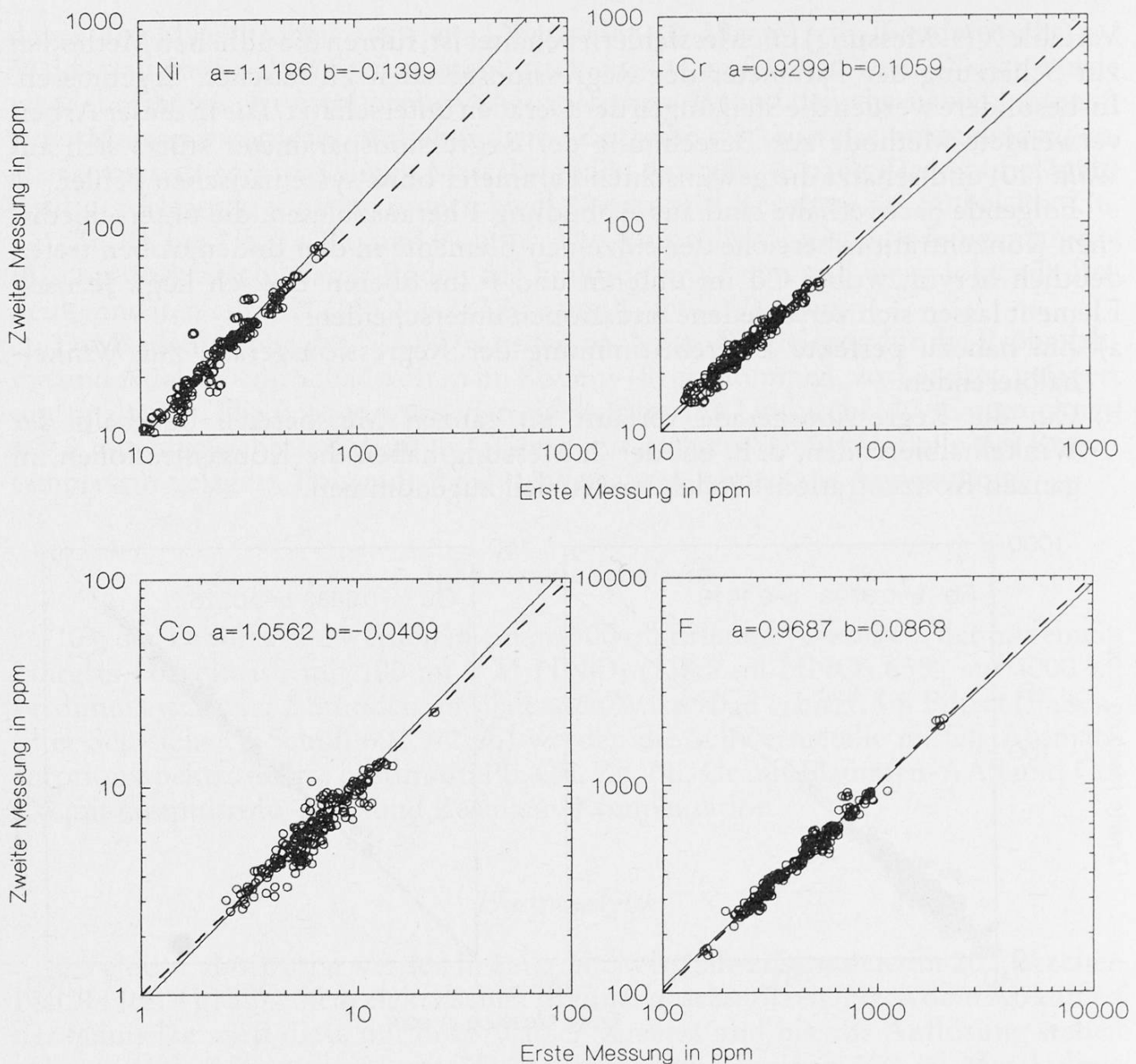
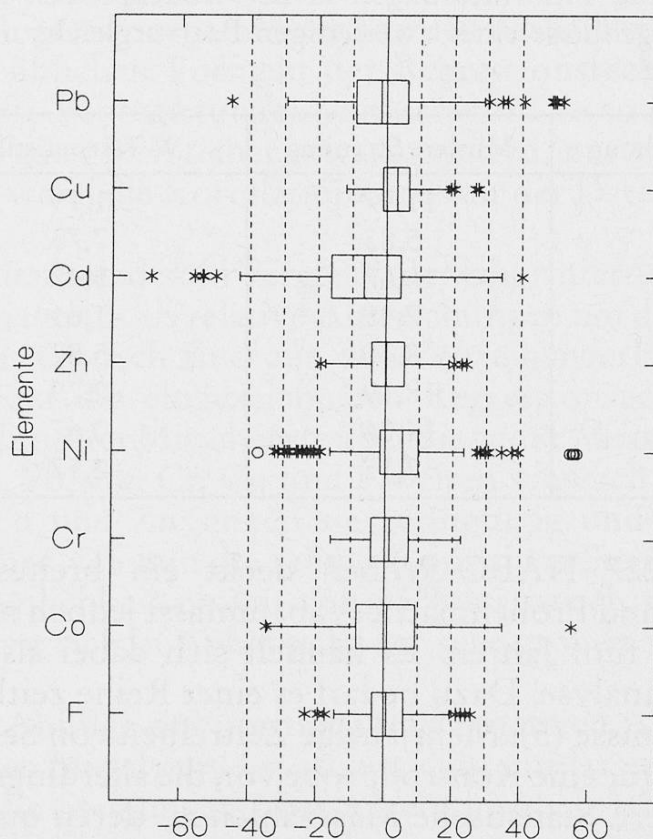


Abb. 1. Punktediagramme mit 227 Wertepaaren von Schwermetall- und Fluoranalysen in Bodenproben im Abstand von fünf Jahren mit Winkelhalbierenden (gestrichelt) und Regressionsgeraden (logarithmische Skala mit teilweise unterschiedlichen Skalenbereichen!) a = Steigung; b = Achsenabschnitt

- c) Cd: die Regressionsgerade verläuft im ganzen Messbereich unterhalb der Winkelhalbierenden, d. h. bei der 2. Messung haben die Konzentrationen im ganzen Konzentrationsbereich tendenziell abgenommen.
- d) Ni, Co: die Regressionsgerade schneidet die Winkelhalbierende von unten nach oben, d. h. bei der zweiten Messung nach fünf Jahren haben die tieferen Konzentrationen ab- und die höheren Konzentrationen tendenziell zugenommen.
- e) Cr, F: die Regressionsgerade schneidet die Winkelhalbierende von unten nach oben, d. h. bei der zweiten Messung nach fünf Jahren haben die tieferen Konzentrationen zu- und die höheren Konzentrationen tendenziell abgenommen.

Rückstandsanreicherungen durch den Abbau organischer Substanz sind auszuschliessen, weil ihr Effekt für alle Bodenproben gleichgerichtet verlaufen würde. Die unterschiedlichen Streuungen sind element- und damit bis zu einem gewissen Grad auch konzentrationsspezifisch. Bei Cu, Zn, Cr und F sind sie allgemein kleiner als bei Pb, Cd, Ni und Co. Die Einflüsse der Probenheterogenität scheinen unwesentlich zu sein, wie die geringen Streuungen der F-Messungen mit einer 20mal kleineren Einwaage gegenüber den Schwermetallanalysen belegen. Die ausgeprägte Analogie zu Ringversuchsergebnissen (11) sind ein Hinweis für analytische und nicht probenbedingte Ursachen der festgestellten laborinternen Reproduzierbarkeit. Bei einigen Elementen sind die Achsenabschnitte auf einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 95% zwar signifikant von null und die Steigungen von eins verschieden, angesichts der geringen Abweichungen der beiden Geraden innerhalb der Punktescharen ist dies jedoch kaum von praktischer Bedeutung.

In Abbildung 2 sind die prozentualen Abweichungen der zweiten Messungen nach fünf Jahren von den entsprechenden Mittelwerten beider Messungen in Box-Plots dargestellt. Die Verteilung der prozentualen Abweichungen weist auf allfällige Veränderungen der Analytik und/oder des Probenmaterials im Zeitraum von fünf Jahren hin. Bei Pb, Zn, Cr, Co und F sind kaum Veränderungen feststellbar.



Abweichung von Messung 2 zu den Mittelwerten beider Messungen in %

Abb. 2. Box-Plots der prozentualen Abweichungen der zweiten Schwermetall- und Fluormessungen in 227 Bodenproben von den entsprechenden Mittelwerten beider Messungen im Zeitabstand von fünf Jahren

Bei Cu und Ni überwiegen positive Abweichungen. Bei Cd dagegen liegen die zweiten Messungen mehrheitlich tiefer.

In Tabelle 1 fällt auf, dass die mittleren prozentualen Abweichungen und die Werte der *Wilcoxon*-Teststatistik recht gut übereinstimmen. Aus den p-Werten ist überdies ersichtlich, dass die mittleren prozentualen Abweichungen der 227 Wertepaare bei Cu, Cd und Ni statistisch signifikant von Null verschieden sind. Dies darf aber nicht überinterpretiert werden. Es ist allgemein so, dass in zu kleinen Stichproben selbst grosse, praktisch bedeutungsvolle Effekte nicht nachgewiesen werden können, da sie sich nicht klar von grossen, möglichen zufälligen Fehlern abheben, während in grossen Stichproben auch Bagatelleffekte als «statistisch signifikant» deklariert werden können. Wichtig ist aber, ob ein Effekt von relevanter Grösse vorliegt oder nicht (12). Die wesentliche Frage ist nicht: «sind die Differenzen signifikant von Null verschieden?», sondern: kann man zuverlässig aussagen a) «die Gehalte haben zugenommen» oder b) «die Gehalte haben abgenommen» oder c) «die vorliegenden Daten erlauben keine eindeutige Aussage». In unserem Fall lautet die Antwort c). Die bedeutet aber keinesfalls, dass die Nullhypothese, «die Proben haben sich nicht verändert», bewiesen ist.

Tabelle 1. Mittlere prozentuale Abweichungen und Variationskoeffizienten von je zwei Schwermetall- und Fluormessungen in 227 Bodenproben im Abstand von 5 Jahren sowie Ergebnisse eines zweiseitigen Paarvergleichs mit dem Wilcoxon-Rangsummentest

Element	Mittl. Abweichung	Mittlere Streuung	W-Teststatistik	p-Wert
Pb	1,51	11,97	1,19	0,235
Cu	-3,29	5,83	-7,73	0,000
Cd	6,32	16,67	5,47	0,000
Zn	-0,84	7,49	-1,61	0,107
Ni	-4,72	8,40	-5,87	0,000
Cr	-1,56	8,19	-2,79	0,005
Co	-0,49	14,06	-0,67	0,506
F	-1,03	7,17	-2,17	0,030

Das Kollektiv der 227 NABO-Proben deckt ein breites Spektrum der Konzentrationsbereiche und Probenmatrices ab, umfasst jedoch nur zwei Messungen im Abstand von ca. fünf Jahren. Es handelt sich dabei also nicht um eine systematische Zeitreihenanalyse. Dazu bedarf es einer Reihe zeitlich aufeinanderfolgender Analysenergebnisse (5). Mehrjährige Zeitreihen von Schwermetall- und Fluoranalysen liegen nur für eine Kontrollprobe vor, die allerdings nur eine einzige Probenmatrix repräsentiert. Statistische Masszahlen zu deren quantitativen Charakterisierung sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die arithmetischen Mittelwerte der Kontrollprobe liegen bei allen Elementen im mittleren Konzentrationsbereich des NABO-Probenkollektivs (vgl. Abb. 1) und repräsentieren dieses somit recht gut.

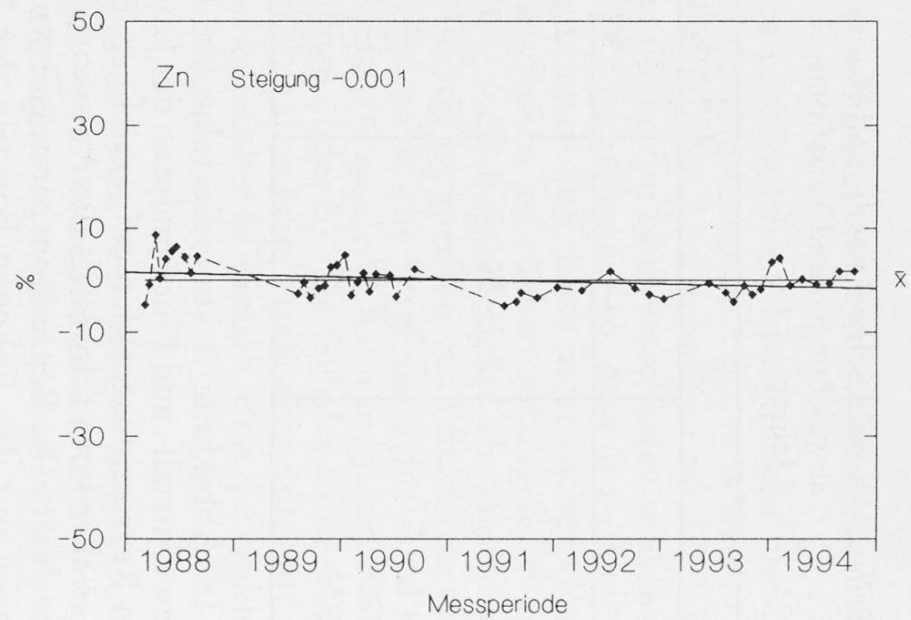
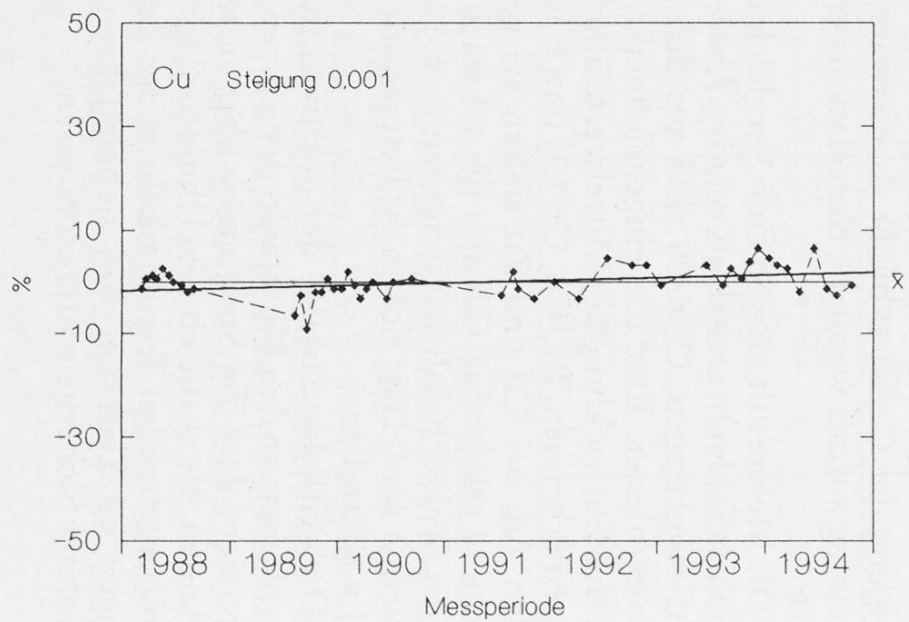
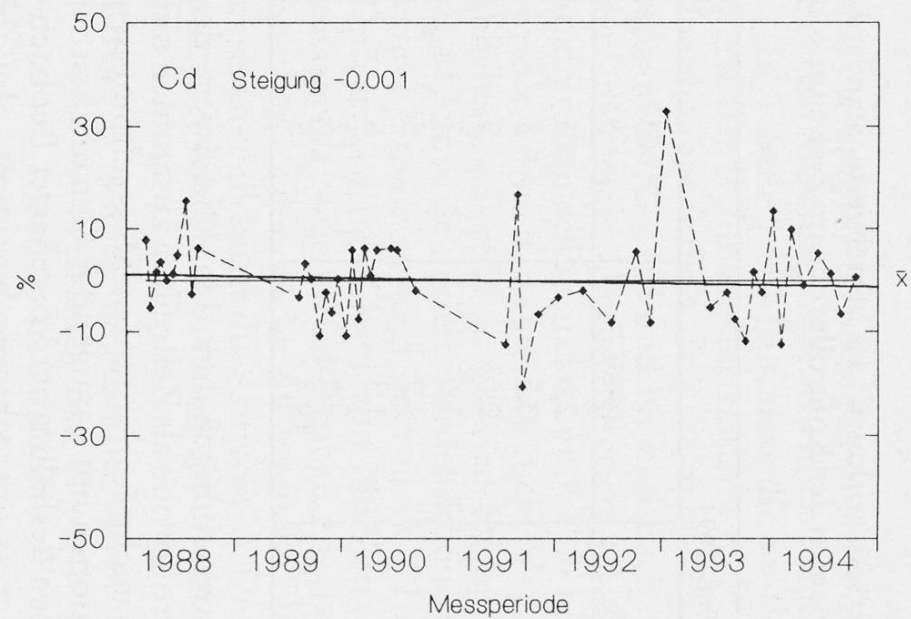
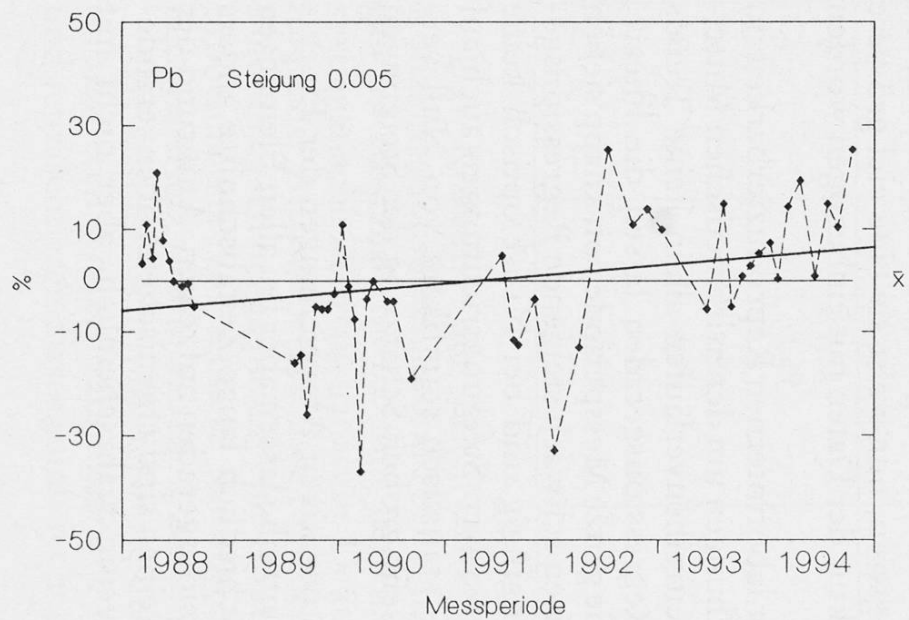
Tabelle 2. Anzahl Schwermetall- und Fluoranalysen, arithmetische Mittelwerte, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten der Kontrollprobe im Zeitraum von 7 Jahren

Messperiode 1988–1994				
Element	<i>n</i>	\bar{x} (ppm)	<i>s</i> (ppm)	CV (%)
Pb	50	20,1	2,6	13
Cu	50	15,2	0,5	3
Cd	50	0,31	0,03	9
Zn	50	51,0	1,6	3
Ni	49	20,4	1,2	6
Cr	49	23,1	1,3	6
Co	49	4,9	0,6	12
F	91	350,5	18,4	5

In Abbildung 3 sind die relativen Abweichungen um den Mittelwert der Schwermetall- und Fluoranalysen der Kontrollprobe als Zeitreihen zusammen mit den Regressionsgeraden aufgezeichnet. Bei nicht äquidistanten Messzeitpunkten ist es allerdings schwierig, die Autokorrelationen mit genügender Genauigkeit zu berechnen. Die Regressionsparameter wurden deshalb trotz korrelierter Beobachtungen mit den üblichen Formeln der Regressionsrechnung bestimmt, obwohl diese unkorrelierte Beobachtungen voraussetzt. Die so gefundene Schätzung der Steigung der Geraden bleibt aber erwartungstreu, nur weist sie eine viel grössere Streuung auf, als wenn die Korrelationsstruktur der Daten mit einbezogen worden wäre.

Die Messresultate sind zum Vergleich der laborinternen Reproduzierbarkeit im gleichen Skalenmassstab als relative Abweichungen um den arithmetischen Mittelwert eingetragen. Optisch sind aus den Zeitreihenverläufen allein keine Trends herauszulesen. Erst die eingezeichneten Regressionsgeraden lassen die lineare, relative Entwicklung der Mittelwerte über die ganze Messperiode von knapp sieben Jahren erkennen. Pb, Cu, Cr, Co und F weisen schwach steigende Regressionsgeraden auf, bei Cd und Zn sinken sie geringfügig und bei Ni ist optisch keine Steigung erkennbar. Ob nun die schwach positiven Steigungsrichtungen auch auf einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 95% statistisch signifikant von Null verschieden sind, lässt sich in Anbetracht der sehr groben Schätzung der Steigungen kaum feststellen.

Die zeitliche Abfolge der positiven und negativen Abweichungen der Einzelmessungen um den Mittelwert der ganzen Zeitreihe lassen aber bei allen Elementen erkennen, dass die Steigungen über unterschiedlich lange Zeitabschnitte anders verlaufen, als es die eingezeichneten Regressionsgeraden aufzeigen. Aufgrund der vorübergehenden Trendumkehren der Zeitreihen sind chemische Probenveränderungen im Zeitraum von sieben Jahren wenig wahrscheinlich, aber nicht mit absoluter Sicherheit auszuschliessen.



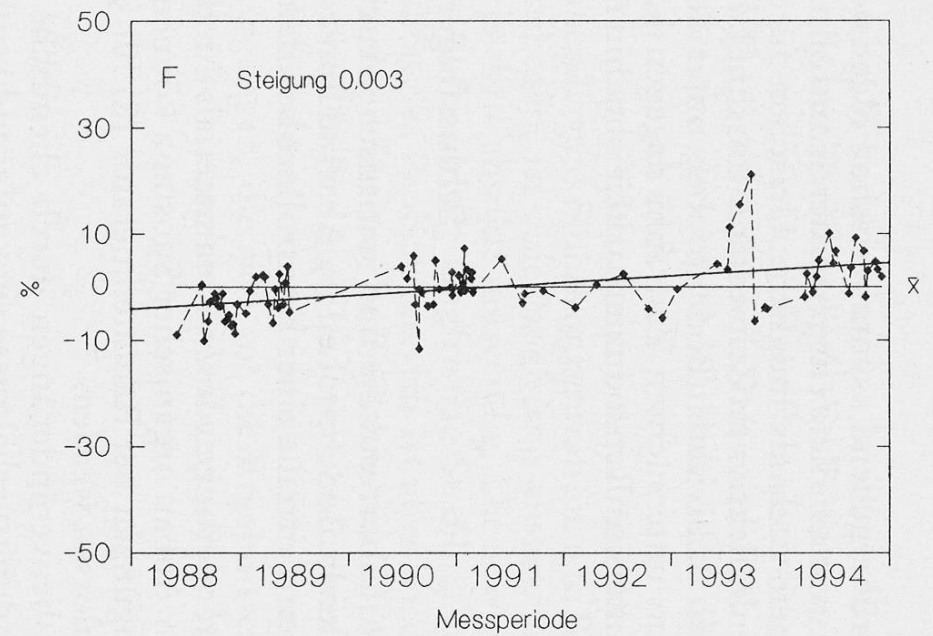
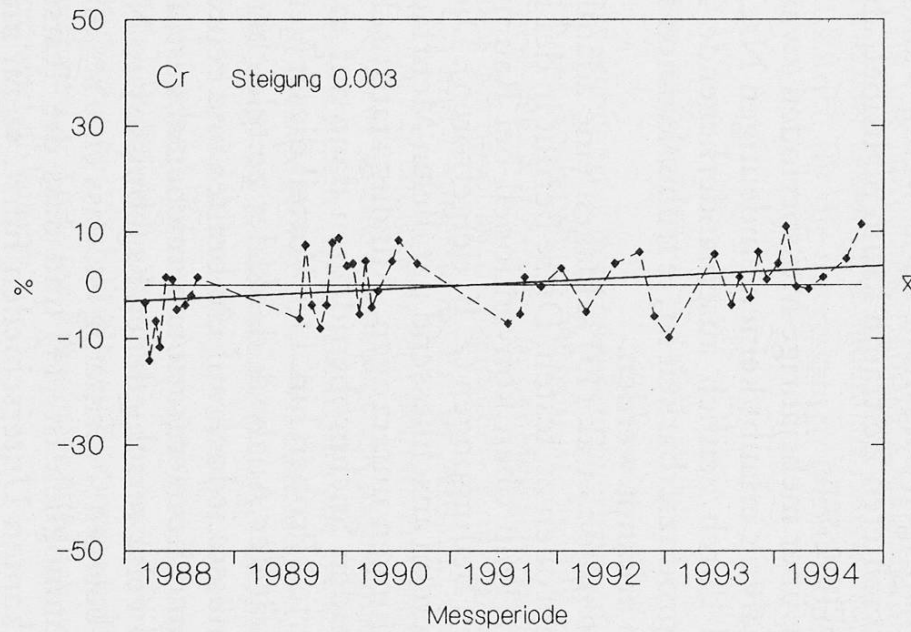
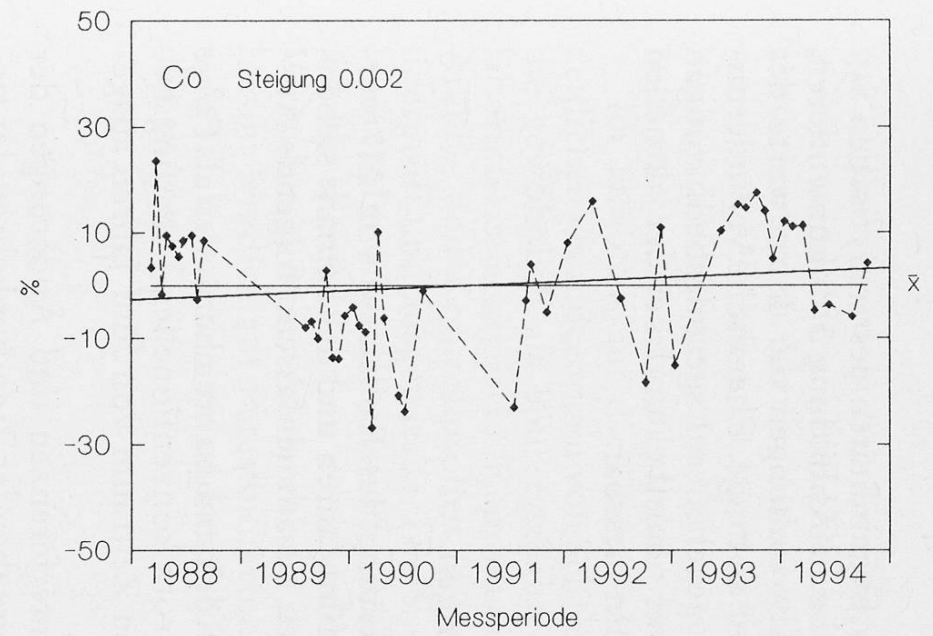
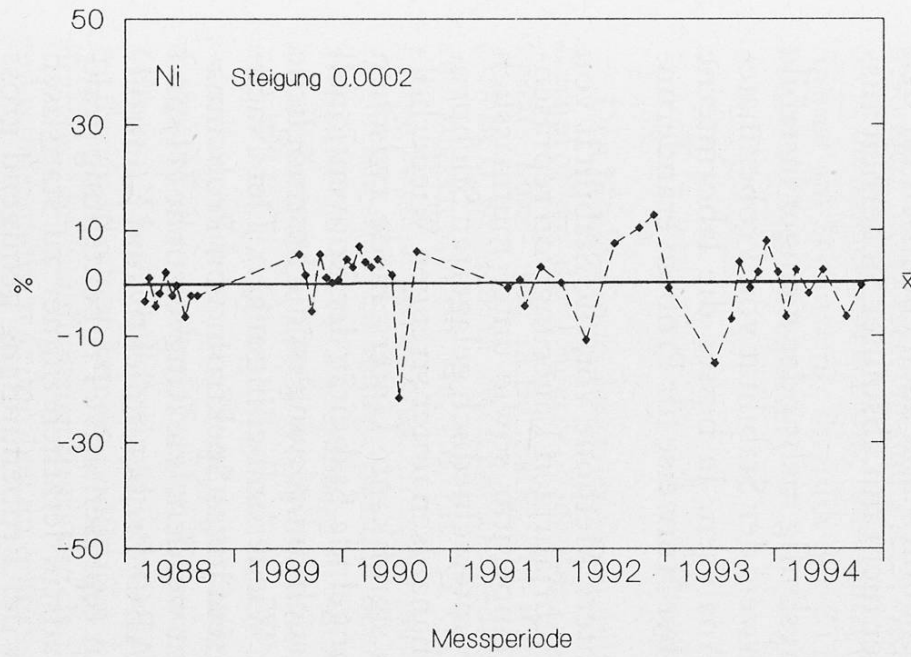


Abb. 3. Prozentuale Abweichungen um den arithmetischen Mittelwert und Regressionsgeraden der Zeitreihen von Schwermetall- und Fluoranalysen der Kontrollprobe

Vorübergehend asymmetrische Folgen von Instabilitäten des analytischen Systems, wie sie die Zeitreihen der Kontrollprobe in Abbildung 3 dokumentieren, kommen auch als mögliche Ursachen für Abweichungen der Mittelwerte des Probenkollektivs im Zeitabstand von fünf Jahren in Frage. Chemische Veränderungen der archivierten Bodenproben unter den gegebenen Lagerungsbedingungen sind im untersuchten Zeitraum dagegen kaum plausibel und bei der aktuellen laborinternen Reproduzierbarkeit ohnehin nicht messbar.

Schlussfolgerungen

Die Laborresultate und statistische Auswertung des Kollektivs von 227 verschiedenen Bodenproben im Abstand von ca. fünf Jahren und der beinahe siebenjährigen Zeitreihe einer Kontrollprobe erlauben zusammenfassend folgende Aussagen:

- Veränderungen des Probenmaterials durch Rückstandsanreicherungen als Folge von Abbau organischer Substanz können trotz konventionellen Lagerungsbedingungen bei Raumtemperatur (8) für den Zeitraum von fünf Jahren ausgeschlossen werden.
- Probenveränderungen durch chemische Interferenzen und Änderungen der Bindungsverhältnisse sind aufgrund vorübergehender Trendumkehren der siebenjährigen Messreihe zwar wenig wahrscheinlich und auch chemisch für den betrachteten Zeitraum kaum plausibel, aber nicht mit absoluter Sicherheit auszuschliessen.
- Die über mehrjährige Messperioden zwangsläufig mehr oder weniger instabile Analytik erlaubt keinen eindeutigen Nachweis der Stabilität von Probenmaterial durch zeitlich auseinanderliegende Analysen. Je besser die laborinterne Reproduzierbarkeit ist, je früher können aber Hinweise für Probenveränderungen erkannt werden.

Thompson et al. (13) schlagen eine adäquatere Methode vor, die Stabilität von Bodenproben zu testen. Diese beruht in der mehrjährigen Lagerung von repräsentativen Teilproben konventionell bei Raumtemperatur sowie unter mutmasslich stabilen Bedingungen (z. B. tiefgefroren). Die unterschiedlich gelagerten Stichproben werden anschliessend parallelen Mehrfachanalysen unter strengen Wiederholbedingungen unterzogen. Allfällig statistisch signifikante Unterschiede zwischen den beiden Stichproben deuten dann auf mangelnde Stabilität der konventionell gelagerten Proben hin. Der Vorteil dieser Versuchsanordnung ist die bestmögliche Stabilität der Analytik dank der zeitgleichen Wiederholbedingungen. Der Nachweis müsste jedoch auf ein breites und repräsentatives Spektrum von Probenmatrices und Konzentrationsbereichen abgestützt werden, wie Ringversuche (11) und die teilweise verschiedenen Ergebnisse von NABO-Probenkollektiv und Kontrollprobe belegen. Nachteilig ist, dass eine absolut repräsentative Probenteilung praktisch unmöglich ist (14) und dass die Teststatistik letztlich immer zu statistisch signifikanten Unterschieden führt, wenn nur der Probenumfang genügend gross

ist. Deshalb wird in der Literatur (vgl. 12) vorgeschlagen, die in der Routine verbreiteten statistischen Signifikanztests durch Schätzungen von Vertrauensbereichen zu ersetzen. Vertrauensintervalle sagen nicht nur, ob ein Parameter beispielsweise null sein kann, sie sagen auch, wie gross der Parameter etwa ist (15). Offen bleibt, ob die definierten Vertrauensbereiche nur auf die instabile Analytik oder auch auf Probenveränderungen zurückzuführen sind.

Im Hinblick auf die Dauerbeobachtung als Instrument der Früherkennung zeitlicher Veränderungen von Schwermetall- und Fluorkonzentrationen in Böden, die gewöhnlich als Spurengehalte vorliegen, ist eine langfristig ausgezeichnete laborinterne analytische Reproduzierbarkeit absolut notwendig. Diese wird mit Archiv- und Kontrollproben, die als Anforderung langfristige Stabilität haben, überprüft und ausgewiesen. Die Stabilität des Probenmaterials ist aber wiederum laboranalytisch und statistisch nachzuweisen. Statistische Prüfverfahren vermögen jedoch alleine nicht zu entscheiden, ob allfällige signifikante Unterschiede auf Veränderungen der Analytik oder der Proben zurückzuführen sind. Der Entscheid beruht letztlich auf Plausibilitätsüberlegungen, die sich auf die Ergebnisse einer adäquaten analytischen und statistischen Versuchsplanung mit geeigneten Methoden abstützen.

Dank

Wir danken allen an der Analytik beteiligten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern und ganz besonders *Silvia Geering* und *Edith Meier* für die jahrelange, rigorose Qualitätskontrolle, ohne die Dauerbeobachtung unmöglich ist. Unser Dank geht zudem an Herrn *Prof. H.R. Künsch* am Seminar für Statistik der ETH Zürich für die interessanten Diskussionen und konstruktiven Anregungen.

Zusammenfassung

Den Nachweis der langfristigen Stabilität archivierter Bodenproben zu erbringen, ist ein Kernproblem der Dauerbeobachtung, denn die analytischen Verhältnisse verändern sich bereits kurz- und mittelfristig. Im Rahmen des Nationalen Bodenbeobachtungsnetzes (NABO) wurden in zwei unterschiedlichen Stichproben die zeitlichen Konzentrationsänderungen von Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Cr, Co und F untersucht. Ein im Abstand von fünf Jahren zweimal gemessenes Probenkollektiv von 227 landesweit repräsentativen Oberböden zeigte bei allen Elementen positive oder negative mittlere Konzentrationsabweichungen zwischen 0,8–6,3%. Die beinahe siebenjährige Zeitreihe einer Kontrollprobe weist durch leichte Steigungen der Regressionsgeraden auf geringe Konzentrationszunahmen bei Pb, Zn und F hin. Bei allen Elementen lassen sich aber mehr oder weniger lange Teilperioden erkennen, in denen der Trend gegenläufig zur eingezeichneten Regressionsgeraden verläuft. Aufgrund der vorübergehenden Trendumkehren sind chemische Probenveränderungen im Zeitraum von sieben Jahren wenig wahrscheinlich. Zeitlich mittelfristig auseinanderliegende Analysen erlauben keinen eindeutigen Nachweis der Stabilität von Probenmaterial. Die Eignung, den Stabilitätsnachweis durch gleichzeitige Analysen von unterschiedlich gelagerten repräsentativen Teilproben zu erbringen, wird diskutiert.

Résumé

Compte tenu des changements à court et à moyen terme des conditions analytiques, l'un des problèmes fondamentaux de l'observation à long terme consiste à prouver la stabilité durable d'échantillons de sols archivés. Le Réseau national d'observation des sols (NABO) a permis d'évaluer les variations dans le temps de concentrations de Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Cr, Co et F à partir de deux collectifs de données. Le premier collectif – 227 échantillons d'horizons supérieurs provenant de toute la Suisse – a fait l'objet de deux séries d'analyses réparties sur cinq ans dont il ressort des déviations positives ou négatives de l'ordre de 0,8 à 6,3% par rapport à la concentration moyenne. Le second correspond à une série de mesures effectuées pendant sept ans sur un échantillon de contrôle et indique de faibles augmentations des concentrations de Pb, Zn et F attestées par des droites de régression légèrement ascendantes. A noter cependant que pour tous les éléments, les tendances suivent, sur des périodes plus ou moins longues, une évolution contraire aux inclinaisons des droites de régression. Par conséquent, une altération chimique des échantillons semble peu probable pendant cet intervalle d'observation. Les séries d'analyses espacées dans le temps ne sont donc pas aptes à prouver la stabilité des échantillons. Le présent article traite également de l'aptitude d'analyses parallèles d'échantillons représentatifs, archivés dans des conditions différentes.

Summary

To prove the stability of archived soil samples is a basic problem of long-term monitoring, since the analytical conditions change even in short to medium terms. Within the Swiss soil monitoring network (NABO) the temporal change of the concentrations of Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Cr, Co and F in soil samples have been investigated in two different data sets. The first one originates from 227 countrywide topsoil samples which were analysed twice within five years. All elements show positive or negative deviations from the mean concentrations between 0.8–6.3%. The second data set consists of a series of analyses of a single check sample obtained over nearly seven years. It shows evidence of slight temporal increases in the concentrations of Pb, Zn and F, according to the slopes of the corresponding regression lines. For all elements, however, there are inverse short-term trends with respect to the overall slope of the regression lines. In spite of these temporary inversions, chemical alterations of the samples are unlikely to occur over a period of seven years. Analyses spread over time cannot prove the stability of sample material. The suitability of synchronous analyses of representative subsamples archived under different conditions is discussed.

Literatur

1. BUWAL (Hrsg.): NABO – Nationales Bodenbeobachtungsnetz: Messresultate 1985–1991. Schriftenreihe Umwelt Nr. 200. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 1993.
2. Jones, K.C. and Symon, C.J.: Retrospective analysis of an archived soil collection: I. metals. *The Sci. Total Environ.* **61**, 131–144 (1987).
3. Christensen, T.H. and Tjell, J.C.: Long term trends in heavy metal contents of agricultural soils. In: Vernet, J.-P. (ed.): *Heavy metals in the environment*. Int. Conf. Geneva, September 1989. Vol. II: 287–290 (1989).

4. *Martin, W., Ruppert, H. und Fried, G.*: Veränderung von Elementgehalten, pH-Wert und potentieller Kationenaustauschkapazität in ausgewählten Böden Bayerns. GLA-Fachberichte 6: 3–35. Bayerisches Geologisches Landesamt; München 1991.
5. *Funk, W., Dammann, V. und Donnevert, G.*: Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1992.
6. *Griepink, B.*: Quality and certified reference material. In: Lieth, M. and Markert, B. (eds), Element concentration cadasters in ecosystems, pp. 181–205. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1990.
7. *Häni, H.*: Bedeutung der Bodenfestphase im Hinblick auf das Verhalten von Schadstoffen. Schweiz. Landw. Forsch. **23**, 201–208 (1984).
8. Wegleitung für die Probenahme und Analyse von Schadstoffen im Boden. 1987 (korrigierter Nachdruck 1989). Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft und Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene (Hrsg.). Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
9. Verordnung über Schadstoffe im Boden (VSBo) vom 9. Juni 1996. SR 814.12 Bern.
10. *Wald, A.*: The fitting of straight lines if both variables are subject to error. Ann. Math. Statistics **11**, 284–300 (1940).
11. *Desaules, A., Dahinden, R., Keller, T., Lischer, P. und Houba, V.J.G.*: Die Vergleichbarkeit der Analysenresultate von Schwermetall- und Fluoridkonzentrationen in Bodenproben. Schriftenreihe der FAC Nr. 15. Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene (FAC), Liebefeld 1993.
12. *McBride, G.B., Loftis, J.C. and Adkins, N.C.*: What do significance tests really tell us about the environment? Environm. Management **17**, 423–432 (1993).
13. *Thompson, M. and Ramsey, M.H.*: Quality concepts and practices applied to sampling – An exploratory study. Analyst **120**, 261–270 (1995).
14. *Gy, P.M.*: Sampling: The foundation-block of analysis. Mikrochim. Acta (Wien) II, 457–466 (1991).
15. *Stabel, W.A.*: Statistische Datenanalyse. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1995).

Dr. André Desaules
Eidgenössische Forschungsanstalt für
Agrarökologie und Landbau (FAL)
Institut für Umweltschutz und
Landwirtschaft (IUL)
CH-3097 Liebefeld-Bern