# ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΛΟΓΩ ΥΠΑΙΘΡΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΓΕΩΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΑΣΚΟΠΙΣΕΙΣ ΕΔΑΦΩΝ

**Αργυράκη Α.[1]**
**[1] Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α. Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου, 157 84 Αθήνα**
**e-mail: argyraki@geol.uoa.gr,**

## Περίληψη

Παρουσιάζονται τέσσερις μέθοδοι εκτίμησης αβεβαιότητας μετρήσεων λόγω δειγματοληψίας υπαίθρου, εφαρμοσμένες στον προσδιορισμό της μέσης τιμής Pb σε επιφανειακό έδαφος. Η εκτιμούμενη αβεβαιότητα στην προσδιοριζόμενη συγκέντρωση Pb σε ένα ρυπασμένο αγροτεμάχιο προσδιορίσθηκε για στατιστικό επίπεδο εμπιστοσύνης 95% στο ποσοστό 50% της μέσης τιμής σύγκέντρωσης όταν η δειγματοληψία εκτελέστηκε από ένα άτομο και στο ποσοστό 55% όταν εκτελέστηκε από 9 διαφορετικά άτομα που ακολούθησαν κοινό πρωτόκολλο δειγματοληψίας. Προκειμένου να απομονωθεί η διαδικασία της υπαίθριας δειγματοληψίας ως πηγή της εκτιμούμενης αβεβαιότητας, η επεξεργασία και η χημική ανάλυση όλων των χονδρικών δειγμάτων έγινε από ένα αναλυτικό εργαστήριο, εντός μιας μόνο αναλυτικής σειράς. Ακολούθως η υπαίθρια δειγματοληψία εκτελέστηκε από 9 διαφορετικά άτομα που ακολούθησαν πρωτόκολλα δειγματοληψίας και χημικής ανάλυσης της επιλογής τους και το ποσοστό αβεβαιότητας προσδιορίσθηκε στο 45.5%.

Η σχετική συμφωνία στα εκτιμούμενα ποσοστά δείχνει ότι η ετερογένεια του εδάφους ως προς τον περιεχόμενο Pb είναι ο καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει το μέγεθος της αβεβαιότητας. Δεδομένου ότι ο συνήθης τρόπος λήψης απόφασης για την επιβολή μέτρων αντιμετώπισης της ρύπανσης είναι η χρήση κριτηρίων που απαιτούν τη σύγκριση της μετρούμενης τιμής των ρύπων με κάποιο θεσμοθετημένο όριο, τα υψηλά ποσοστά αβεβαιότητας που διαπιστώθηκαν έχουν σημαντικές συνέπειες στην κατάταξη ρυπασμένων εδαφών. Έτσι σε περιβαλλοντικές διασκοπίσεις εδαφών προτείνεται η μετρούμενη τιμή των ρύπων να συνοδεύεται από το μέγεθος της συνολικής αβεβαιότητας από την υπαίθρια δειγματοληψία και χημική ανάλυση των δειγμάτων.

*Λέξεις-Κλειδιά: αβεβαιότητα, μόλυβδος, υπαίθρια δειγματοληψία, κατάταξη ρυπασμένων εδαφών.*

## 1. Εισαγωγή

Η υπαίθρια δειγματοληψία αποτελεί το πρώτο βήμα σε κάθε γεωχημική έρευνα και η ανάγκη καλής ποιότητας χονδρικών δειγμάτων είναι αναγνωρισμένη (Wagner et al., 2001, Thompson, 1999). Ωστόσο, στη πράξη οι περισσότεροι ερευνητές επικεντρώνονται στο «σωστό» τρόπο συλλογής των δειγμάτων με στόχο αυτά να είναι όσο το δυνατό πιο αντιπροσωπευτικά του υπό μελέτη γεωχημικού πληθυσμού, παραβλέποντας τη συμβολή της δειγματοληψίας στην αβεβαιότητα των τελικών μετρήσεων. Παραδοσιακά οι μέθοδοι εκτίμησης της αβεβαιότητας αφορούν το αναλυτικό κομμάτι γεωχημικών ερευνών στο χημικό εργαστήριο (ISO, 1995, EURACHEM, 1995, AMC, 1995), ωστόσο σχετική έρευνα έχει δείξει ότι η αβεβαιότητα των μετρήσεων σε τέτοιες περιστάσεις οφείλεται περισσότερο στη διαδικασία της υπαίθριας συλλογής δειγμάτων και λιγότερο στην χημική

ανάλυση (Ramsey et al., 1995a). Η εκτίμηση της αβεβαιότητας μετρήσεων σε περιβαλλοντικές γεωχημικές διασκοπίσεις είναι δυνατό να επιδρά σημαντικά στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων τους. Για παράδειγμα η μέτρηση της συγκέντρωσης κάποιου εδαφικού ρύπου σε μια ορισμένη γεωγραφικά θέση ενδέχεται να βρίσκεται οριακά κάτω από το επιτρεπτό όριο, αλλά η εκτιμούμενη αβεβαιότητα να έχει τέτοιο μέγεθος ώστε η πιθανότητα η πραγματική συγκέντρωση στη θέση να υπερβαίνει το θεσμοθετημένο όριο να είναι μεγάλη.

Η παρούσα εργασία έχει ως στόχο την παρουσίαση μεθόδων με τις οποίες μπορεί να εκτιμηθεί ποσοτικά η αβεβαιότητα μετρήσεων λόγω υπαίθριας δειγματοληψίας σε περιβαλλοντικές γεωχημικές διασκοπίσεις εδαφών, ανεξάρτητα του πρωτοκόλλου δειγματοληψίας που χρησιμοποιείται. Οι μέθοδοι αυτοί εφαρμόστηκαν στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μολύβδου στο έδαφος, ωστόσο οι βασικές τους αρχές είναι εφαρμόσιμες σε μετρήσεις διαφόρων ρυπαντών σε ποικίλα μέσα δειγματοληψίας.

## 2. Μεθοδολογίες εκτίμησης αβεβαιότητας σε περιβαλλοντικές γεωχημικές διασκοπίσεις

Οι γεωχημικές διασκοπίσεις με περιβαλλοντικούς στόχους, π.χ. τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων στο έδαφος, περιλαμβάνουν συνήθως τη συλλογή χονδρικών δειγμάτων στο ύπαιθρο, την προετοιμασία τους και τη χημική ανάλυση στο εργαστήριο. Η εκτιμούμενη μέση τιμή της συγκέντρωσης των μετάλλων στα δείγματα υποδεικνύει την ύπαρξη «γεωχημικών ανωμαλιών» μετά από σύγκριση με μια ορισμένη τιμή «κατωφλίου» για κάθε χημικό στοιχείο. Ωστόσο η αβεβαιότητα που συνοδεύει τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων, καθ' όλα τα στάδια της συλλογής, προετοιμασίας και χημικής ανάλυσης, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την αποτίμηση των αποτελεσμάτων.

Γενικά υπάρχουν διαφορετικοί τρόποι προσέγγισης του προβλήματος της εκτίμησης της αβεβαιότητας σε γεωχημικές διασκοπίσεις. Αρκετοί ερευνητές χρησιμοποιούν μεθόδους γεωστατιστικής (Chang et al., 1998) μέσω των οποίων υπολογίζεται η συνάρτηση συσχέτισης της μετρούμενης παραμέτρου με τις χωρικές διαστάσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα η δειγματοληψία υπαίθρου. Όταν η συνάρτηση αυτή είναι γνωστή (model semivariogram) είναι δυνατό να υπολογιστεί η αναμενόμενη τιμή της παραμέτρου σε σημεία του χώρου από όπου δεν έχουν συλλεχθεί δείγματα. Η αβεβαιότητα στην εκτιμούμενη τιμή της μετρούμενης παραμέτρου υπολογίζεται με βάση την ελαχιστοποίηση του μέσου τετραγωνικού σφάλματος.

Μία άλλη προσέγγιση του προβλήματος εφαρμόζει στατιστικές μεθόδους σύμφωνα με τις προδιαγραφές ISO – Guide to the expression of uncertainty in measurement (ISO-GUM) (ISO, 1995), είτε με χρήση εμπειρικών μεθόδων οι οποίες βασίζονται στην επανάληψη των μετρήσεων από ένα ή περισσότερους οργανισμούς μέσω Σχημάτων Δοκιμών Ικανότητας (ΣΔΙ) και διεργαστηριακών συγκρίσεων (Ramsey, 1998), είτε υπολογίζοντας την συνδυασμένη αβεβαιότητα (combined uncertainty) σύμφωνα με ένα μοντέλο διάδοσης αβεβαιοτήτων. Ο τελευταίος τρόπος εκτίμησης απαιτεί προσδιορισμό των επί μέρους αβεβαιοτήτων στα διάφορα στάδια της δειγματοληψίας, προετοιμασίας και χημικής ανάλυσης (Kurfust et al., 2004, Wagner et al., 2001).

Κάθε μία από τις προαναφερόμενες προσεγγίσεις έχει κάποιους περιορισμούς και μειονεκτήματα. Στην περίπτωση των γεωστατιστικών μεθόδων απαιτείται αρκετά μεγάλο πλήθος παρατηρήσεων (> 100) προκειμένου να είναι δυνατή η εξαγωγή ενός ρεαλιστικού μοντέλου της χωρικής διακύμανσης. Επιπροσθέτως η επιλογή του μοντέλου με το οποίο περιγράφεται η χωρική διακύμανση της μετρούμενης παραμέτρου εμπεριέχει πάντα την υποκειμενική εκτίμηση του ερευνητή που αποτιμά τα αποτελέσματα. Στην περίπτωση

εφαρμογής του οδηγού ISO-GUM αρχικά θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι η επέκταση της μεθοδολογίας πέρα του σταδίου της χημικής ανάλυσης δεν είναι απλή (Wagner et al., 2001) δεδομένου ότι:

- Η υπαίθρια δειγματοληψία δεν πραγματοποιείται ποτέ υπό τις ελεγχόμενες συνθήκες ενός χημικού εργαστηρίου,
- Οι έννοιες της μακροπρόθεσμης σταθερότητας και της ομοιογένειας του δειγματοληπτικού στόχου οι οποίες πρέπει να χαρακτηρίζουν τα υλικά που αναλύονται σε ΣΔΙ δεν υφίστανται στο πραγματικό φυσικό περιβάλλον. Έτσι οι υπαίθριοι δειγματοληπτικοί στόχοι υπόκεινται πάντα σε μεταβολές των ιδιοτήτων τους τόσο χωρικά όσο και χρονικά,
- Η ίδια η διαδικασία της υπαίθριας δειγματοληψίας συχνά διαταράσσει τον δειγματοληπτικό στόχο με αποτέλεσμα να μην μπορεί κανείς να εγγυηθεί ότι οι υφιστάμενες συνθήκες θα διατηρηθούν και στο μέλλον.

Επιπλέον η χρήση εμπειρικών μεθόδων που βασίζονται στην επανάληψη των μετρήσεων δεν παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ορθότητα κάθε μέτρησης ξεχωριστά (Μαθιουλάκης, 2004). Ωστόσο, το συστηματικό σφάλμα ενός μεμονωμένου δειγματολήπτη μετατρέπεται σε τυχαίο σφάλμα όταν το αποτέλεσμα της μέτρησης συγκρίνεται με μετρήσεις άλλων δειγματοληπτών που συμμετέχουν σε ένα σχήμα διεργαστηριακής σύγκρισης. Μια σημαντική αδυναμία στις προσπάθειες εκτίμησης της συνδυασμένης αβεβαιότητας είναι το υψηλό κόστος καθώς και ο χρόνος που απαιτείται για τον προσδιορισμό των επιμέρους αβεβαιοτήτων.

Οι μέθοδοι που παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια μπορούν να ταξινομηθούν στις εμπειρικές μεθόδους οι οποίες κάνουν χρήση επαναληπτικών μετρήσεων για τον προσδιορισμό της αβεβαιότητας από τη δειγματοληψία και την χημική ανάλυση εδαφικών δειγμάτων. Με σειρά αυξανόμενης πολυπλοκότητας και κόστους οι τέσσερις αυτές μέθοδοι είναι οι εξής:

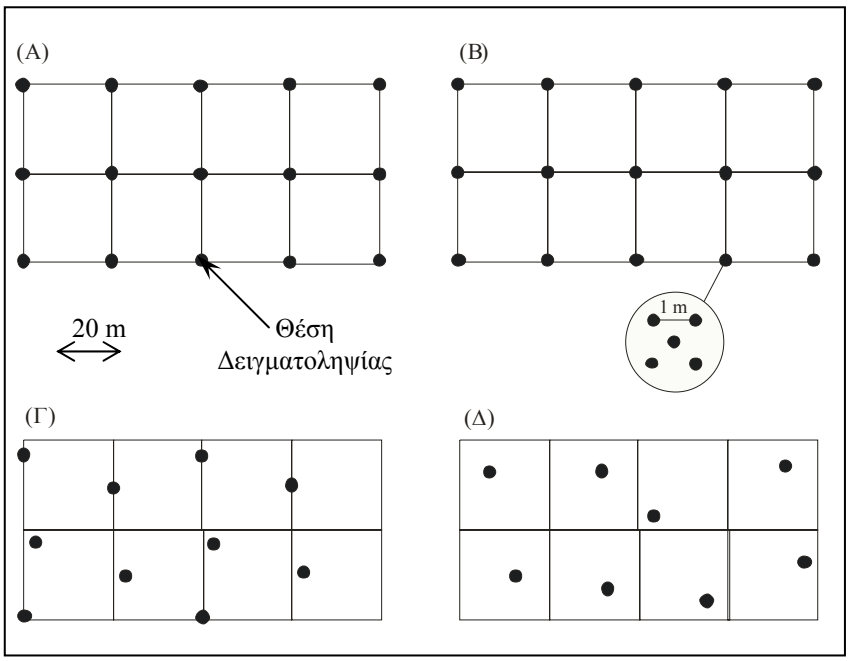
- Ένας εκτελεστής της δειγματοληψίας χρησιμοποιώντας ένα ορισμένο πρωτόκολλο.
- Ένας εκτελεστής της δειγματοληψίας χρησιμοποιώντας πολλαπλά πρωτόκολλα δειγματοληψίας.
- Πολλαπλοί εκτελεστές δειγματοληψίας χρησιμοποιώντας ένα πρωτόκολλο.
- Πολλαπλοί εκτελεστές δειγματοληψίας χρησιμοποιώντας πολλαπλά πρωτόκολλα.

Όλα τα πειράματα αυτής της έρευνας πραγματοποιήθηκαν από το 1993 έως το 1995 σε ένα ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα αγροτεμάχιο διαστάσεων περίπου 1.8 ha στην επαρχία του Derbyshire της Αγγλίας. Όλες οι μετρήσεις αφορούν συγκεντρώσεις Pb στο επιφανειακό έδαφος (0-15 cm). Το έδαφος της περιοχής χαρακτηρίζεται ως αμμώδες, ιλυο-αμμώδες και η πηγή της ρύπανσης έχει προσδιοριστεί στη χρήση του αγροτεμαχίου ως πεδίο εκκαμίνευσης μολύβδου κατά το 14$^{ο}$ αιώνα μ.Χ. (Maskall and Thornton, 1993). Η παρούσα κατάσταση του πεδίου ωστόσο δεν φανερώνει την κατά το παρελθόν χρήση του. Το αγροτεμάχιο καλλιεργήθηκε για τελευταία φορά το 1948 ενώ η πιο πρόσφατη χρήση του είναι ως βοσκότοπος.

## 3. Εκτίμηση αβεβαιότητας για ένας εκτελεστή δειγματοληψίας σύμφωνα με ένα πρωτόκολλο.

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την εκτίμηση της αναλυτικής και δειγματοληπτικής επαναληψιμότητας. Βασίζεται στη συλλογή διπλών δειγμάτων στο ύπαιθρο, σε κάποιο ποσοστό του συνολικού αριθμού των θέσεων δειγματοληψίας (Ramsey et al., 1992). Το ποσοστό αυτό έχει καθοριστεί εμπειρικά στο 10% του συνόλου, με ελάχιστο αριθμό 8

θέσεων δειγματοληψίας. Τα διπλά δείγματα είναι ο πλέον οικονομικός τύπος πολλαπλών δειγμάτων τα οποία επιτρέπουν τον υπολογισμό της επαναληψιμότητας. Η συλλογή τους στο ύπαιθρο γίνεται σε τυχαία διεύθυνση και μικρή απόσταση από το αρχικό σημείο δειγματοληψίας. Η απόσταση αυτή αντιπροσωπεύει το πιθανό σφάλμα στην εκτίμηση της ακριβούς θέσης δειγματοληψίας. Στο συγκεκριμένο πεδίο η απόσταση μεταξύ των διπλών δειγμάτων ήταν 2 m ενώ η απόσταση μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας ήταν 20 m και ο αριθμός των θέσεων δειγματοληψίας όπου συλλέχθηκαν διπλά δείγματα ήταν 8. Το πρωτόκολλο δειγματοληψίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν κανονικός κάναβος διαστάσεων 20x20 m (Εικ. 1(Α)) καθώς και μία παραλλαγή του όπου σε κάθε θέση δειγματοληψίας συλλέχθηκαν σύνθετα δείγματα από επιφάνεια εμβαδού 1 $m^2$ (Εικ. 1(Β)).




**Εικόνα 1:** Σχηματικά πρωτόκολλα υπαίθριας δειγματοληψίας εδάφους τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την έρευνα: (Α) Συστηματική δειγματοληψία σε κανονικό κάναβο, (Β) Συστηματική δειγματοληψία με απόληψη σύνθετου δείγματος σε κάθε θέση, (Γ) Δειγματοληψία «ψαροκόκκαλο», (Δ) Στρωματοποιημένη – τυχαία δειγματοληψία.

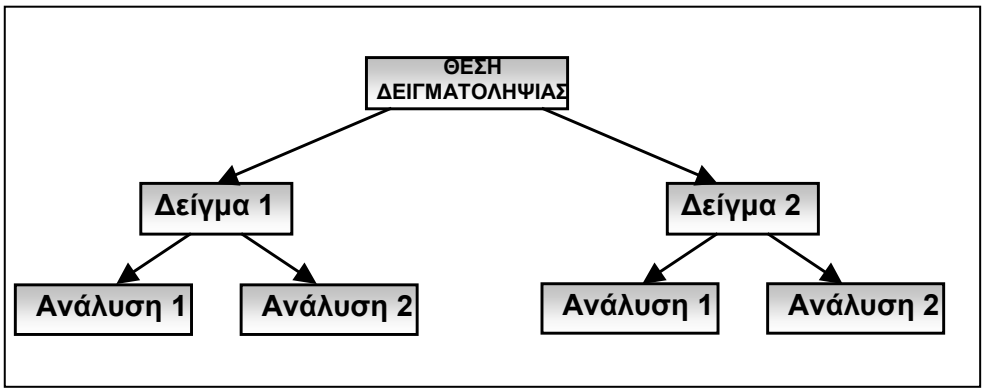
Κάθε ένα από τα διπλά δείγματα υποβλήθηκε ακολούθως σε διπλή χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Pb στο έδαφος. Η εξισορροπημένη αυτή πειραματική διάταξη (Εικ. 2) επιτρέπει την εφαρμογή παραμετρικής ανάλυσης της μεταβλητότητας των τιμών (balanced one-way robust ANOVA) και την εκτίμηση τριών συνιστωσών της συνολικής διακύμανσης ($s^2_{total}$) της συγκέντρωσης του Pb:

α) διακύμανση της παραμέτρου της χημικής ανάλυσης $s^2_{anal}$

β) διακύμανση της παραμέτρου της δειγματοληψίας $s^2_{samp}$

γ) διακύμανση της παραμέτρου της γεωχημικής διασποράς $s^2_{geochem}$

Οι δύο πρώτες συνιστώσες αντιπροσωπεύουν την αβεβαιότητα της μέτρησης, ενώ η τρίτη εκφράζει τη διακύμανση μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας ή το γεωχημικό ανάγλυφο της κατανομής του Pb στο υπό μελέτη αγροτεμάχιο.




**Εικόνα 2:** Πειραματική διάταξη για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας και τον διαχωρισμό της συνολικής διακύμανσης σε τρεις συνιστώσες με εφαρμογή της στατιστικής τεχνικής ANOVA.

Έτσι η συνολική διακύμανση μπορεί να εκφραστεί ως:

$$s^2_{total} = s^2_{anal} + s^2_{samp} + s^2_{geochem}$$

η αβεβαιότητα της μέτρησης $s_{meas}$ υπολογίζεται ως:

$$u = s_{meas} = \sqrt{(s^2_{samp} + s^2_{anal})}$$

Η διευρυμένη αβεβαιότητα $U$ μέσω ενός συντελεστή κάλυψης ίσο με 2 (για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) είναι:

$$U = 2u = 2\, s_{meas}$$

ή εκφρασμένη ως ποσοστό επί της εκτιμούμενης μέσης τιμής ($x$) του Pb:

$$\%U = 200 s_{meas} / \bar{x}$$

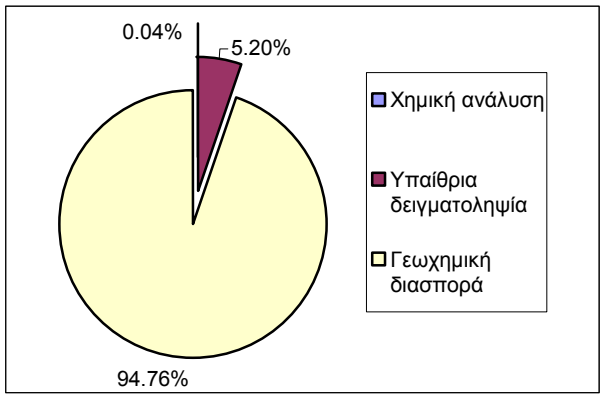
Τα αποτελέσματα των υπολογισμών για το πειραματικό πεδίο συνοψίζονται στον Πίνακα 1, όπου φαίνεται και η σημαντική βελτίωση στην αβεβαιότητα με τη συλλογή σύνθετου δείγματος.

**Πίνακας 1:** Εκτίμηση αβεβαιότητας της μέτρησης συγκέντρωσης Pb στο έδαφος για έναν εκτελεστή δειγματοληψίας σύμφωνα με ένα πρωτόκολλο στο πειραματικό αγροτεμάχιο.

| **Πρωτόκολλο δειγματοληψίας** | **Αριθμός διπλών δειγμάτων** | **Μέση τιμή Pb (μg g$^{-1}$)** | $s_{total}$ **(μg g$^{-1}$)** | $s_{meas}$ **(μg g$^{-1}$)** | $U$ | $\%U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| • Συστηματική δειγματοληψία σε κανονικό κάναβο | 8 | 7516 | 8185 | 1871 | 3742 | 50 |
| • Συστηματική δειγματοληψία με απόληψη σύνθετου δείγματος σε κάθε θέση | 8 | 6093 | 5600 | 940 | 1881 | 30 |

Αξίζει επίσης να σημειωθεί η διαφορά μεταξύ των συνεισφορών της αναλυτικής και της δειγματοληπτικής διακύμανσης στην ολική διακύμανση των τιμών. Στην Εικόνα 3

παρουσιάζονται τα ποσοστά των εκτιμούμενων διακυμάνσεων σε ένα «διάγραμμα πίττας». Η διαδικασία της δειγματοληψίας συνεισφέρει κατά 5.20% στην ολική διακύμανση, ενώ η χημική ανάλυση συνεισφέρει μόνο το 0.04%.




**Εικόνα 3:** Συμβολή των διακυμάνσεων της χημικής ανάλυσης, της δειγματοληψίας και της γεωχημικής διασποράς στην ολική διακύμανση των τιμών Pb στο έδαφος με βάση διπλά δείγματα και διπλές αναλύσεις σε 8 θέσεις δειγματοληψίας.

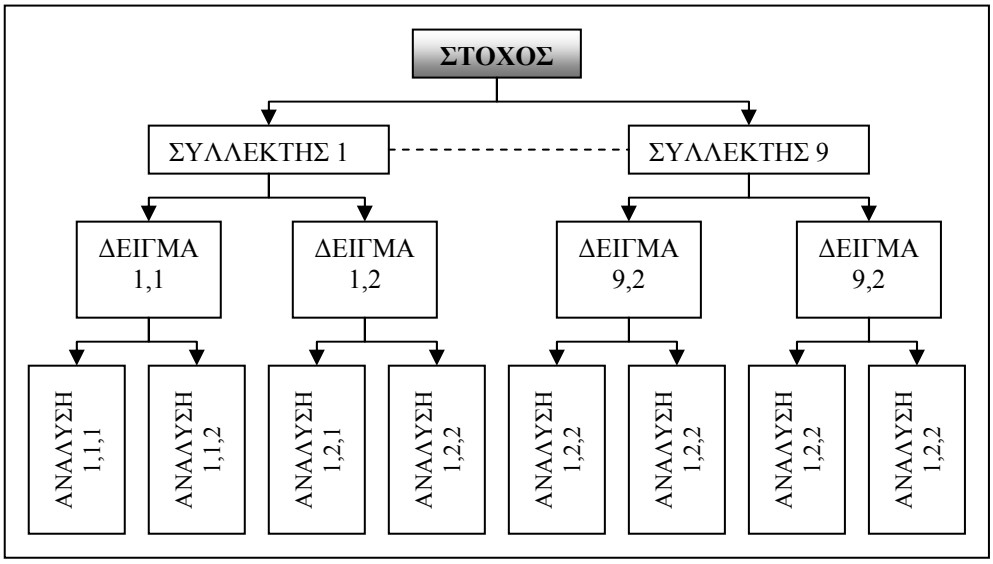
## 4. Εκτίμηση αβεβαιότητας για έναν εκτελεστή δειγματοληψίας με χρήση πολλαπλών πρωτοκόλλων.

Σε αυτή τη μέθοδο δύο πρόσθετα πρωτόκολλα υπαίθριας δειγματοληψίας (Εικ. 1 (Γ) και (Δ)) εφαρμόστηκαν στο ίδιο αγροτεμάχιο (Ramsey et al., 1995b). Ακολουθώντας τη διαδικασία συλλογής διπλών δειγμάτων και εκτέλεσης διπλών αναλύσεων όπως περιγράφηκε παραπάνω για κάθε ένα από τα πρωτόκολλα δειγματοληψίας προσδιορίστηκαν παρόμοιες τιμές αβεβαιότητας. Συνδυάζοντας τις πληροφορίες από το σύνολο των διπλών δειγμάτων που συλλέχθηκαν από όλα τα πρωτόκολλα (δηλαδή 8x4 = 32 διπλά δείγματα) η τιμή της διευρυμένης αβεβαιότητας προσδιορίστηκε σε 60%. Η τιμή αυτή δεν είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετική από την εκτιμούμενη αβεβαιότητα της πρώτης μεθόδου. Η πρόσθετη πληροφορία που παρέχει αυτή η μέθοδος είναι η δυνατότητα σύγκρισης των μέσων τιμών συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν μέσω των διαφορετικών τρόπων δειγματοληψίας, οπότε και η διαπίστωση αποκλίσεων από τον γενικότερη μέση τιμή που υπολογίζεται με βάση το σύνολο των δειγμάτων. Τέτοιες αποκλίσεις δεν διαπιστώθηκαν στο συγκεκριμένο πειραματικό πεδίο, πιθανά λόγω της υψηλής τιμής της γεωχημικής διακύμανσης του Pb.

## 5. Εκτίμηση αβεβαιότητας για πολλαπλούς εκτελεστές δειγματοληψίας σύμφωνα με ένα πρωτόκολλο

Η μέθοδος αυτή θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως προσαρμογή της Διεργαστηριακής Μελέτης (Collaborative Study), δηλαδή ενός τύπου διεργαστηριακής σύγκρισης ο οποίος εφαρμόζεται συνήθως με σκοπό την επικύρωση μιας συγκεκριμένης αναλυτικής μεθόδου μέτρησης. Στην προκειμένη περίπτωση ένας από τους σκοπούς της άσκησης ήταν η αξιολόγηση του εφαρμοσμένου πρωτοκόλλου δειγματοληψίας (Ramsey et al., 1995a). Πέραν τούτου τα αποτελέσματα της διεργαστηριακής άσκησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της αβεβαιότητας που προκύπτει από την εφαρμογή του συγκεκριμένου πρωτοκόλλου.

Εννέα άτομα από διαφορετικούς οργανισμούς (Πανεπιστήμια και επιχειρήσεις) επισκέφτηκαν το πειραματικό πεδίο σε διαφορετικές χρονικές περιόδους και εφάρμοσαν εις διπλούν ένα πρωτόκολλο δειγματοληψίας που τους υποδείχθηκε από τους διοργανωτές της άσκησης. Το πρωτόκολλο σε σχήμα «W» κάλυπτε συνολική έκταση 0.9 ha του αγροτεμαχίου. Ο ζητούμενος στόχος από τους συμμετέχοντες ήταν ο προσδιορισμός της μέσης συγκέντρωσης Pb στο έδαφος. Προκειμένου να απομονωθεί η διαδικασία της υπαίθριας δειγματοληψίας ως πηγή της εκτιμούμενης αβεβαιότητας, η επεξεργασία και η χημική ανάλυση όλων των χονδρικών δειγμάτων έγινε από ένα αναλυτικό εργαστήριο, εντός μιας μόνο αναλυτικής σειράς. Ο πειραματικός σχεδιασμός της άσκησης παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.




**Εικόνα 4:** Σχηματικός πειραματικός σχεδιασμός της διεργαστηριακής σύγκρισης.

Με εφαρμογή της τεχνικής ANOVA η συνολική διακύμανση υποδιαιρέθηκε σε τρεις συνιστώσες που αντιστοιχούν στις διαφορές μεταξύ των χημικών αναλύσεων, μεταξύ των διπλών δειγμάτων κάθε συλλέκτη και μεταξύ των 9 συμμετεχόντων συλλεκτών (Πίνακας 2). Τα ποσοστά των αντίστοιχων διευρυμένων αβεβαιοτήτων υπολογίστηκαν με βάση τις τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων κάθε παραμέτρου.

**Πίνακας 2:** Εκτιμήσεις της αβεβαιότητας στον προσδιορισμό της μέσης τιμής Pb κατά την διεργαστηριακή σύγκριση.

| | Pb (μg $g^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|
| Μέση τιμή | 6575 | | |
| | $s_{meas}$ | $U$ | $\%U$ |
| Χημική ανάλυση | 165 | 330 | 5 |
| Διπλά δείγματα κάθε συλλέκτη | 1822 | 3644 | 55.4 |
| Πολλαπλοί συλλέκτες | 1822 | 3644 | 55.4 |

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα, αφ' ενός επισημαίνεται και πάλι το μικρό σχετικά μέγεθος της διακύμανσης από τη χημική ανάλυση, αφ' ετέρου φαίνεται ότι η τιμή της διακύμανσης από την εφαρμογή του πρωτοκόλλου από διαφορετικούς συλλέκτες δειγμάτων δεν μεταβάλλεται συγκρινόμενη με την διακύμανση από την εφαρμογή του πρωτοκόλλου εις διπλούν από κάθε συμμετέχοντα. Η συμφωνία στα εκτιμούμενα

ποσοστά δείχνει ότι η ετερογένεια του εδάφους ως προς τον περιεχόμενο Pb είναι ο καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει το μέγεθος της αβεβαιότητας.

## 6. Εκτίμηση αβεβαιότητας για πολλαπλούς εκτελεστές δειγματοληψίας με χρήση πολλαπλών πρωτοκόλλων.

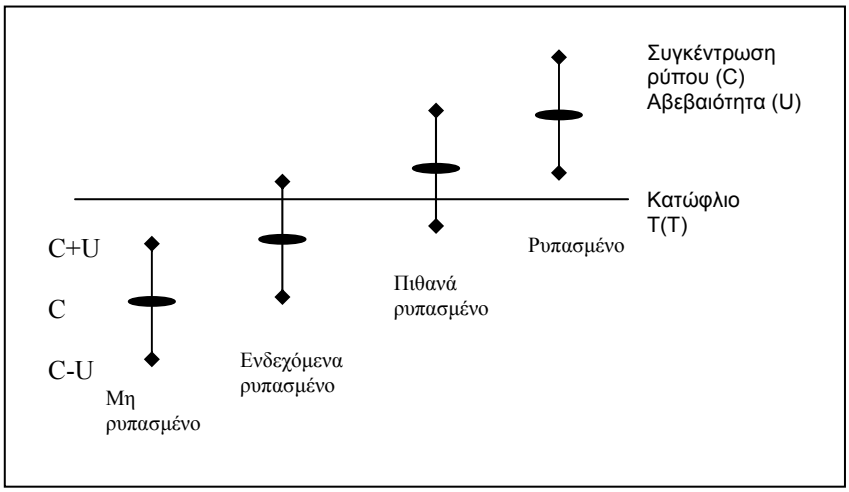
Η τελευταία μέθοδος που εφαρμόστηκε αποτελεί προσαρμογή ενός Σχήματος Δοκιμής Ικανότητας (Proficiency Testing). Αυτή τη φορά οι συμμετέχοντες της διεργαστηριακής άσκησης κλήθηκαν να υπολογίσουν τη μέση συγκέντρωση Pb στο έδαφος εφαρμόζοντας πρωτόκολλα δειγματοληψίας της επιλογής τους (Argyraki et al., 1995). Οι συμμετέχοντες κλήθηκαν επίσης να πραγματοποιήσουν οι ίδιοι την χημική ανάλυση των δειγμάτων τους, συμπεριλαμβάνοντας στην αναλυτική σειρά και ένα ειδικά παρασκευασμένο υλικό αναφοράς (HRM31) ανάλογης σύστασης με τα υπό ανάλυση δείγματα. Έτσι έγινε δυνατός ο διαχωρισμός τυχών μετατοπίσεων των αποτελεσμάτων λόγω της χημικής ανάλυσης (analytical bias).

Η διασπορά των τιμών που αναφέρθηκαν στους διοργανωτές από τους 9 συμμετέχοντες έδωσε μια εκτίμηση της αβεβαιότητας της τάξης του 45.5%. Εάν αυτή η τιμή διορθωθεί αφαιρώντας ένα ποσοστό αβεβαιότητας 23.5% οφειλόμενο αποκλειστικά στη χημική ανάλυση (όπως εκτιμήθηκε από την ανάλυση του υλικού αναφοράς) η υπολειπόμενη αβεβαιότητα με τιμή 39% μπορεί να χαρακτηριστεί ως οφειλόμενη στη δειγματοληψία. Η τιμή αυτή είναι μικρότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη εκτιμούμενη αβεβαιότητα της προηγούμενης μεθόδου, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη χρήση καταλληλότερων πρωτοκόλλων δειγματοληψίας από τους συμμετέχοντες.

## 8. Συνέπειες της αβεβαιότητας στην κατάταξη ρυπασμένων εδαφών

Δεδομένου ότι ο συνήθης τρόπος λήψης απόφασης για την επιβολή μέτρων αντιμετώπισης της ρύπανσης είναι η χρήση κριτηρίων που απαιτούν τη σύγκριση της μετρούμενης τιμής των ρύπων με κάποιο θεσμοθετημένο όριο ή «κατώφλιο», τα υψηλά ποσοστά αβεβαιότητας που διαπιστώθηκαν χρησιμοποιώντας τις μεθόδους που περιγράφηκαν παραπάνω έχουν σημαντικές συνέπειες στην κατάταξη ρυπασμένων εδαφών. Έτσι σε περιβαλλοντικές διασκοπίσεις εδαφών προτείνεται η μετρούμενη τιμή των ρύπων να συνοδεύεται από το μέγεθος της συνολικής αβεβαιότητας από την υπαίθρια δειγματοληψία και χημική ανάλυση των δειγμάτων. Η Εικόνα 5 παρουσιάζει γραφικά πιθανές περιπτώσεις κατάταξης εδάφους σύμφωνα με την προσδιοριζόμενη συγκέντρωση (C) ενός ρύπου σε αυτό καθώς και τη συνεκτιμούμενη τιμή της αβεβαιότητας (U) (Ramsey and Argyraki, 1997). Ορίζεται έτσι ένα διάστημα εμπιστοσύνης στο οποίο εμπίπτει το αποτέλεσμα με μια δεδομένη πιθανότητα. Η σύγκριση του διαστήματος αυτού με το «κατώφλιο» (T) μπορεί να μας δώσει καθαρή εικόνα για την κατάταξη του εδάφους μόνο σε δύο από τις περιπτώσεις που απεικονίζονται.

Ως προς το ζήτημα του καταλληλότερου συντελεστή κάλυψης στην έκφραση της αβεβαιότητας πρέπει να σημειωθεί ότι στη μεθοδολογία που περιγράφηκε εδώ χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής 2, ο οποίος αντιστοιχεί σε βαθμό βεβαιότητας 95%, δεδομένης της υψηλής τοξικότητας του Pb και της επικινδυνότητάς του για την υγεία. Ωστόσο στην επιλογή του κατάλληλου συντελεστή θα πρέπει κανείς να συνεκτιμήσει τη χρήση για την οποία προορίζεται το υπό εξέταση έδαφος. Γενικά δεν υπάρχει κάποιος κανόνας στην απόφαση αυτή και ο συντελεστής κάλυψης θα πρέπει να επιλέγεται σε κάθε περιβαλλοντική γεωχημική διασκόπιση ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες.




**Εικόνα 5:** Κατάταξη ρυπασμένων εδαφών λαμβάνοντας υπόψη την εκτιμούμενη αβεβαιότητα των μετρήσεων.

## 7. Συμπεράσματα

Περιγράφηκαν τέσσερις εμπειρικοί μέθοδοι για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων λόγω δειγματοληψίας υπαίθρου και χημικής ανάλυσης με εφαρμογή σε περιβαλλοντικές γεωχημικές διασκοπίσεις. Η απλούστερη των μεθόδων αυτών αξιοποιεί τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης μεταβλητότητας (ANOVA) μέσω συλλογής διπλών χονδρικών δειγμάτων και εκτέλεση διπλών χημικών αναλύσεων, ενώ η περιπλοκότερη κάνει χρήση ΣΔΙ.

Όλες οι μέθοδοι έδωσαν υψηλά ποσοστά αβεβαιότητας, γύρω στο 50%, στη συγκέντρωση Pb στο έδαφος όταν εφαρμόστηκαν σε ένα πειραματικό πεδίο. Η σχετική συμφωνία στα εκτιμούμενα ποσοστά δείχνει ότι η ετερογένεια του εδάφους ως προς τον περιεχόμενο Pb ήταν ο καθοριστικός παράγοντας που επηρέασε το μέγεθος της αβεβαιότητας στο συγκεκριμένο πεδίο.

Τα υψηλά ποσοστά αβεβαιότητας που διαπιστώθηκαν έχουν σημαντικές συνέπειες στην κατάταξη ρυπασμένων εδαφών γιατί επηρεάζουν την κρίση του χρήστη των αποτελεσμάτων για την επιβολή μέτρων αντιμετώπισης της ρύπανσης. Έτσι σε περιβαλλοντικές διασκοπίσεις εδαφών προτείνεται η μετρούμενη τιμή των ρύπων να συνοδεύεται από το μέγεθος της συνολικής αβεβαιότητας από την υπαίθρια δειγματοληψία και χημική ανάλυση των δειγμάτων. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι οι βασικές αρχές των μεθόδων που περιγράφηκαν μπορούν εύκολα να προσαρμοστούν σε περιβαλλοντικές διασκοπίσεις που χρησιμοποιούν διαφορετικά μέσα δειγματοληψίας όπως για παράδειγμα ιζήματα, νερό ή αέρια.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Analytical Methods Committee, *Analyst*, **120** (1995) 2303-2308.

Argyraki, A., Ramsey, M. H., and Thompson, M., *Analyst*, **120** (1995) 2799-2804.

Chang, Y.H., Scrimshaw, M.D., Emmerson, R.H.C. and Lester, J.N., *The Science of the Total Environment*, **221** (1998) 43-57.

EURACHEM, Quantifying uncertainty in analytical measurement, Eurachem Secratariat, Middlesex, 1995.

ISO, Guide to the expression of uncertainty in measurement, ISO, Geneva, 1995.
Kurfurst, U., Desaules, A., Rehnert, A. and Muntau, H., *Accreditation and Quality Assurance*, **9** (2004) 64-75.
Maskall, J. and Thornton, I., Land Contamination and Reclamation, **1** (1993) 92-100.
Ramsey, M. H. and Argyraki, A., *The Science of the Total Environment*, **198** (1997) 243-257.
Ramsey, M. H., Argyraki, A. and Thompson, M., *Analyst*, **120** (1995a) 2309-2317.
Ramsey, M. H., Argyraki, A. and Thompson, M., *Analyst*, **120** (1995b) 1353-1356.
Ramsey, M. H., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **13** (1998) 97-104.
Ramsey, M.H., Thompson, M. and Hale, M., Journal of Geochemical Exploration, **44** (1992) 23-36.
Thompson, M., *Journal of Environmental Monitoring*, **1** (1999) 19-21.
Wagner, G., Mohr M.-E., Spengart, J., Desaules, A., Muntau, H., Theocharopoulos, S. and Quevauviller, P., *The Science of the Total Environment*, **264** (2001) 3-15.
Μαθιουλάκης, Μ., Μέτρηση, ποιότητα μέτρησης και αβεβαιότητα, Ελληνική Ένωση Εργαστηρίων, Αθήνα, 2004.