Qualitätssicherung für
die NIRS/NIT-Analytik

VDLUFA

Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2019: Rohnährstoffe an Silagen

Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2019: Composition of Silages

VDLUFA

Raps
Erbsen
Silomais
Grassilage
Maissilage
Braugerste
Backweizen

VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH
Teichstr. 35
D-34130 Kassel
Telefon: +49-5 61-47 39 44 55
Fax: +49-5 61-47 39 44 59
Peter.Tillmann@vdlufa-nirs.de
http://www.vdlufa-nirs.de

Nur für den internen Gebrauch der Teilnehmer an diesem Ring-versuch

For internal use of proficiency test biogas participants only

Copyright ©2020

VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH, Teichstr. 35, D-34130 Kassel
Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Bartningstr. 49, 64289 Darmstadt

Alle Rechte vorbehalten. Das Vervielfältigen, das Verarbeiten oder die Verbreitung dieser Schrift oder von Teilen daraus ist ohne schriftliche Genehmigung untersagt.

All rights reserved. Duplicating, processing or distribution of this document or parts of it is without written permission prohibited.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

Inhaltsverzeichnis

1 Abkürzungen / Abbreviations 7

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test 8

3 Kriterien für die Laborbeurteilung / Criteria for proficiency test 12

4 Zusammenfassung der Laborbeurteilung / Summary of proficiency test 13

5 Merkmal / Constituent: Trockenmasse / dry matter 15

5.1 Anmerkungen / Annotations 15

5.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 15

5.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 17

5.4 Einzelproben / Single Samples 21

6 Merkmal / Constituent: Rohasche / Crude ash 23

6.1 Anmerkungen / Annotations 23

6.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 23

6.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 25

6.4 Einzelproben / Single Samples 29

7 Merkmal / Constituent: Rohprotein / Crude protein 32

7.1 Anmerkungen / Annotations 32

7.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 32

7.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 34

7.4 Einzelproben / Single Samples 38

8 Merkmal / Constituent: Rohfaser / Crude fiber 41

8.1 Anmerkungen / Annotations 41

8.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 41

8.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 43

8.4 Einzelproben / Single Samples 47

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

9 Merkmal / Constituent: Rohfett / Crude fat 50

9.1 Anmerkungen / Annotations 50

9.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 50

9.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 52

9.4 Einzelproben / Single Samples 56

10 Merkmal / Constituent: Stärke / Starch 59

10.1 Anmerkungen / Annotations 59

10.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 59

10.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 61

10.4 Einzelproben / Single Samples 65

11 Merkmal / Constituent: Zucker / Sugar 68

11.1 Anmerkungen / Annotations 68

11.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 68

11.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 70

11.4 Einzelproben / Single Samples 74

12 Merkmal / Constituent: aNDFom 77

12.1 Anmerkungen / Annotations 77

12.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 77

12.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 79

12.4 Einzelproben / Single Samples 83

13 Merkmal / Constituent: ADFom 86

13.1 Anmerkungen / Annotations 86

13.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 86

13.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 88

13.4 Einzelproben / Single Samples 92

14 Merkmal / Constituent: ADL 95

14.1 Anmerkungen / Annotations 95

14.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 95

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

14.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 97
14.4 Einzelproben / Single Samples 101

15 Merkmal / Constituent: Elos / Cellulase 104
15.1 Anmerkungen / Annotations 104
15.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 104
15.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 106
15.4 Einzelproben / Single Samples 110

16 Merkmal / Constituent: Eulos / Cellulase 113
16.1 Anmerkungen / Annotations 113
16.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test 113
16.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . 115
16.4 Einzelproben / Single Samples 119

17 Anmerkungen 122

18 Anhang / Appendix 124
18.1 Trockenmasse / dry matter 125
18.1.1 z-Werte / z Scores 125
18.1.2 Einzelwerte / Single Values 125
18.2 Rohasche / Crude ash 127
18.2.1 z-Werte / z Scores 127
18.2.2 Einzelwerte / Single Values 127
18.3 Rohprotein / Crude protein 129
18.3.1 z-Werte / z Scores 129
18.3.2 Einzelwerte / Single Values 129
18.4 Rohfaser / Crude fiber 131
18.4.1 z-Werte / z Scores 131
18.4.2 Einzelwerte / Single Values 131
18.5 Rohfett / Crude fat 133
18.5.1 z-Werte / z Scores 133

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

18.5.2 Einzelwerte / Single Values 133
18.6 Stärke / Starch 135
18.6.1 z-Werte / z Scores 135
18.6.2 Einzelwerte / Single Values 135
18.7 Zucker / Sugar 137
18.7.1 z-Werte / z Scores 137
18.7.2 Einzelwerte / Single Values 137
18.8 aNDFom 139
18.8.1 z-Werte / z Scores 139
18.8.2 Einzelwerte / Single Values 139
18.9 ADFom 141
18.9.1 z-Werte / z Scores 141
18.9.2 Einzelwerte / Single Values 141
18.10 ADL 143
18.10.1 z-Werte / z Scores 143
18.10.2 Einzelwerte / Single Values 143
18.11 Elos / Cellulase 145
18.11.1 z-Werte / z Scores 145
18.11.2 Einzelwerte / Single Values 145
18.12 Eulos / Cellulase 147
18.12.1 z-Werte / z Scores 147
18.12.2 Einzelwerte / Single Values 147

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

1 Abkürzungen / Abbreviations

CV_r	Wiederholvariationskoefizient *Coefficient of variation for repeatability*
CV_R	Vergleichsvariationskoefizient *Coefficient of variation for reproducibility*
m	Mittelwert *mean value*
n	Einzelwerte *single results*
n_1	gültige Einzelwerte in der Auswertung *valid single results in report*
p	Labore im Ringversuch *laboratories in proficiency test*
p_1	gültige Labore in der Auswertung *valid laboratories in report*
r	Wiederholbarkeit (-sgrenze) *repeatability (limit)*
R	Vergleichbarkeit (-sgrenze) *reproducibility (limit)*
s_r	Wiederholstandardabweichung *repeatability standard deviation*
s_R	Vergleichsstandardabweichung *reproducibility standard deviation*
SD	Standardabweichung *standard deviation*
tol_{up}	obere Toleranzgrenze *upper tolerance level*
tol_{low}	untere Toleranzgrenze *lower tolerance level*
x_a	"Wahrer Wert" , (s. Kap. 2) *"true value" , (s. chap. 2)*
Δ	Differenz *difference*

VDLUFA

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 4 Proben/Samples: 2* Silage, frisch und 2* Silage, getrocknet und vermahlen

je eine Maissilage und eine Hafer-Erbsen-GPS

		Silage, frisch		**Silage, getrocknet**	
		Mais-10	H-E-GPS 11	Mais-20	H-E-GPS 21
Trockenmasse / dry matter	[%]	34.09	35.28		
Rohasche / Crude ash	[% TM]	4.85	7.49	4.89	7.45
Rohprotein / Crude protein	[% TM]	6.73	11.64	6.65	11.39
Rohfaser / Crude fiber	[% TM]	24.35	26.26	24.05	26.69
Rohfett / Crude fat	[% TM]	2.31	3.20	2.29	3.07
Stärke / Starch	[% TM]	24.38	10.86	24.54	10.88
Zucker / Sugar	[% TM]	0.85	1.20	0.70	0.91
aNDFom	[% TM]	48.61	50.20	47.78	49.12
ADFom	[% TM]	26.68	30.20	26.79	29.47
ADL	[% TM]	3.46	4.41	3.17	4.00
Elos / Cellulase	[% TM]	65.73	54.03	66.36	54.61
Eulos / Cellulase	[% TM]	29.10	38.45	28.70	37.91

"wahrer Wert"/ "True value" : Mittelwert der Analysen / *mean value of results*

Versand / Distribution : Maissilage und Hafer-Erbsen-GPS (frisch), und die identischen Proben (getrocknet und vermahlen)

Methoden / Methods : chemische Analysen und NIRS-Messungen

Chemische Analysen / *chemical analyses*:

Trockenmasse / dry matter	VDLUFA 3.1.1 und 2.2.3
Rohasche / crude ash	VDLUFA 8.1
Rohprotein / crude protein	VDLUFA 4.1.1
Rohfaser / crude fiber	VDLUFA 6.1.1
Rohfett / crude fat	VDLUFA 5.1.1
Stärke /starch	VDLUFA 7.2.1
Zucker / sugar	VDLUFA 7.1.1
oNDFom, NDF	VDLUFA 6.5.1
ADFom, ADF	VDLUFA 6.5.2
ADL	VDLUFA 6.5.3
Elos, Eulos / Cellulase	VDLUFA 6.6.1

NIRS-Messungen / *NIRS measurements*: Kodiert mit 100er-

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

Ziffern, Labore mit chemischen und NIRS-Analysen sind durch identischen zweistellige Endziffern zu erkennen, z.B. 8 und 108.

encoded with leading 100 numbers, labs with chemical and NIRS measurements have identical trailing digits: e.g. 8 and 108.

Ringversuch / Proficiency test : mit 3 Wiederholungen je Labor
with 3 repeats per laboratory

Organisation : VDLUFA NIRS GmbH, Kassel und KTBL e.V., Darmstadt

Zeitraum / Time frame : Oktober 2019-Januar 2020

Labore / Participating laboratories : (Kodierung: siehe individuelle Information
Codes: see individual information)

AG Fuko, Isernhagen
Agrarservice, Rotenburg
Agrolab, Saerstedt
Bonalytic, Troisdorf
Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
IS Forschung, Wahlstedt
JKI, Braunschweig
Landwirtschaftliche Kommunikations- und Servicegesellschaft mbH, Licht
Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
LfL Grub, Poing
LTZ Augustenberg, Karlsruhe
LUFA Rostock, Rostock
Südzucker, Rain
Synlab, Jena
Wessling, Altenberge

Berechnungen / Calculations : Berechnung nach ISO 5725, Darstellung nach Pocklington
calculated accord. to ISO 5725, displayed accord. to Pocklington

Terminologie / Terminology : Gemäß ISO 5725 werden Einzelwerte als Ausreißer bestimmt, die nicht zu den übrigen Werten dieses Labors passen (Typ A).

Ferner werden alle Werte eines Labors markiert, wenn der Labormittelwert dieses Labors statistisch signifikant von dem Mittelwert aller Labore abweicht (Typ B) oder die laborinterne Streuung erhöht ist (Typ C).

Bei allen drei Typen von Ausreißern wird unterschieden, ob diese Ausreißer signifikant auf dem 1%-Niveau sind (Typ A, B und C) — dann werden diese Messergebnisse aus der

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

Auswertung herausgenommen — oder ob die Signifikanz nur auf dem 5%-Niveau gegeben ist (Typ a, b, und c) — dann werden diese Werte markiert und in der weiteren Berechnung berücksichtigt.

Entsprechend den Empfehlungen der "VDLUFA FG Futtermittel" werden C-Ausreißer nicht aus der Auswertung eliminiert (VDLUFA 2015).

D-Ausreißer werden per Hand, ohne statistische Berechnungen aus der Auswertung herausgenommen. Dazu gibt es dann entsprechende Anmerkungen im Text.

Die HORRAT-Zahl macht eine Aussage über die Güte des Ringversuchs. Dazu wird die Vergleichbarkeit relativ zum Mittelwert des Ringversuchs gesetzt und dann mit einer empirischen Verteilung verglichen. Streng genommen gilt die HORRAT-Zahl nur für chemisch eindeutig definierte Parameter (d.h. nicht für Konventionsmethoden) und auch nicht bei Mengenbestandteilen.

Die z-Werte wurden nach DIN 38402-45 berechnet. Die Toleranzegrenzen wurden mit $m \pm 2 * s_R$ bzw. $x_a \pm 2 * s_R$ bestimmt, wenn ein "wahrer Wert" den Proben zu geordnet wurde.

According to ISO 5725 single values are marked as A outliers, if these single values don't fit to the remaining values of that laboratory (type A).

All values from a single laboratory are marked as outliers, if the laboratory mean does not fit the mean across all labs (type B) or if the the standard deviations between single labs in a laboratory is significantly increased (type C).

For all types of outliers the test is done on a significance level of 1% (type A, B, C) – the samples are removed from the report – and on the 5% level (type a, b, c) – the data are retrieved in the report.

According to a recommendation of "VDLUFA FG Futtermittel" no C outliers are removed from the report (VDLUFA 2015).

D outliers are removed by hand, without a statistical test from the report. These decisions are stated in the text.

The HORRAT *value makes a statement about the quality of the proficiency test. The reproducibility is calculated as a fraction of the mean in the proficiency test and compared to a empirical distribution. The* HORRAT *value is only valid*

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

for chemically defined parameter (i.e. not for conventional methods) and not for major components.

The z scores are calculated according to DIN 38402-45. The tolerance levels were calculated with $m \pm 2 * s_R$ and $x_a \pm 2 * s_R$, if the samples were asigned a "true value".

Verweise / Literature :

DIN 38402-45 (2003): Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien (A45). DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.

DIN ISO 13528 (2009): Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche. Beuth-Verlag, B.

ISO 5725 (1994): Precision of Test Methods. ISO, Genf, CH.

Horwitz, W (1995): Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies. Pure & Appl Chem. 67(2)331-343.

Pocklington, W.D. (1991): Precision and accuracy of analysis: Standardisation of analytical methods. In: J.B. Rossell und J.L.R. Pritcharrd: Analysis of Oilseeds, Fats and Fatty Foods. Elsevier Science Publishers, Barking, UK. S. 1-38.

VDLUFA (2015): Leitfaden zur statistischen Auswertung der Daten der "VDLUFA Futtermittel Enquete". `https://www.vdlufa.de/Dokumente/Fachgruppen/FG6/Leitfaden_statistischen_Auswertung_Futtermittel_Enquete_Stand2015.pdf`

VDLUFA (2018): Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. Band III, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

3 Kriterien für die Laborbeurteilung / Criteria for proficiency test

Zur Berechnung der z-Werte wurde die folgenden Vergleichbarkeiten herangezogen. Als Grenzwerte gelten bei der Laborbeurteilung für bestanden:

$$-2 <= z - Wert <= 2$$

For calculation of the z scores the following reproducibilities were used. The limits for a successfull participatin in the proficiency test is:

$$-2 <= zscore <= 2$$

Pos.	Merkmal Constituent	s_R	Einheit Unit	Quelle Source

Falls in der obigen Tabelle kein Eintrag zu einem Merkmal gemacht wurde, wurde zur Berechnung der z-Werte die Vergleichbarkeit, wie sie in in diesem Ringversuch bestimmt worden ist, herangezogen.

In case of no entry in the above table for a constituent for calculation of the z scores the reproducibility as determined in this ring test was used.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA