

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2021:
Rohnährstoffe an Silagen**
*Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2021:
Composition of Silages*
Ringversuch 482Q in der FG VI des VDLUFA



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>

Raps
Erbsen
Silomais
Grassilage
Maissilage
Braugerste
Backweizen

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungen / Abbreviations	5
2	Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test	6
3	Laborbeurteilung nach DIN ISO 13528 / Proficiency test according to DIN ISO 13528	11
3.1	Kriterien für die Laborbeurteilung / Criteria for proficiency test	11
3.2	Zusammenfassung der Laborbeurteilung / Summary of proficiency test	12
3.3	Einzelne Merkmale / Constituents	14
4	Ringversuchsauswertung nach ISO 5725 / Ringtest evaluation according to ISO 5725	61
4.1	Merkmal / Constituent: Trockenmasse / dry matter	61
4.2	Merkmal / Constituent: Rohasche / Crude ash	71
4.3	Merkmal / Constituent: Rohprotein / Crude protein	84
4.4	Merkmal / Constituent: Rohfaser / Crude fiber	97
4.5	Merkmal / Constituent: Rohfett / Crude fat	110
4.6	Merkmal / Constituent: Stärke / Starch	123
4.7	Merkmal / Constituent: Zucker / Sugar	136
4.8	Merkmal / Constituent: aNDFom	149
4.9	Merkmal / Constituent: ADFom	162
4.10	Merkmal / Constituent: ADL	175
4.11	Merkmal / Constituent: Elos / Cellulase	188
4.12	Merkmal / Constituent: Eulos / Cellulase	201
4.13	Zusammenfassung der Ausreißer / Summary of Outliers	212
5	Robuste Auswertung nach ISO 13528 vs. ISO 5725 / Robust results according to ISO 13528 vs. ISO 5725	213
6	Methodenvergleich / Comparison of methods	226

7	Versandform der Proben - frisch oder vermahlen	231
8	Anhang / Appendix	234

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

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

	2110	2111	2120	2121
Trockenmasse / [Dry] matter	34.36	95.68	33.86	96.39
Rohasche / [Crude] Ash	3.91	3.86	3.65	3.67
Rohprotein / [Crude] protein	7.14	7.14	7.26	7.33
Rohfaser / [Crude] fiber	19.35	17.97	20.42	19.52
Rohfett / [Crude] fat	2.92	2.71	3.35	3.22
Stärke / [Starch]	35.53	36.05	33.81	33.47
Zucker / [Sugar]	0.65	0.65	0.86	0.84
aNDFom [% TM]	39.22	37.00	40.07	38.92
ADFom [% TM]	21.53	20.33	22.61	22.05
ADL [% TM]	2.87	2.24	2.92	2.69
Elos / [Cellulose]	71.42	73.18	67.70	69.97
Eulos / [Cellulose]	26.30	23.05	31.30	26.68

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.

Nr.	Methode
1	Chemisch / chemical
2	NIRS

Chemische Analysen / *chemical analyses*:

Trockenmasse / dry matter	MB III 3.1.1 und 2.2.3
Rohasche / Crude ash	MB III 8.1
Rohprotein / Crude protein	MB III 4.1.1
Rohfaser / Crude fiber	MB III 6.1.1
Rohfett / Crude fat	MB III 5.1.1
Stärke / Starch	MB III 7.2.1
Zucker / Sugar	MB III 7.1.1
aNDFom	MB III 6.5.1
ADFom	MB III 6.5.2
ADL	MB III 6.5.3
Elos / Cellulase	MB III 6.6.1
Eulos / Cellulase	MB III 6.6.1

Ergänzend dazu die Analysenspielräume (ASR) in VDLUFA (2022).

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 2021-Januar 2022

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

Agrarservice, Rotenburg
Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft, Nossen
Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
IS Forschung, Wahlstedt

Landesanstalt für Landwirtschaft Grub, Poing
 Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
 LHL Eichhof, Bad Hersfeld
 LKS GmbH, Lichtenwalde
 LKV Berlin-Brandenburg eV, Waldsiefersdorf
 LTZ Augustenberg, Karlsruhe
 LUFA NRW, Münster
 LUFA Rheinland-Pfalz, Speyer
 LUFA Rostock, Rostock
 Raiffeisen Rhein-Ahr-Eifel, Ormont
 SGS Analytics & Services Germany GmbH, Jena
 Südzucker AG, Rain
 Thüringer Landesanstalt Landwirtschaft Ländlicher Raum, Jena
 Uphoff, Bad Endorf
 Wessling, Altenberg

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

Merkmale	Ausreißer- durchläufe	C-Ausreißer ignorieren
Trockenmasse / dry matter	1	x
Rohasche / Crude ash	1	x
Rohprotein / Crude protein	1	x
Rohfaser / Crude fiber	1	x
Rohfett / Crude fat	1	x
Stärke / Starch	1	x
Zucker / Sugar	1	x
aNDFom	1	x
ADFom	1	x
ADL	1	x
Elos / Cellulase	1	x
Eulos / Cellulase	1	x

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

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

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 Konventionenmethoden) und auch nicht bei Mengenbestandteilen.

Die **z-Werte** wurden nach DIN 38402-45 berechnet. Die Toleranzgrenzen 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 assigned 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. Pritchard: 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. Methodenbuch Band III, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.

VDLUFA (2022): Leitfaden zur Ableitung von Analysenspielräumen (ASR) und extrapolierten Analysenspielräumen (eASR) der Fachgruppe VI Futtermitteluntersuchung des VDLUFA. Version 13 (2022). Verfügbar unter: https://www.vdlufa.de/de/images/FG_VI/ASR_eASR_Version_13_2022.pdf (abgerufen am 02.02.2021).

- frische Proben
- auf NIRS-Messungen.

3.2 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.