

Umgang mit Befunden unterhalb der Bestimmungsgrenze

Fassung: 01.07.2018

Veranlassung

Bei der Berechnung und Verarbeitung von Analyseergebnissen stellt sich die Frage, wie mit Befunden umgegangen wird, die unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze des Analyten (Stoff, der untersucht wird) liegen.

Da rechtliche Bestimmungen dazu fehlen, zumindest für Parameter und Prüfsubstrate im Bereich der RAL-Gütesicherungen der Bundesgütegemeinschaft Kompost (BGK), hat der Bundesgüteausschuss (BGA) der BGK für diesen Bereich eine einheitliche Vorgehensweise festgelegt.

Dieses Methodenpapier beschreibt die Hintergründe und fachlichen Zusammenhänge, die der vom BGA empfohlenen Vorgehensweise zugrunde liegen.

Begriffsbestimmungen

Die **Bestimmungsgrenze** (BG) ist die kleinste Konzentration eines Analyten einer Probe, die quantitativ mit einer festgelegten Präzision (methodenspezifischen Messunsicherheit) bestimmt werden kann.

Erst oberhalb der Bestimmungsgrenze können Messwerte angegeben werden. Bei Untersuchungen sollten Methoden eingesetzt werden, deren Bestimmungsgrenze ca. 10 bis 20 % des Referenzwertes (z.B. Grenzwertes) beträgt. Liegt ein Referenzwert bei 10 mg, sollte die Bestimmungsgrenze bei 1-2 mg liegen [1, 2, 3].

Die **Nachweisgrenze** (NWG) ist die kleinste Konzentration (Menge) eines Analyten in einer Probe, die mit einem α -Fehler von

5% und einem β -Fehler von 50%, qualitativ nachgewiesen werden kann (JA/NEIN-Entscheidung). α -Fehler bedeutet, dass der Analyt mit einer 5%-igen Wahrscheinlichkeit gefunden wird, obwohl er nicht vorhanden ist. β -Fehler bedeutet, dass der Analyt mit einer 50%-igen Wahrscheinlichkeit nicht gefunden wird, obwohl er vorhanden ist [1, 2, 3].

Die **Erfassungsgrenze** (EG) gibt die kleinste Konzentration eines Analyten einer Probe an, die mit einem α -Fehler von 5 % und einem β -Fehler von 5 % qualitativ nachgewiesen werden kann. Die Wahrscheinlichkeit, dass in einer positiv gemessenen Probe der Analyt vorhanden ist, ist also ebenso groß wie die Wahrscheinlichkeit, dass in einer negativ gemessenen Probe der Analyt doch vorhanden ist [2, 3].

In der Chromatographie werden Nachweis-, Erfassungsgrenze und Bestimmungsgrenze meistens über das Signal-Rausch-Verhältnis ermittelt. Als Rauschen wird die Differenz zwischen dem größten und kleinsten Messpunkt im betrachteten Chromatogrammabschnitt bezeichnet. Für den Nachweis eines Analyten in einer Probe muss sich das Messsignal deutlich vom Signalrauschen der Basislinie einer Leerprobe (Blindwert) unterscheiden. Für die Nachweisgrenze wird i.d.R. ein Signal/Rauschen von 3:1, für die Erfassungsgrenze von 6:1 und für die Bestimmungsgrenze von 9 bzw. 10:1 angewendet.

Ist das Signal-Rausch-Verhältnis kleiner 3, ist ein sicherer visueller Nachweis im

Chromatogrammabschnitt nicht möglich. Die Messwerte werden im Sinne der Messtechnik als unmessbar bzw. nicht nachweisbar bezeichnet [1, 4, 5].

In Einzelfällen kann eine Quantifizierung von Messergebnissen durch die spezifische Probenmatrix erschwert werden, etwa durch Substanzüberlagerungen, so dass die Bestimmungsgrenze vom Labor angehoben werden muss. Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenzen gelten niemals allgemein, sondern immer nur für ein bestimmtes Probenmaterial (Wasser-, Gestein-, Boden- oder Düngemittelprobe) und ein bestimmtes Analyseverfahren (Untersuchungsmethode).

Umgang mit Befunden < BG

Von Prüflaboren werden i.d.R. nur aussagekräftige Ergebnisse, d.h. oberhalb der Bestimmungsgrenze als Werte angegeben.

Gehalte, die zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze liegen, können keiner Konzentration zugeordnet und werden als ‚< BG‘ berichtet.

Bewertung von Befunden

Für die Berechnung bzw. Bewertung von Ergebnissen sowie für deren weitergehende statistische Verarbeitung ist der Umgang mit Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze festzulegen.

Im Grundsatz gibt es bezüglich des Umgangs mit Befunden < BG folgende Möglichkeiten:

- Befunde < BG gehen in weitere Berechnungen oder die Statistik mit '0' ein ($BG \cdot 0$)
- Befunde < BG gehen in weitere Berechnungen oder die Statistik mit der halben BG ein ($BG \cdot 0,5$)
- Befunde < BG gehen in weitere Berechnungen oder die Statistik mit der vollen BG ein ($BG \cdot 1$) [6].

Spezialfall Summenparameter

Die meisten analysierten Inhaltsstoffe beziehen sich auf den Gehalt einzelner Stoffe (z.B. Pflanzennährstoffe oder Schwermetalle).

Bei einer Reihe organischer Schadstoffe ist dies jedoch anders. Ihre Bewertung erfolgt auf Grundlage einer Summenbildung ähnlicher Einzelsubstanzen, die einzeln analysiert werden.

Als Ergebnis wird dann die Summe der einzelnen Befunde angegeben. Solche Summenparameter sind etwa PAK_{16} (Summe aus 16 unterschiedlichen PAK-Einzelverbindungen) oder PCB_6 (Summe aus 6 unterschiedlichen Kongeneren). Auch Dibenzodioxine/-Furane (PCDD/F) oder per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) sind Summenparameter.

Die Frage des Umganges mit Befunden < BG ist im Fall von 'Summenparametern' von besonderer Bedeutung. Dies liegt daran, weil die o.g. Verfahrensweise zur Berechnung der Ergebnisse aufgrund der Summenbildung der Einzelergebnisse einen viel größeren Einfluss hat, als dies bei Einzelparametern der Fall ist.

Tabelle 1 zeigt am Beispiel von PFC die Spannweite von Ergebnissen, die sich allein aufgrund der unterschiedlichen

Tabelle 1: Beispiel der unterschiedlichen Verfahrensweisen des Umgangs mit Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) mit $BG = 10 \mu\text{g}/\text{kg TM}$

PFC Einzelsubstanzen	BG ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Gehalte ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
PFBS	10	< BG
PFPeA	10	< BG
PFHxA	10	< BG
PFHxS	10	12,5
PFHpA	10	< BG
PFHpS	10	< BG
PFOA	10	14,1
PFOS	10	11,5
PFNA	10	13,1
PFDA	10	11,2
PFUDa	10	< BG
PFDoA	10	10,5
PFTrDA	10	< BG
PFTeDA	10	10,3
Summe PFC		
Ergebnis 1 ($BG \cdot 0$)		83,2
Ergebnis 2 ($BG \cdot 0,5$)		118,2
Ergebnis 3 ($BG \cdot 1$)		153,2

Möglichkeiten der Berechnung (BG·0, BG·0,5, BG·1) ergeben.

An dem Beispiel wird deutlich dass das Ergebnis einer PFC-Untersuchung je nach Art der Berechnung sehr unterschiedlich sein kann. Im Beispiel beträgt der Unterschied zwischen BG·0 und BG·1 fast 100 % und das, obwohl die Werte der Einzelsubstanzen aus der gleichen Messung stammen und sich nicht verändert haben.

Gängige Verfahrensweise bei Prüflaboren

In der Regel berichten Prüflabore die Ergebnisse der Summenparameter PAK₁₆, PCB₆ und Σ PFC, indem die Einzelverbindungen mit Werten \lt BG bei der Summenbildung mit dem Wert '0' eingehen (BG·0).

Im Fall von Dibenzodioxine/Furane (PCDD/F) werden die Untersuchungsergebnisse als Toxizitätsäquivalente (TEQ) angegeben [7]. Dies bedeutet, dass die Messwerte der Einzelverbindungen vor ihrer Summierung noch mit einem jeweils (toxizitäts-)spezifischen Faktor multipliziert werden. Bezüglich des Umgangs mit Ergebnissen der Einzelverbindungen \lt BG werden von den Laboren i.d.R. alle drei mögliche Berechnungen ausgeführt und das Ergebnis sowohl unter zugrunde legen von BG·0, als auch von BG·0,5 und BG·1 berichtet [8].

Rein qualitative Befunde werden von den Prüflaboren i.d.R. nicht berichtet. Qualitative Befunde wären solche, die zwischen der Nachweisgrenze und der Bestimmungsgrenze liegen, ein quantitatives Ergebnis aber nicht zulassen.

Regelungen der BGK zu Befunden \lt BG

Verbindliche Regelungen, wie mit Befunden \lt BG in der Berechnung der Ergebnisse oder in der Statistik umzugehen ist, sind derzeit nicht bestimmt.

Um Untersuchungsergebnisse im Rahmen ihrer RAL Gütesicherungen verarbeiten zu können, hat die BGK auf Empfehlungen ihres Bundesgüteausschusses eine Vorgehensweise festgesetzt, nach der einheitlich verfahren wird.

Die Vorgehensweise sieht vor, dass

- bei der Untersuchung von Inhaltsstoffen mindestens die in Tabelle 2 genannten Bestimmungsgrenzen vorausgesetzt werden
- Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von den Prüflaboren mit \lt BG angegeben werden
- für die Berechnung der Ergebnisse von Summenparametern sowie die statistische Weiterverarbeitung nur quantitativ bestimmbare Ergebnisse herangezogen werden. Werte \lt BG werden mit (BG·0) berücksichtigt.

Soweit Rechtsbestimmungen bestehen oder geschaffen werden, die auf die den RAL-Gütesicherungen der BGK unterliegenden Erzeugnisse anwendbar sind, gelten die rechtlichen Bestimmungen.

Bestehende Bestimmungen gibt es derzeit für Dioxine: Gemäß Anlage 2 Nr. 2.3 letzter Satz der Klärschlammverordnung bleiben Einzelstoffkonzentrationen unterhalb der analytischen Nachweisgrenze unberücksichtigt; Einzelstoffkonzentrationen, die oberhalb der Nachweisgrenze, aber unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, gehen mit der Hälfte des Werts der Bestimmungsgrenze ein. Seitens der BGK wird diese Verfahrensweise zur Berechnung und weiteren Statistik neben Klärschlamm auch für die anderen Warengruppen der Gütesicherung angewandt.

Tabelle 2: Anzuwendende Bestimmungsgrenzen

Parameter	Grenzwert (GW) Orientierungswert (OW) Vergleichswert (VW)	Bestimmungsgrenze (BG)
Summenparameter		
PAK ₁₆	6mg/kg TM (OW) [9]	0,005 - 0,01 mg/kg TM
PCB ₆	je 0,1 mg/kg TM (GW) [10]	0,001 - 0,1 mg/kg TM
Σ PFC	100 µg/kg TM (GW) für Σ (PFOA+PFOS) [11]	1 - 3 µg/kg TM
Σ Dioxine (PCDD/F) und dl-PCB ¹	30 ng WHO-TEQ/kg TM (GW) [11]	0,5 - 1,0 ng/kg TM
Einzelparameter		
AOX	400 mg/kg TM (GW) [10]	10 mg/kg TM
Bisphenol A		0,01 mg/kg TM
Nonylphenol	50 mg/kg TM (VW) [12]	5 mg/kg TM
Aminopyralid		0,2 µg/kg FM
Clopyralid		0,5 µg/kg FM
Picloram		0,5 µg/kg FM
Fluroxypyr		1 µg/kg FM
DEHP	100 mg/kg TM (VW) [12]	1 mg/kg TM
DINP/DIDP		je 5 mg/kg TM
Pflanzenschutzmittel (504 Wirkstoffe)		0,01 - 0,1 mg/kg TM
Schwermetalle		
Blei	150 mg/kg TM (GW) [11]	3 mg/kg TM
Cadmium	1,5 mg/kg TM (GW) [11]	0,1 mg/kg TM
Chrom ^{VI}	2 mg/kg TM (GW) [11]	0,1 - 1 mg/kg TM
Kupfer	100 mg/kg TM (GW) [13]	3 mg/kg TM
Nickel	80 mg/kg TM (GW) [11]	3 mg/kg TM
Quecksilber	1,0 mg/kg TM (GW) [11]	0,02 mg/kg TM
Zink	400 mg/kg TM (GW) [13]	10 mg/kg TM
Arsen	40 mg/kg TM (GW) [11]	0,5 mg/kg TM
Thallium	1,0 mg/kg TM (GW) [11]	0,1 mg/kg TM
Spurennährstoffe		
Eisen		10 mg/kg TM
Natrium		10 mg/kg TM
Mangan		10 mg/kg TM
Schwefel		10 mg/kg TM

Quellen

- [1] Umweltbundesamt, Fachgebiet II 2.5: Leitlinie zur Methodvalidierung, Berlin, 2005
- [2] DIN 32645: Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze
- [3] http://www.kromidas.de/publikationen/artikel-diverses/definitionen-validierung?def_char=B
http://www.kromidas.de/publikationen/artikel-diverses/definitionen-validierung?def_char=N
http://www.kromidas.de/publikationen/artikel-diverses/definitionen-validierung?def_char=E
 (Abrufdatum: 11.06.2018)
- [4] http://www.statistics4u.info/fundstat_germ/ee_detection_limit.html
 (Abrufdatum: 11.06.2018)
- [5] <http://www.kromidas.de/Uploads/Dokumente/ValidierunginderAnalytik.pdf> (Abrufdatum: 11.06.2018)
- [6] LAGA-Methodensammlung, Abfalluntersuchung Version 3.0 Stand 14. Oktober 2016
- [7] WHO, International Programme on Chemical Safety (1998): Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI), www.who.int/ipcs/publications/en/exe-sum-final.pdf (Abrufdatum 21.11.2016)
- [8] http://www.dioxindb.de/f_stoffe_teqs3.html (Abrufdatum 11.06.2018)
- [9] European Commission (2013): Study Report on End-of-waste criteria for Biodegradable waste subjected to biological treatment. Draft Final Report, July 2013. IPTS Seville, Spain PAK
- [10] Klärschlammverordnung (AbfKlärV), 2017
- [11] Düngemittelverordnung (DüMV), 2012, zuletzt geändert durch Artikel 3 der Verordnung vom 26. Mai 2017
- [12] UBA Studie Begrenzung von Schadstoffeinträgen bei Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft, Texte 30/07, 2007
- [13] Bioabfallverordnung (BioAbfV), 2017
- [14] Umweltbundesamt: Zuordnung und Quantifizierung der Dioxineinträge auf dem Luftpfad mittels Betrachtung der emissionsseitigen und immissionsseitigen Kongenerenmuster, März 2016

IMPRESSUM

Herausgeber

Bundesgütegemeinschaft
Kompost e.V.

Redaktion

Dr. Bertram Kehres (v.i.S.d.P.)

Erarbeitet von

Bundesgüteausschuss der BGK
unter besonderer Mitwirkung
von

Prof. Dr. Martin Kranert
Universität Stuttgart

Dr. Manfred Bischoff
LUFA Nordwest, Oldenburg

Hans-Walter Schneichel
Ministerium für Umwelt, Energie,
Ernährung und Forsten Rheinland-Pfalz

Anschrift

Bundesgütegemeinschaft
Kompost e.V.
Von-der-Wettern-Straße 25
51149 Köln-Gremberghoven
Tel.: 02203/35837-0
Fax: 02203/35837-12
Email: info@kompost.de
Internet: www.kompost.de

Datum

01.07.2018