Qualitätssicherung für
die NIRS/NIT-Analytik

VDLUFA

Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2020: Rohnährstoffe an Silagen

Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2020: Composition of Silages

Ringversuch 474Q in der FG VI des 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 Ringversuch

For internal use of proficiency test biogas participants only

Copyright ©2021

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	5
2	Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test	6
3	Kriterien für die Laborbeurteilung / Criteria for proficiency test	11
4	Zusammenfassung der Laborbeurteilung / Summary of proficiency test	12
5	Merkmal / Constituent: Trockenmasse / dry matter	15
6	Merkmal / Constituent: Rohasche / Crude ash	28
7	Merkmal / Constituent: Rohprotein / Crude protein	42
8	Merkmal / Constituent: Rohfaser / Crude fiber	56
9	Merkmal / Constituent: Rohfett / Crude fat	70
10	Merkmal / Constituent: Stärke / Starch	84
11	Merkmal / Constituent: Zucker / Sugar	98
12	Merkmal / Constituent: aNDFom	113
13	Merkmal / Constituent: ADFom	127
14	Merkmal / Constituent: ADL	141
15	Merkmal / Constituent: Elos / Cellulase	155
16	Merkmal / Constituent: Eulos / Cellulase	170
17	Methodenvergleich / Comparison of methods	182
18	Versandform der Proben - frisch oder vermahlen	187

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

1 Abkürzungen / Abbreviations

CV_r	Wiederholvariationskoeffizient *Coefficient of variation for repeatability*
CV_R	Vergleichsvariationskoeffizient *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 VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 4 Proben/Samples: Maissilage, frisch, Maissilage, vermahlen

		2010	2011	2020	2021
Trockenmasse / dry matter	[%]	30.77	96.60	29.51	95.10
Rohasche / Crude ash	[% TM]	4.07	3.89	3.78	3.76
Rohprotein / Crude protein	[% TM]	6.22	6.04	8.11	8.07
Rohfaser / Crude fiber	[% TM]	22.43	21.43	20.19	19.67
Rohfett / Crude fat	[% TM]	2.64	2.51	2.93	2.80
Stärke / Starch	[% TM]	34.15	33.52	30.56	29.59
Zucker / Sugar	[% TM]	0.47	0.49	0.53	0.47
aNDFom	[% TM]	43.86	42.23	40.41	38.96
ADFom	[% TM]	24.76	24.74	22.25	22.38
ADL	[% TM]	3.07	2.56	2.59	2.11
Elos / Cellulase	[% TM]	66.09	66.95	69.32	70.58
Eulos / Cellulase	[% TM]	30.02	28.76	27.15	25.10

Für die Beschreibung der Proben wurden die Mittelwerte der Analysen dargestellt. Weil aber je nach Merkmal eine unterschiedliche Anzahl an Laboren in die Mittelwertberechnung eingehen, sind die dargestellten Werte unter Umständen rechnerisch nicht passend. D.h. logische oder rechnerische Schlussfolgerungen - z.B. ADFom < ADF oder CH4-Gehalt = Methan-Ertrag/Biogas-Ertrag - müssen hier nicht stimmen.

In the previous table the mean of the analyses from this proficiency test are listed. Because the outliers are determined per constituent different number of lab results were used to calculate the mean, which might result in inappropriate results in the above table. I.e. logical or mathematical conclusions - e.g. ADFom < ADF or methane content = methane yield / biogas yield - might not been fulfilled.

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

Versand / Distribution : Maissilage (frisch), und die identischen Proben (getrocknet und vermahlen)

Methoden / Methods : chemische Analysen und NIRS-Messungen

Es wurde ein Methodenvergleich durchgeführt und nach ISO 5725-4 berechnet.

VDLUFA

Nr.	Methode
1	Chemisch / chemical
2	NIRS

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

Ergänzend dazu die Analysenspielräume (ASR) in VDLUFA (2019).

NIRS-Messungen / *NIRS measurements*:

Kodiert mit 100er-Zahlen, Labore mit chemischen und NIRS-Analysen sind durch identischen zweistellige Endziffern zu erkennen, z.B. 18 und 118.

Encoded with leading 100 numbers, labs with chemical and NIRS measurements have identical trailing digits: e.g. 18 and 118.

Weitere Methoden oder Varianten sind mit 200er-Zahlen kodiert. *More methods are encoded with numbers above 200.*

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 2020-Januar 2021

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

AG Fuko, Isernhagen
Bayr.Landesanstalt für Landwirtschaft Grub, Poing
Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft, Nossen
Bio Power Service GmbH & Co KG, Bordesholm
bonalytic GmbH, Troisdorf

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
Humboldt-Universität, Berlin
IS Forschung, Wahlstedt
Landesanstalt für Landwirtschaft Grub, Poing
Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
LHL Eichhof, Bad Hersfeld
LKS GmbH, Lichtenwalde
LKV Brandenburg Berlin, Waldsieversdorf
LUFA NRW, Münster
LUFA Rheinland-Pfalz, Speyer
Raiffeisen Rhein-Ahr-Eifel, Ormont
Südzucker AG, Rain
Synlab Analytics & Services Germany GmbH, Jena
Thüringer Landesanstalt Landwirtschaft Ländlicher Raum, 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 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.

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.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

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 zugeordnet 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 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.

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 an empirical distribution. The* HORRAT *value is only valid 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

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

VDLUFA (2019): Leitfaden zur Ableitung von Analysenspielräumen (ASR) und extrapolierten Analysenspielräumen (eASR) der Fachgruppe VI Futtermitteluntersuchung des VDLUFA. Version 12 (2019). Verfügbar unter: `http://www.vdlufa.de/joomla/Dokumente/Fachgruppen/FG6/ASR_Version_10_2016_Homepage.pdf` (abgerufen am 1.6.2019).

VDLUFA 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 participating in the proficiency test is:

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

Pos.	Merkmal Constituent	s_R	Einheit Unit	Quelle Source
2	Rohasche / Crude ash			MB III 8.1
	Probe 2011, 2021	0.25	% TM	
3	Rohprotein / Crude protein			MB III 4.1.1
	Probe 2011, 2021	0.25	% TM	
4	Rohfaser / Crude fiber			MB III 6.1.1
	Probe 2011, 2021	1.00	% TM	
5	Rohfett / Crude fat			MB III 5.1.1
	Probe 2011, 2021	0.30	% TM	
6	Stärke / Starch			MB III 7.2.1
	Probe 2011, 2021	1.00	% TM	
7	Zucker / Sugar			MB III 7.1.1
	Probe 2011, 2021	1.00	% TM	
8	aNDFom			MB III 6.5.1
	Probe 2011, 2021	2.00	% TM	
9	ADFom			MB III 6.5.2
	Probe 2011, 2021	1.20	% TM	
11	Elos / Cellulase			MB III 6.6.1
	Probe 2011, 2021	1.75	% TM	

Falls in der obigen Tabelle kein Eintrag zu einem Merkmal gemacht wurde, wurde zur Berechnung der z-Werte die Vergleichbarkeit, wie sie 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

4 Zusammenfassung der Laborbeurteilung / Summary of proficiency test

Die Beurteilung in der folgenden Tabelle, ob für eine Probe und ein Merkmal der Ringversuch bestanden wurde, richtet sich nach den Kriterien zum z-Wert im vorigen Abschnitt.

The criterium in the next table whether a lab was successful for a single sample was given in the previous section.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA