

# Orientierungswerte für Elementgehalte in Graskulturen

## Der lange Weg zu Beurteilungswerten



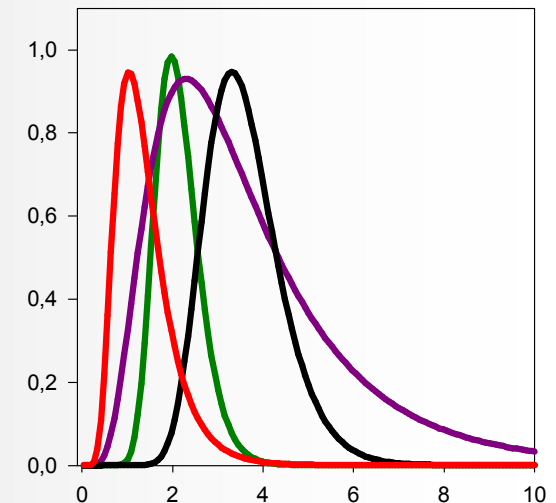
**ad-hoc-Unterarbeitsgruppe "3857\_2"**

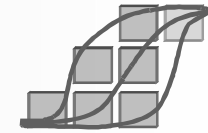
**Ludwig Peichl** (BayLfU Augsburg)

**Michael Außendorf** (BayLfU Augsburg)

**Richard Öhlinger** (AGES Linz)

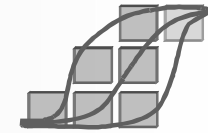
**Reinhard Kostka-Rick** (Echterdingen)





## INHALT

- **kurzer 'historischer' Abriss**
- **Aufgabenstellung**, Grundkonsens
- genutzte **Datensätze** (Gebietsdatensätze)
- Beobachtungen zur Charakteristik der Datenverteilungen
- **Ausreißer**: erkennen und eliminieren
- Beurteilungskriterium "**Orientierungswert**"
- **Robustheit** der Beurteilungskriteriums
- **Aggregation** von Gebietsdatensätzen JA oder NEIN?
- **Offene Fragen**: auch auf **Jahresmittelwerte** anwendbar?
- auch auf **Einzeluntersuchungen** anwendbar?



## früher (bis $\approx$ 2003):

**Reinluftwerte** aus **Reinluft-Klimakammern**  
und **Reinluft-OpenTop-Kammern**

"Reinluftwert"

"Wirkungsnachweisgrenze"

☹ methodisch aufwändig

☹ z.T. Artefakte durch abweichende Wuchsbedingungen  $\Rightarrow$  Blatt/Wurzel-Relation

## bisher:

VDI 3957 Blatt 2 (Jan. 2003):

"... Verfahren der Standardisierten Graskultur"

### 4. Kenngrößen des Verfahrens (Basis: Freilandwerte):

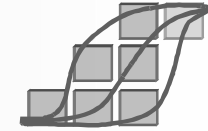
4.1 Verfahrensbedingte Grundgehalte

$\Rightarrow$  **Anhang B:** Auswahl von Referenzdaten und Ermittlung der Kenngrößen aus der jeweils aktuellen Untersuchung

4.2 Verfahrensstreuung

4.3 Wirkungsnachweisgrenze

**6. Bewertung:** Mittlere Grundgehalte und Wirkungsnachweisgrenzen für 21 Elemente aus 3 Untersuchungsgebieten (**zur Orientierung**)



**dann** (beabsichtigt; ab 2004):

**Beurteilungswerte von der (vorwiegend methodisch ausgerichteten)  
Richtlinie VDI 3957 Blatt 2 abkoppeln**

⇒ neue Richtlinienreihe VDI **3857 "Beurteilungswerte ..."** (2005)

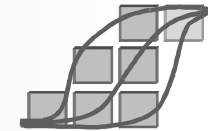
VDI 3857 Blatt 1 "Grundlagen, Methodik"

VDI 3857 Blatt 2 "Beurteilungswerte für standardisierte Graskultur"  
anorganische Elemente

VDI 3857 Blatt 3 "Beurteilungswerte für standardisierte Graskultur"  
organische Schadstoffe

VDI 3857 Blatt 4 "Beurteilungswerte für Grünkohlexposition"  
organische Schadstoffe

**Vorteile:** <sup>...</sup> **flexibler, unabhängig** von VDI 3957 Blatt 2  
anderer (kürzerer) **Aktualisierungsrhythmus** (5 Jahre ⇒ **2-3 Jahre**)  
**geringerer Umfang** (Kostenargument)

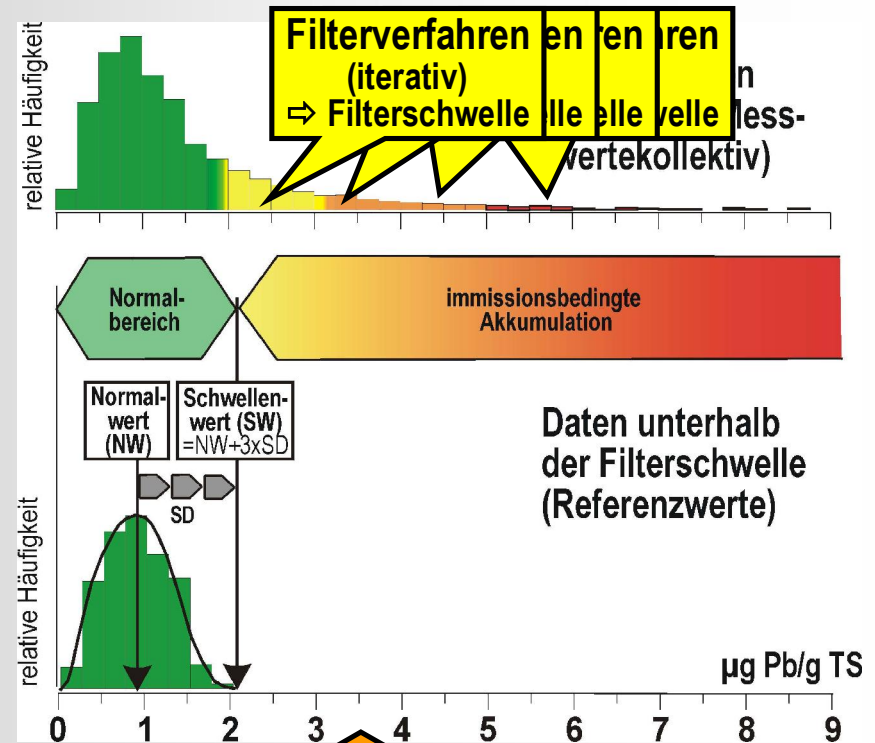


## "Hintergrundgehalte"

- ⇒ "Grundgehalte"
- ⇒ "Normalwert"
- ⇒ "Normalbereich"

## "Wirkungsnachweisgrenze"

- ⇒ "Schwellenwert"
- "Orientierungswert"

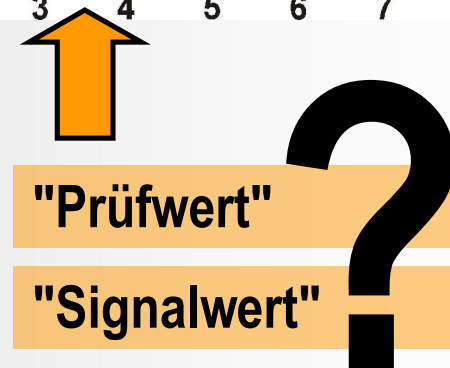


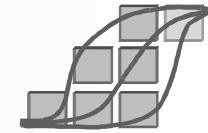
April 2008: "ad hoc-Unterarbeitsgruppe 3857\_2"

10.07.08 München "UAG 3857\_2"

17.09.08 München "UAG 3857\_2"

09.-10.10.08 Fulda





## Aufgabenstellung

- Erarbeitung eines Vorschlags zur Ableitung von **Beurteilungswerten / Orientierungswerten** für immissionsbedingte Stoffanreicherungen
- Erstellen und Auswertung eines länderübergreifenden / überregionalen Datensatzes
- Formulierung von Werten, die länderübergreifend eine Belastung indizieren können ("**Signalwert**")
- Anwendbarkeit auf Jahresmittelwerte
- Anwendbarkeit auf konkrete Einzeluntersuchungen

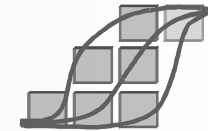
### Grundkonsens

Orientierungswerte sollen repräsentativ in Zeit und Raum sein:

Daten **mehrerer Jahre**,  
**verschiedener Naturräume und meteorologische Bedingungen** sollen einfließen

⇒ Datensätze weisen **natürliche Inhomogenitäten** auf

⇒ Solche natürlichen Inhomogenitäten **sollen nicht** durch Eliminierungsschritte **beseitigt werden** (z.B.: Trimmen auf Normalverteilung)



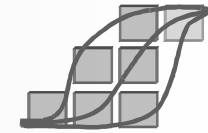
## verwendende Datensätze

- Hintergrundstandorte
- aktuell (nicht vor 2000)

Region	Charakter	Zeitraum	Anzahl
NRW	Hintergrundstandorte: Eggegeb., Berg.Land, Eifel, Rothaargeb.	2000-2004	309
Hessen	Hintergrundstandorte - keine Ang.	2000-2002	130
BaWü	lokale Kontroll-/region.ReferenzMPs bei Sonderabfalldeponie, wechselnd. Auftragnehmer	2000-2007	183
Bayern	ländl. Dauerbeob.Stationen ohne München, Augsburg	(2001-) 2004-2006	377
O'Österr.	ländliche Hintergrundstandorte z.T. wechselnde Standorte + Häufigkeiten	2000-2007	152

	Al	As	Ba	Bi	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	Zn
NRW												
Hess												
BaWü												
Bay												
O'Österr												

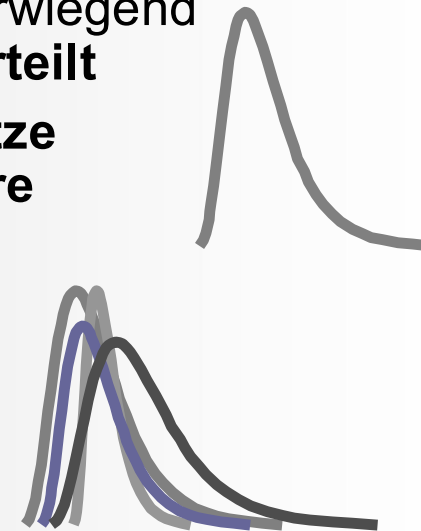
1153



## Beobachtungen zur Charakteristik der Datenverteilungen

- Die Elementgehalte in Graskulturen sind ganzüberwiegend (>80% der Fälle, n=45 Gebietsdatensätze) **log-normalverteilt**
- Dies gilt ganz überwiegend **auch für Teildatensätze** z.B. für **einzelne Messpunkte über mehrere Jahre** oder **mehrere Messpunkte in einem Jahr**

⇒ derart "schiefe" Verteilungen sind i.d.R. **nicht** durch **atypische Einzelwerte** bedingt, **sondern** meist **charakteristisch** für die Häufigkeitsverteilung der Elementgehalte



### aber:

- **deutlich atypische Einzelwerte** (Artefakte, Mess- und Übertragungsfehler, singuläre Immissionseinflüsse = **Ausreißer** im engeren Sinn) **müssen erkannt und eliminiert werden.**





# Ausreißer

verschiedene Methoden und Kriterien

**Anforderung:**  
verteilungsunabhängig

## subjektives Kriterium:

"deutliche Unterbrechung in der Kontinuität der Verteilung (Histogramm)"

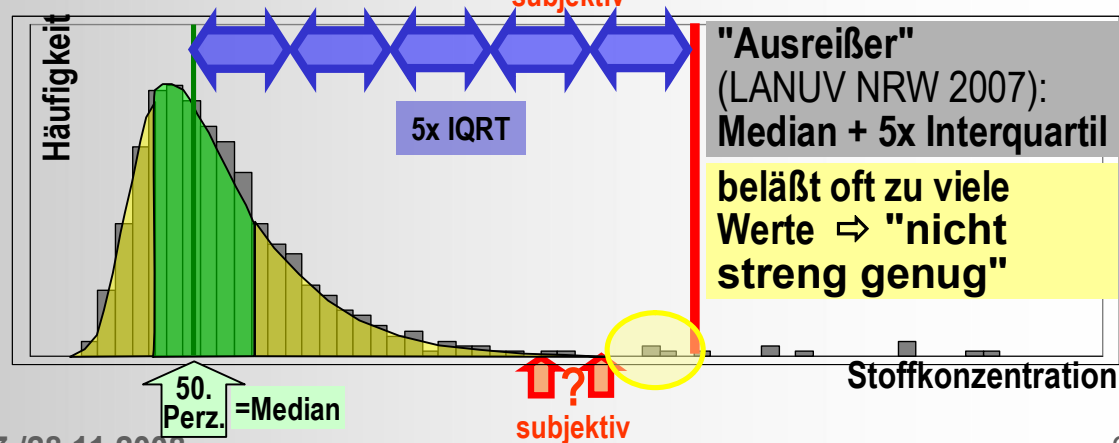
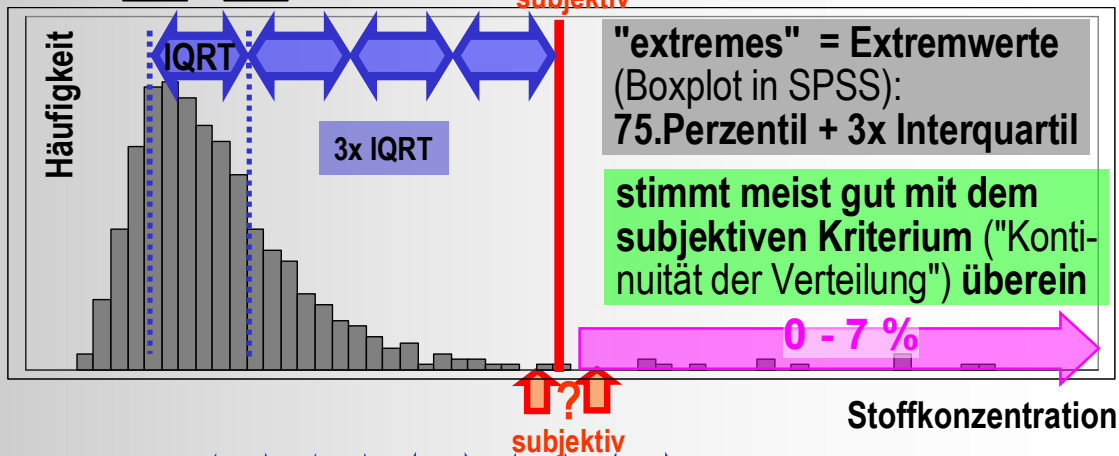
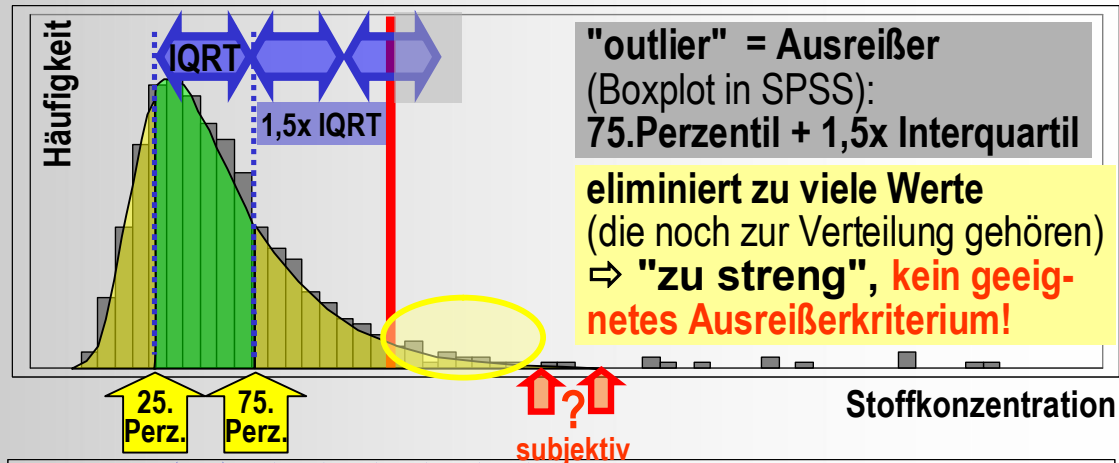
**aber:** ist abhängig von der Klassenbreite

## objektive Methode:

Median, Perzentile, Interquartilbereich IQRT

rel. gute Übereinstimmung:  
mit subjektivem Kriterium:

**75. Perzentil + 3 x IQRT**  
⇒ potenzielle Ausreißer

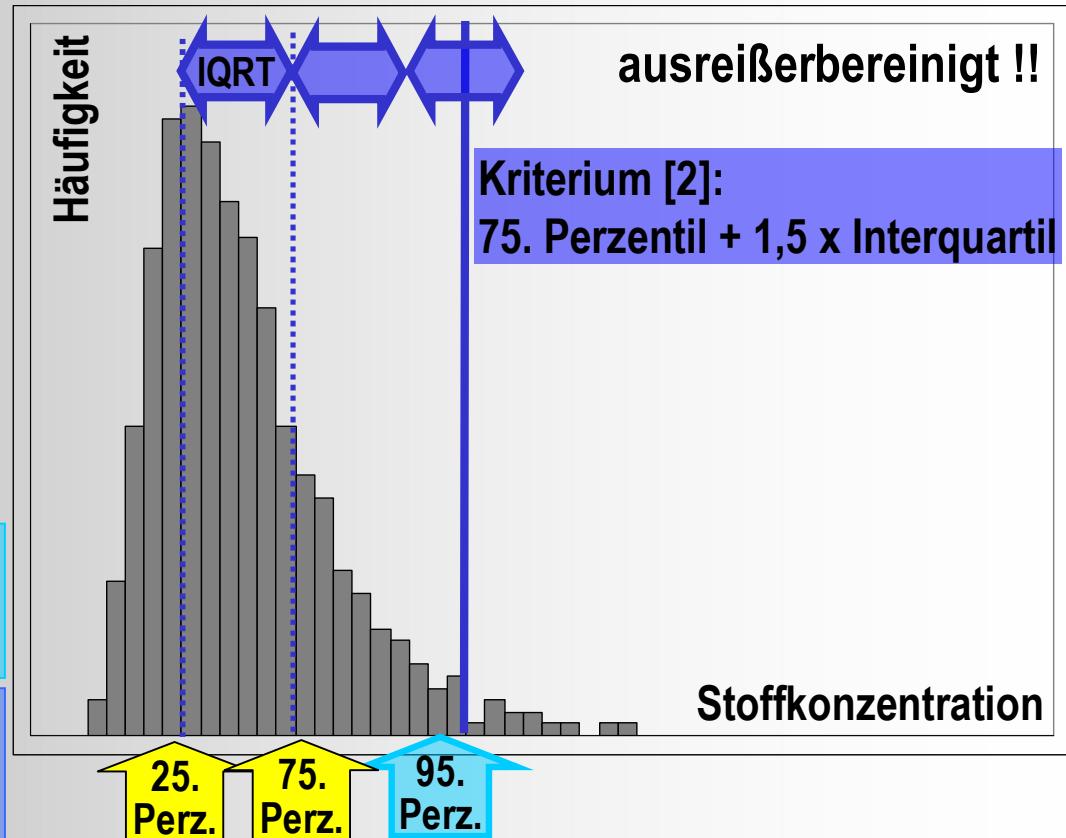


# Beurteilungskriterium "Orientierungswert" als obere Grenze des Normalbereichs (Hintergrundbereichs)

diskutiert wurden:

**[1] 95-Perzentilwert**  
relativ einfache Kriterium,  
z.B. von AGES angewandt

**[2] 75.-Perzentil  
+ 1,5 x Interquartil (IQRT)**  
entspricht "Ausreißer"-Kri-  
terium (SPSS, u.a.), wird  
hier aber auf ausreißer-  
bereinigte Daten angewandt

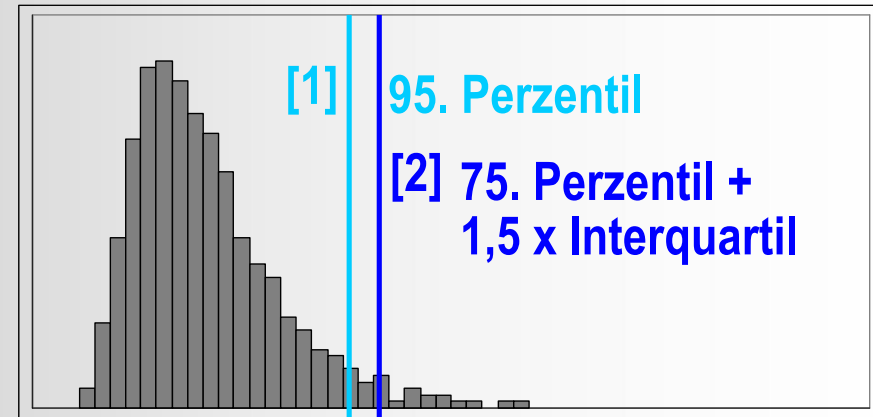


**[1] und [2] ergeben häufig ähnliche Werte (oder  $[2] \leq [1]$ )  
wenn die Daten annähernd log-normalverteilt sind  
Bei annähernd normalverteilten Daten gilt meist  $[2] > [1]$**

# Robustheit des Beurteilungskriteriums

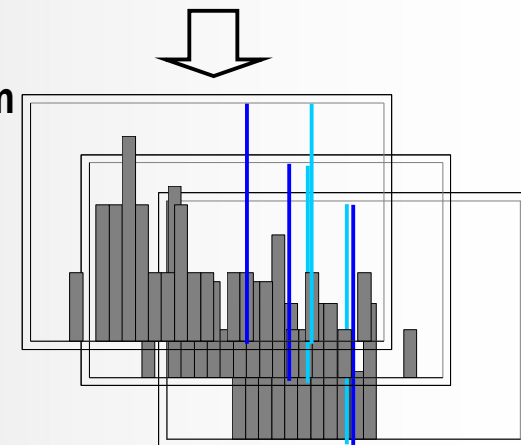
Wie empfindlich reagieren die Beurteilungskriterien [1] und [2] auf **Veränderungen** der Datenbasis durch Zufallsauswahl ?

Die **Variabilität** [CV] der beiden Beurteilungskriterien [1] und [2] zwischen der wiederholten Zufallsstichproben **ist ähnlich**:  $CV[1] \leq CV[2]$



Zufallsauswahl von N=20 (oder N=50) Werten aus dem Gesamt-Datensatz (20 Wiederholungen)

Wie stark variieren die hieraus berechneten Beurteilungswerte [1] und [2] über die 20 Wiederholungen ?



**aber:**

unterschiedliche Rechen- bzw. Statistikprogramme (Excel, SPSS,...) berechnen Perzentilwerte auf unterschiedliche Weise

diese Unterschiede sind bei extremen Perzentilen (z.B. 95. oder 99. Perzentil) u.U. erheblich; beim 25. oder 75. Perzentil gering bis vernachlässigbar

Kriterium [2] ist hier unproblematischer und vor allem bei kleineren Datenumfängen robuster:

**75. Perzentil + 1,5 x Interquartil**

# Aggregation der Gebietsdatensätze - JA oder NEIN ?

## 1. Grundkonsens (stand am Anfang)

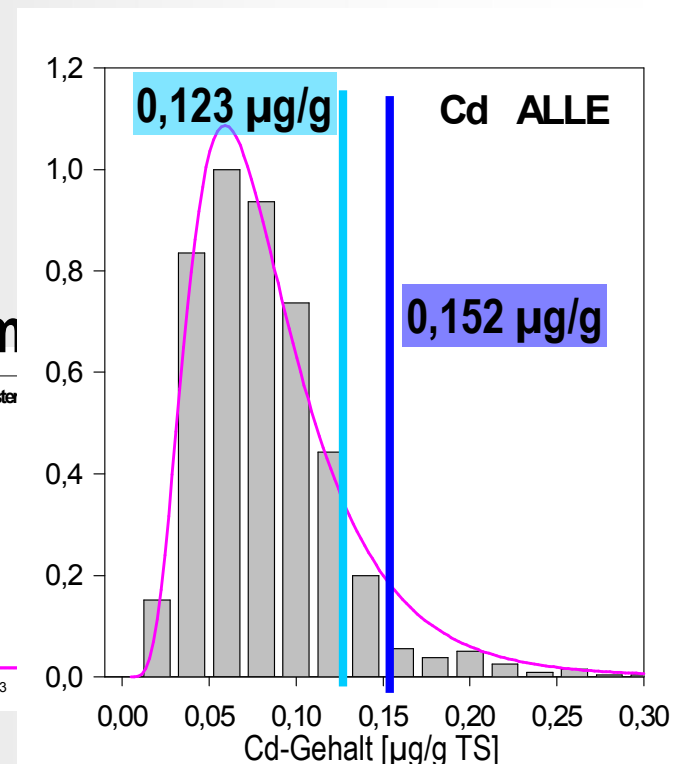
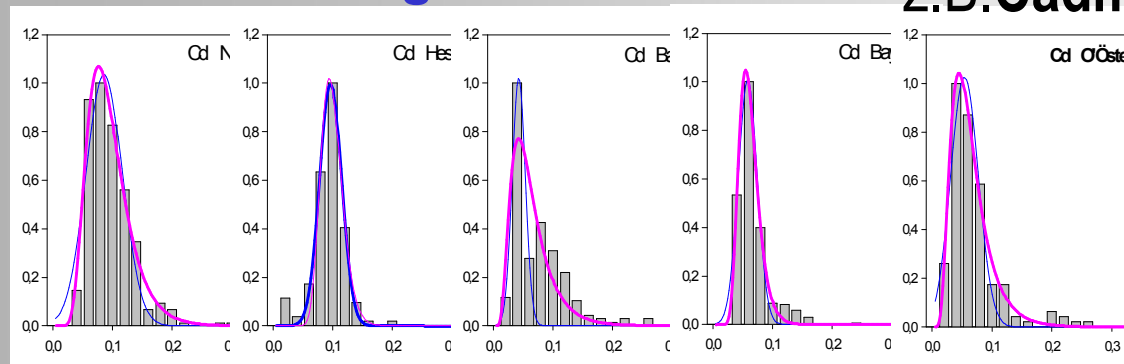
... repräsentativ in Zeit und Raum:

- Daten **mehrerer Jahre** und **gesamter Vegetationsperiode**
- **verschiedener Naturräume / Gebiete** und Variabilität von
- meteorologische Bedingungen
- Kulturmanagement (Anzucht, Düngung, Ernte, Biomasse)
- Analytik sollen einfließen

⇒ alle (ausreißerbereinigte)  
Gebietsdatensätze zusammenführen

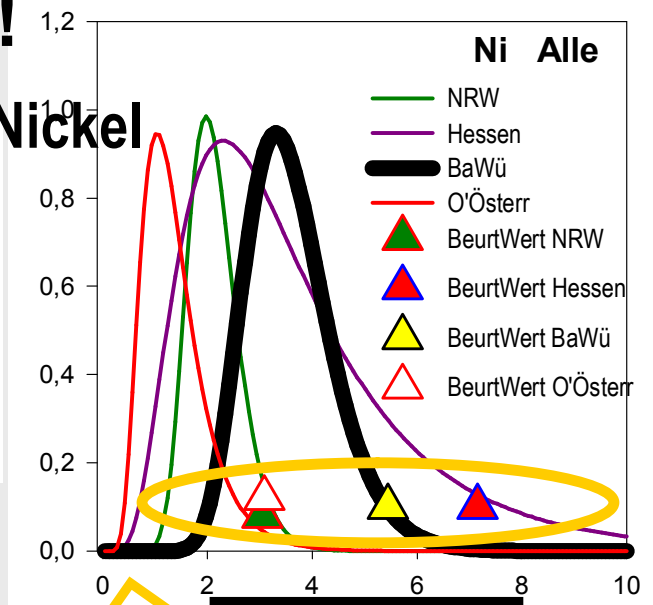
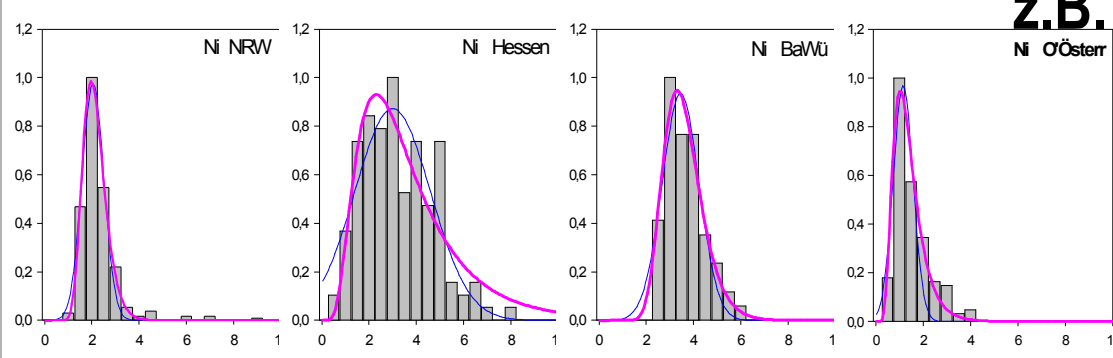
⇒ ggf. "neue" Ausreißer eliminieren

⇒ **1 Beurteilungswert berechnen** z.B. Cadm

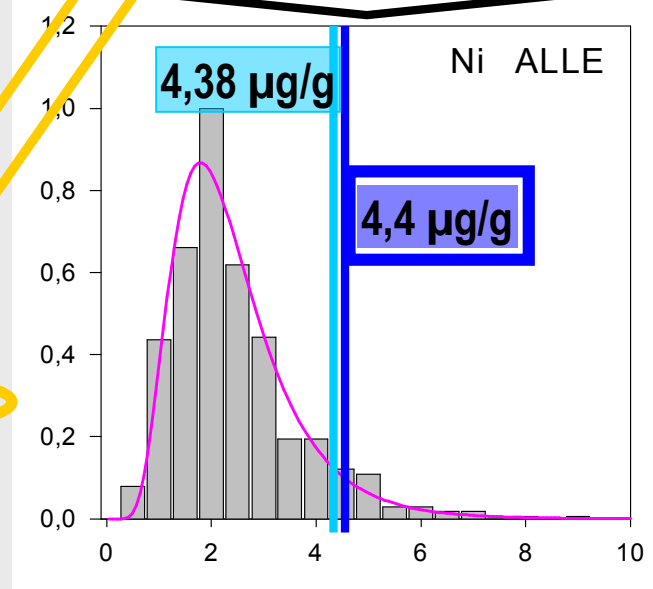


# Aggregation der Datensätze - JA!

z.B. Nickel



	über-	regionale				
	regionaler	Beurteilungswerte				
	Beurteilungswert	Bayern	O'Österr	BaWü	Hessen	NRW
	µg/g TG	µg/g TG	µg/g TG	µg/g TG	µg/g TG	µg/g TG
Al	93	93				
As	0,375	0,33	0,19	0,35	0,52	
Ba	12,3	9,2	12,3			
Bi	0,007	0,0055	0,0142			
Cd	0,152	0,098	0,128	0,184	0,130	0,165
Co		0,97	0,18			
Cr	1,4	1,02	0,72	1,71	2,47	
Cu	19,2	14,1	15,9	8,1	22,9	
Hg	0,026	0,013	0,022	0,030	0,030	
Ni	4,40		3,1	5,4	7,2	3,1
Pb	2,59	2,3	1,6	1,0	2,3	2,8
Sb	0,081	0,067	0,080	0,077	0,082	
Zn	85	65	96	45	83	72



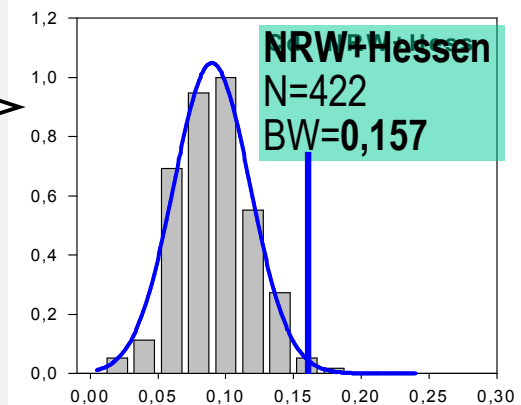
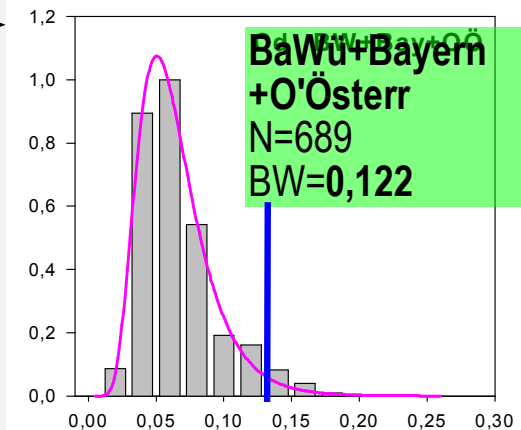
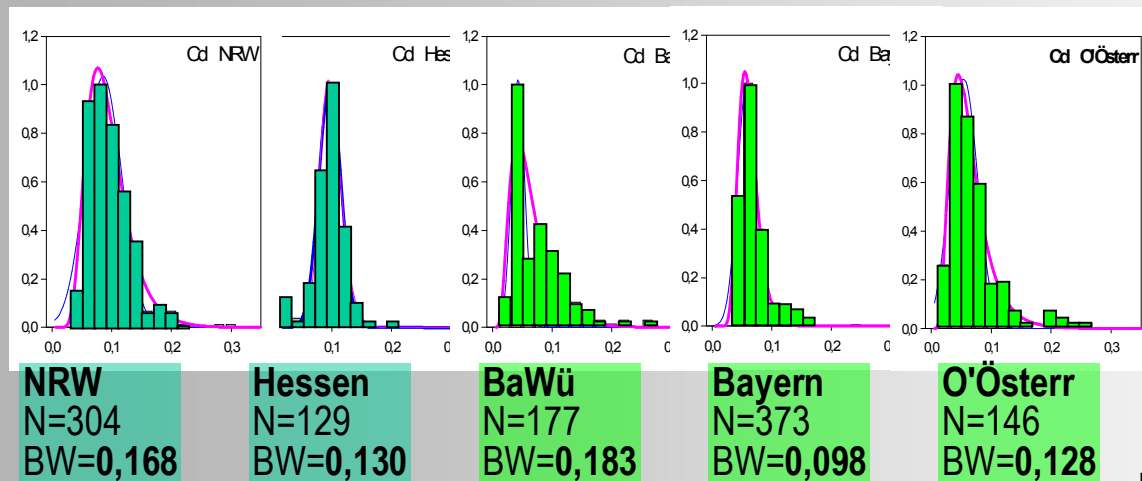
# Aggregation der Datensätze - "ein bisschen"

2. nur "ähnliche" Datensätze werden aggregiert

"ähnlich" = ähnliche Verteilung,  
nicht: ähnliche Beurteilungswerte

1-Faktor-Rang-Varianzanalyse  
= Kruskal-Wallis-Test (H-Test)  
und Nemenyi-Vergleich

z.B. Cadmium



⇒ statistisch objektive Methode  
aber: teilweise werden (subjektiv) "unähnliche"  
Verteilungen aggregiert und  
(subjektiv) "ähnliche" getrennt

# Aggregation der Datensätze - JA oder NEIN oder... ??

		regionale Beurteilungswerte						
Beurteilungswert	"Rest"=regionale BW	Bayern	O'Österr	BaWü	Hessen	NRW	Beurteilungswert	Beurteilungswert
		µg/g TG	µg/g TG	µg/g TG	µg/g TG	µg/g TG		
Al	93	93					93	93
As	0,398	0,33	0,19	0,35	0,52		0,375	0,345
Ba		9,2	12,3				12,3	10,7
Bi		0,0055	0,0142				0,007	0,010
Cd	0,136	0,098	0,128	0,184	0,130	0,168	0,152	0,141
Co		0,97	0,18					
Cr	2,09	1,02	0,72	1,71	2,47		1,40	1,48
Cu	15,0	14,1	15,9	8,1	22,9		19,2	15,2
Hg	0,033	0,013	0,022	0,030	0,036		0,026	0,025
Ni			3,1	5,4	7,2	3,1	4,40	4,68
Pb	1,69	2,3	1,6	1,8	2,5	2,8	2,59	2,20
Sb	0,075	0,067	0,080	0,077	0,082		0,081	0,076
Zn	69	65	96	45	83	72	85	72

"gewichtet"
 =BW aus statistisch "ähnlichen" Datensätzen

"gewichtet"
"ungewichtet"

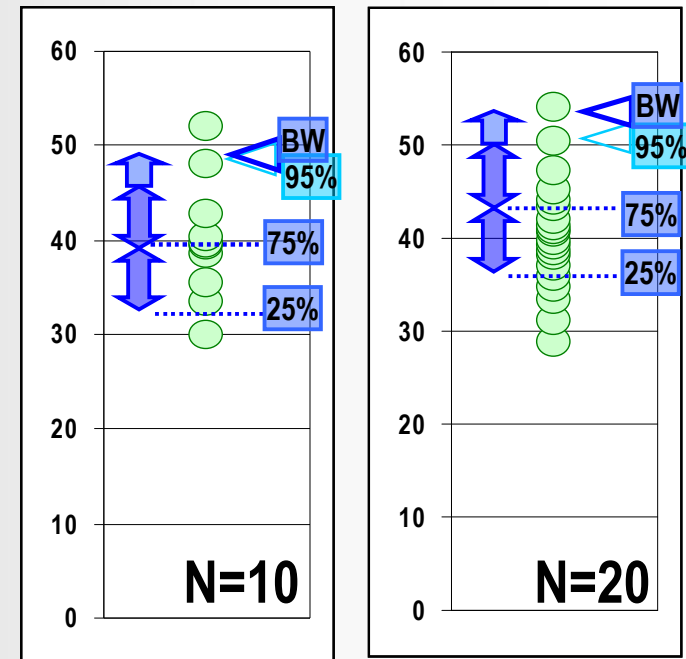
# Offene Fragen

## 1. Definition und Ableitung des Beurteilungswerts genau so auch auf **Jahresmittelwerte** anwendbar?

- Geringerer Datenumfang (1/5 bzw. 1/10 der Einzeldaten)
- Geringere Streuung, da extremere Werte im Mittelwert "verschwinden"

## 2. Auch auf Einzeluntersuchungen anwendbar?

- oft nur 10 Werte / Jahr (Annahme: 2 Referenz-Messpunkte, 5 Serien/Jahr)
- evtl. systematische Unterschiede zwischen 2 Referenz-Messpunkten





## Aufgabenstellung - erfüllt ?



- Erarbeitung eines Vorschlags zur Ableitung von **Beurteilungswerten / Orientierungswerten** für immissionsbedingte Stoffanreicherungen

→ 75. Perz.  
+1,5\*IQRT



- Auswertung eines länderübergreifenden / überregionalen Datensatzes

→ laufend aktualisieren!



- Formulierung von Werten, die länderübergreifend eine Belastung indizieren können ("**Signalwert**")

→ über alle Gebietsdatensätze aggregieren

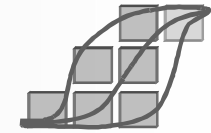
→ Herkunft der Daten (=Gebiete) und Umfang (N=) angeben

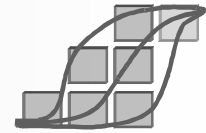


- Anwendbarkeit auf Jahresmittelwerte ?



- Anwendbarkeit auf konkrete Einzeluntersuchungen ?





# Anwendung der Methodik zur Ableitung von Beurteilungswerten auch für Einzeluntersuchungen??

Zufallsstichproben aus realen Datensätzen (Bayern, O'Österr.) von jeweils **N=20** bzw. **N=50** Einzelwerten  $\Rightarrow$  **20x wiederholt**

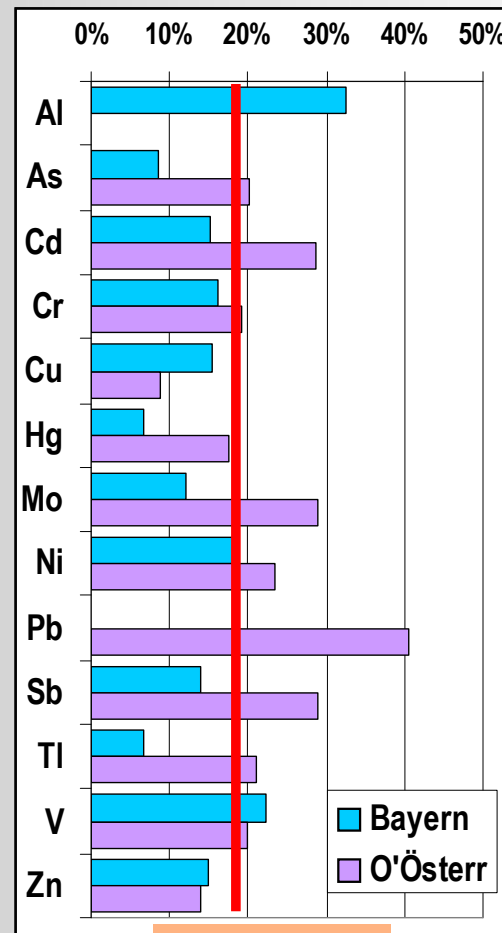
Hieraus jeweils separat Beurteilungswert berechnet

Streuung der einzelnen Beurteilungswerte über die 20 Wiederholungen

$\Rightarrow$  Variationskoeffizient CV als **Näherungsmaß für die Streuung an einem Referenz-Messpunkt**

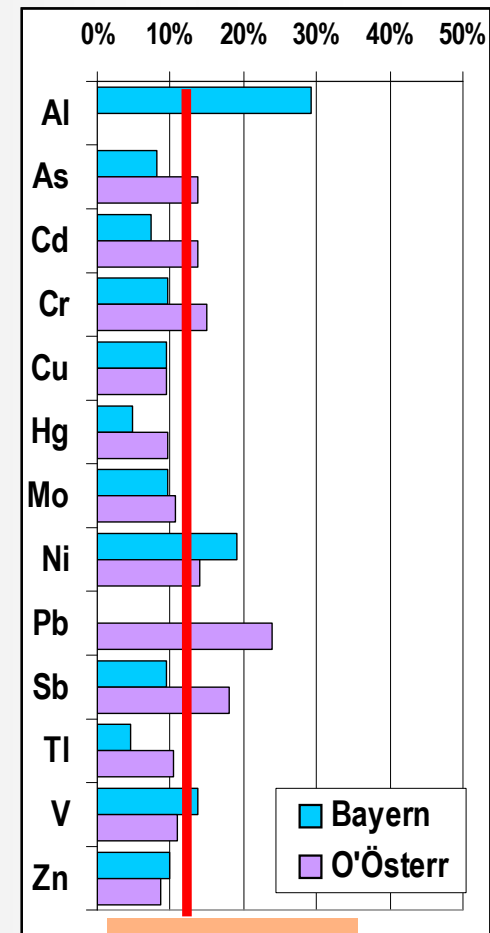
**Auch für Einzeluntersuchungen mit sehr viel geringerem Datenumfang geeignet (?)**

**N = 20**



$\emptyset$  CV=19%

**N = 50**



$\emptyset$  CV=12%