

Endbericht

Ringversuch für die Stabilitätsparameter zur Beurteilung von
mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen (ZI. 63 2500/3-
VI/3/02)

Auftraggeber: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt
und Wasserwirtschaft
Stubenbastei 5
A-1010 Wien

AUFTRAGNEHMER: IGW - INGENIEURGEMEINSCHAFT WITZENHAUSEN
FRICKE & TURK GMBH
BISCHHÄUSER AUE 12
D - 37213 WITZENHAUSEN

in Zusammenarbeit mit

Fa. Statcon
Schulstr. 2
D-37213 Witzenhausen

und

TU Braunschweig
Leichtweiß-Institut; Prof. Fricke
Beethovenstr. 51 a
D-38106 Braunschweig

WITZENHAUSEN, JANUAR 2004

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Methoden	2
2.1	Liste der Labors – Vorgehensweise bei der Gewinnung der teilnehmenden Labors	2
2.2	Beschreibung der Probennahme und Aufbereitung	3
2.3	Statistische Verfahren für die Auswertung von Ringversuchen	4
2.4	Ausreißerelimination und Identifikation	7
3	Ergebnisse	8
3.1	AT ₄	8
3.1.1	Gesamtdarstellung der Daten	8
3.1.2	Test der Daten auf Normalverteilung	10
3.1.3	Ausreißerelimination und Identifikation	11
3.1.4	Einflüsse auf die Streubreite bei der AT ₄ -Bestimmung	15
3.2	GB ₂₁	20
3.2.1	Gesamtdarstellung der Daten	20
3.2.2	Test der Daten auf Normalverteilung	21
3.2.3	Ausreißerelimination und Identifikation	21
3.2.4	Einfluss der Impfschlammes auf das Ergebnis	23
3.3	Gasspendensumme GS ₂₁	27
3.4	Lag-Phase	30
3.4.1	Atmungsaktivität AT ₄	31
3.4.2	Gasbildung GB ₂₁	35
3.4.3	Gasspendensumme GS ₂₁	38
3.5	Probenaufbereitung	38
3.6	Vergleich mit BMBF-Ringversuch	42
4	Diskussion und Schlussfolgerungen	44

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1:	Messwerte und Streuungen der vollstabilisierten Probe (OPD-1 und OPD-3).....	9
Abbildung 2:	Messwerte und Streuungen der teilstabilisierten Probe (OPD-2 und OPD-4).....	9
Abbildung 3:	Test auf Normalverteilung der AT ₄ -Bestimmungen, Proben OPD-1 und OPD-2.....	11
Abbildung 4:	Mittelwert und Spannweiten Regelkarte Probe OPD=1	12
Abbildung 5:	Mittelwert und Spannweiten Regelkarte Probe OPD=2	13
Abbildung 6:	Mittelwert und Spannweiten Regelkarte für AT ₄ nach Ausreißerelimination, Probe OPD=1.....	14
Abbildung 7:	Mittelwert und Spannweiten Regelkarte für AT ₄ nach Ausreißerelimination Probe OPD=2.....	15
Abbildung 8:	Einfluss des Messgerätes	16
Abbildung 9:	Vergleich der Ergebnisse von AT ₄ -Untersuchungen mit dem Sapromat und dem SENSOMAT-SYSTEM.....	18
Abbildung 10:	Einfluss des Wassergehaltes und Messgerätes auf den AT ₄ -Wert (alle Daten)	19
Abbildung 11:	Ergebnisse der GB ₂₁ -Bestimmung mit laboreigenem Impfschlamm.....	20
Abbildung 12:	Prüfung der GB ₂₁ -Werte nach Ausreißerelimination.....	21
Abbildung 13:	Darstellung des 99%-Zufallsstrebereiches für die GB ₂₁ -Bestimmung mit laboreigenem Impfschlamm (Gesamtdaten für Ausreißerelimination)	22
Abbildung 14:	Darstellung des 99%-Zufallsstrebereiches für die GB ₂₁ -Bestimmung mit laboreigenem Impfschlamm (Daten nach Ausreißerelimination)	23
Abbildung 15:	Ergebnisse der GB ₂₁ -Bestimmung mit Standardimpfschlamm.....	24
Abbildung 16:	Gasbildung von laboreigenem und Standard-Impfschlamm	25
Abbildung 17:	Gasbildung der Referenzsubstrates mit laboreigenem und Standard-Impfschlamm	26
Abbildung 18:	Vergleich der Gasbildung mit laboreigenem und Standard-Impfschlamm.....	27
Abbildung 19:	Darstellung der GS ₂₁ -Ergebnisse.....	28

Abbildung 20:	Darstellung des 99%-Zufallsstrebereiches für die Spannweiten der GS_{21} -Bestimmung.....	28
Abbildung 21:	Darstellung des 99%-Zufallsstrebereiches für die Mittelwerte der GS_{21} -Bestimmung.....	29
Abbildung 22:	Gegenüberstellung verschiedener AT_4 -Verläufe.	32
Abbildung 23:	Beispiel für AT_4 -Verläufe der Proben OPD-1 und OPD-2 bei einzelnen Laboren.....	33
Abbildung 24:	AT_4 -Regressionskurven typischer Verläufe.	34
Abbildung 25:	Typischer Kurvenverlauf einer GB_{21} -Bestimmung.....	35
Abbildung 26:	Unterschiedliche Regressionsfunktionen für den Kurvenverlauf von OPD-1 mit Standardimpfeschlamm	36
Abbildung 27:	Einfluss des Impfschlammes auf die Lag-Phase bei GB_{21}	37
Abbildung 28:	Lag-Phasenbestimmung bei GS_{21}	38
Abbildung 29:	Vergleich der im Önorm Entwurf vorgesehenen zwei unterschiedlichen Probenaufbereitungsmethoden auf den AT_4 -Wert.....	40
Abbildung 30:	Ausführliche Daten zum Vergleich der im Ö-Norm Entwurf vorgesehenen zwei unterschiedlichen Probenaufbereitungsmethoden auf den AT_4 Wert.....	VII

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1:	Liste der teilnehmenden Labors	2
Tabelle 2:	Charakterisierung der Proben für den Ringversuch.....	4
Tabelle 3:	Mittelwerte und Streuungen des AT ₄ für die Probe OPD 1	17
Tabelle 4:	Mittelwerte und Streuungen des AT ₄ für die Probe OPD 2	17
Tabelle 5:	Mittelwerte und Streuungen von GB ₂₁ und GS ₂₁ für die Probe OPD 1	29
Tabelle 6:	Charakterisierung der für die Aufbereitungsversuche verwendeten Proben	39
Tabelle 7:	Student's t-Test zum Vergleich der Mittelwerte	41
Tabelle 8:	Ergebnisse aus dem BMBF-Laborvergleich für die Parameter AT ₄ und GB ₂₁	43
Tabelle 9:	Statistische Kennwerte ohne Ausreißerelimination	I
Tabelle 10:	Toleranzintervalle für 95% und 99 %.....	II
Tabelle 11:	Statistische Kennzahlen zur Ausreißerelimination für OPD-1.....	II
Tabelle 12:	Statistische Kennzahlen zur Ausreißerelimination für OPD-2.....	IV
Tabelle 13:	Statistische Kennzahlen zur Ausreißerelimination der GB ₂₁ -Messungen für OPD-1	V
Tabelle 14:	Statistische Kennzahlen der AT ₄ -Messungen zur Bestimmung der Aufbereitungsmethoden	VIII

1 Einleitung

Derzeit wird in Österreich die Novellierung der Deponieverordnung vorbereitet. Dabei ist es vorgesehen, die Stabilitätsparameter AT_4 , GB_{21} und GS_{21} zur Beurteilung der Ablagerungsfähigkeit von mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen mit aufzunehmen. Zur Validierung der Methoden dieser Parameter (Normenserie S 2027) wurde ein Ringversuch durchgeführt.

Hierzu wurden von einer Mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage in Österreich je eine Abfallprobe nach der Intensivrotte und eine vom Ende der Behandlung gezogen. Hierdurch sollte der Hauptanwendungsbereich der Verfahren abgebildet werden. Um allen Labors die gleiche Probenqualität zu gewährleisten, wurde die Probenaufbereitung vom Projektkoordinator durchgeführt. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist dieser Aspekt zu berücksichtigen.

Insgesamt haben 16 Labors an dem Ringversuch teilgenommen, wobei jedoch nicht alle Labors alle Parameter bestimmt haben.

Durch die Gestaltung des Untersuchungsprogrammes wurde im Rahmen des Ringversuches der Einfluss des Impfschlammes bei der GB_{21} -Bestimmung mit betrachtet.

In den Ö-Normenentwürfen sind für die Probenaufbereitung zwei unterschiedliche Methoden zulässig. Um den Einfluss dieser beiden Methoden zu prüfen, wurden parallel zum Ringversuch parallele AT_4 -Bestimmungen gleicher Proben mit den beiden Aufbereitungsvarianten durchgeführt. Hierzu wurden neben den Proben für den Ringsversuch zusätzlich weitere Proben aus 2 mechanisch-biologischen Behandlungsanlagen in Deutschland verwendet.

Als weitere Versuchsfragestellung wurden die in den Normungsentwürfen enthaltenen Vorgaben zur Bestimmung der Lag-phase untersucht. Hierzu wurden von allen Ringversuchsteilnehmern eine ausführliche Dokumentation über den zeitlichen Verlauf der jeweiligen Analysen abgefragt.

Die Anlage und statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte gemäß ISO 5725.

2 Methoden

2.1 Liste der Labors – Vorgehensweise bei der Gewinnung der teilnehmenden Labors

Ausgehend von einer vom Österreichischen Umweltministerium bereitgestellten Liste wurde versucht, weitere Labors für die Durchführung zu gewinnen. Hierfür wurden die bestehenden MBA in Deutschland befragt, bei welchen Labors sie Ihre Analysen durchführen lassen. Weiterhin wurden die von der Bundesgütegemeinschaft Kompost akkreditierten Labors angeschrieben, da diese mit dem Umgang mit biogenen Abfallstoffen vertraut sind. In Tabelle 1 sind die Labors aufgelistet, die letztendlich am Ringversuch teilgenommen haben.

Tabelle 1: Liste der teilnehmenden Labors

Labor	PLZ	Ort
ABF BOKU	A-1190	Wien
BifA GmbH Angewandte Umweltforschung und -technik	86167	Augsburg
Dr. Roth bioTEST	04249	Leipzig
Insitut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME)	57392	Schmallenberg
Fraunhofer-Institut für Umwelt-/Sicherheits- u. Energietechnik (Umsicht)	46047	Oberhausen
IBF Halle GmbH	06120	Halle
IED Montanuniversität Leoben	A-8700	Leoben
Industrie- und Umweltlaboratorium / Vorpommern GmbH (IUL)	17489	Greifswald
INFU mbH PlanCoTec	37249	Neu-Eichenberg
Institut Fresenius	65232	Taunusstein
Institut für Energetik und Umwelt	04347	Leipzig
Labor Dr. Nowak	28870	Ottersberg
TU Braunschweig - Leichtweiß Institut	38106	Braunschweig
TU Darmstadt - Institut WAR	64287	Darmstadt
TU Hamburg-Harburg AB Abfallwirtschaft	21079	Hamburg
Universität Hannover, ISAH	30167	Hannover

Für die Auswertung wurde den Labors zufällige Nummern zugewiesen, um eine anonyme Auswertung zu gewährleisten.

2.2 Beschreibung der Probennahme und Aufbereitung

Für den Ringversuch wurden von einer österreichischen MBA je eine vollstabilisierte Probe und eine teilstabilisierte Probe gezogen. Dabei wurden die Grundsätze der Probennahme gemäß der Ö-Norm-Entwürfe berücksichtigt. Die Proben wurden anschließend innerhalb von 24 Stunden analysenfertig aufbereitet. Hierzu wurden die Proben zunächst auf 10 mm abgeseibt und vom Siebüberlauf die nicht zerkleinerbaren Störstoffe aussortiert (vgl. Tabelle 2). Der Rest wurde mit Hilfe einer Schneidmühle auf kleiner 10 mm zerkleinert und mit der Siebfraction kleiner 10 mm vermischt. Anschließend wurden die Proben nach statistischen Gesichtspunkten auf Probenbeutel verteilt, die sofort eingefroren wurden. Die Proben wurden in der Woche vor dem vorgesehenen Analysetermin den Labors im gefrorenen Zustand mittels Overnight-Express zugesandt und sollten von den Laboren bis zum Beginn der Analyse im gefrorenen Zustand aufbewahrt werden. Da jedes Labor eine unabhängige Wiederholung durchführen sollte, wurde jede Probe zweimal, zeitlich versetzt verschickt. Für die AT₄-Bestimmung wurden jeweils eine voll-stabilisierte (OPD-1 und OPD-3) und eine teilstabilisierte Probe (OPD-2 und OPD-4) verschickt, während für die GB₂₁ und GS₂₁-Bestimmung jeweils nur die voll-stabilisierten Proben verwendet wurden. Für die Überprüfung des Einflusses des Impfschlammes wurde zusätzlich eine als Standard- Impfschlamm definierte Probe mit versandt.

Die Labors wurden nicht darüber informiert, dass es sich bei der zweiten Probenserie um eine Wiederholung der ersten Proben handelte. Da der exakte Analysenwert für den Ringversuch von untergeordneter Bedeutung war, wurde auf eine Berücksichtigung der Störstoffe verzichtet. Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 2 die tatsächlichen Endwerte unter Berücksichtigung der Störstoffe aufgeführt, die sich aus den Werten nach Ausreißerelimination ergeben haben. Dabei werden die inerten Störstoffe, die vor der Zerkleinerung der Probe auf 10 mm aussortiert wurden, um die Zerkleinerungsaggregate zu schonen bzw. überhaupt zu ermöglichen, rechnerisch berücksichtigt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Störstoffe keine biologische Aktivität aufweisen, sondern als inerte Stoffe den gemessenen Wert für AT₄ und GB₂₁ entsprechend verringern.

Tabelle 2: Charakterisierung der Proben für den Ringversuch

	Korngröße		Anteil > 10 mm Störstoffe	AT ₄ (mg/g TS)	GB ₂₁ (NI/kg TS)	GS ₂₁ (NI/kg TS)
OPD-1=OPD3	< 40 mm	vollstabilisiert, < 10 mm	5.8%	7,8	28,7	28,4
OPD-2=OPD4	< 40 mm	teilstabilisiert, < 10 mm	4.0%	10,4		

Die mit „vollstabilisiert“ gekennzeichneten Probe wurde so gewählt, dass sie möglichst im Bereich des Grenzwertes für die Ablagerung liegt. Die Probe „teilstabilisiert“ sollte im Bereich des Überganges von der geschlossenen Intensivrotte zur offenen Nachrotte liegen (Grenzwert für AT₄ = 20 mg/g TS). Im Ringversuch hat sich dann herausgestellt, dass der Wert für die teilstabilisierte Probe bereits deutlich unter 20 mg/g TS liegt, was auf die gute Intensivrotte der untersuchten Charge zurückzuführen sein dürfte.

Für die Untersuchungen zum Vergleich der Probenaufbereitung wurden zusätzlich zu den Proben aus der österreichischen Anlage ebenfalls je eine teil- und vollstabilisierte Probe von zwei deutschen MBA gezogen. Die Charakterisierung der Proben findet sich in Tabelle 6. Neben der bereits beschriebenen Aufbereitungsmethode „Zerkleinern auf 10 mm“ wurden die Proben parallel nach der im Ö-Norm Entwurf vorgesehenen Methode „Absieben auf 20 mm“ aufbereitet. Diese Proben wurden ebenfalls tiefgefroren. Der Einfluss der Aufbereitungsmethode auf das Untersuchungsergebnis wurde anhand von AT₄-Untersuchungen bestimmt. Auch für diese Untersuchungen wurden die insgesamt 12 Proben im gleichen Labor zweimal untersucht. Da die Untersuchungen zeitlich versetzt zum eigentlichen Ringversuch stattfanden, konnte ein Labor ausgewählt werden, das sich im Ringversuch als geeignetes Labor herausgestellt hatte.

2.3 Statistische Verfahren für die Auswertung von Ringversuchen

Die Vorgehensweise bei der Durchführung und Auswertung von Ringversuchen ist in der Norm E DIN ISO 5725 geregelt. Diese Vorgaben wurden bei dem hier durchgeführten Ringversuch angewendet. Im Folgenden werden einige im Rahmen eines Ringversuches wichtige Begriffe definiert, die auch für die hier angewandte Vorgehensweise (nach ISO 5725) wichtig sind und daher kurz erläutert werden:

Begriffe

Wiederholstreuung: Die Wiederholstreuung ergibt sich unter sogenannten Wiederholbedingungen, d.h. ein Versuch wird mit gleicher Probe, gleichem Equipment, gleichem Personal

wiederholt. Das beinhaltet in unserem Fall auch die Wiederholung an zwei unterschiedlichen Messzeitpunkten, da weder eine Veränderung der Probe noch eine Veränderung des Messverfahrens über diesen Zeitraum auftreten sollten.

Vergleichsstreuung: Die Vergleichsstreuung ergibt sich unter sogenannten Vergleichsbedingungen, d.h. ein Versuch wird mit gleicher Probe in unterschiedlichen Laboren durchgeführt. Die Streuung der Resultate zwischen den Laboren bildet die Vergleichsstreuung.

Ausreißer:

Es werden drei verschiedene Arten von Ausreißern unterschieden:

- ❖ Ausreißer vom Typ 1 zeigen Abweichungen von Einzelwerten zu einem Bestimmungszeitpunkt einer Probe in einem Labor, beziehen sich also auf die reine Messwiederholung (Mehrfachbestimmung). Hierfür sind in den Ö-Normentwürfen entsprechende Vorgaben enthalten.
- ❖ Ausreißer vom Typ 2 zeigen Abweichungen der Streuung eines Labor vom Durchschnitt der –Streuungen aller Labore.
- ❖ Ausreißer vom Typ 3 zeigen Abweichungen des Mittelwertes eines Labors vom Mittelwert aller Labore.

Auswerteverfahren für Ringversuche - Regelkarten

In der Norm 5725 werden die von Shewhart beschriebenen Qualitätsregelkarten verwendet, um sowohl die Streuungen an den für diesen Messprozess natürlichen Streuungen als auch die Mittelwerte an den für diesen Messprozess natürlichen Streuungen zu vergleichen. Jede Regelkarte besteht aus zwei Teilen, der Mittelwertkarte und der Streuungskarte. Die Streuung wird dabei als Spannweite, d.h. die Differenz des maximalen und minimalen Wertes verwendet, da die Ermittlung einer Standardabweichung für geringe Anzahl von Einzelwerten nicht sinnvoll ist. Der Zusammenhang zwischen Spannweite und Standardabweichung wird mit Hilfe eines Korrekturfaktors (d_n) berücksichtigt. Dies ist jedoch nur unter der Voraussetzung einer normalverteilten Grundgesamtheit zulässig. Dabei ist zu beachten, dass der Korrekturfaktor aus unterschiedlichen Eigenschaften von Spannweite und Standardabweichung resultiert. Die Spannweite wird in der Regel größer je größer die Anzahl der der Berechnung zugrundeliegenden Messwerte ist. Die Standardabweichung wird demgegenüber mit zunehmender Anzahl der Messwerte in der Regel kleiner und nähert sich dem „wahren“ Wert der Standardabweichung.

Bei der hier angewandten Methode der Qualitätsregelkarten wird die mittlere Spannweite aller Labore innerhalb der Regelgrenzen ermittelt und mit Hilfe des Korrekturfaktors in den gewünschten Schätzwert für eine Standardabweichung umgerechnet.

Im Anschluss werden, abgeleitet aus diesem Streuungsmaß und dem Mittelwert aller Labore, die Regelgrenzen der Mittelwertkarte bestimmt. Ziel dabei ist es einen gemeinsamen Mittelwert für alle Labore und Wiederholungen und somit eine „natürliche“ Streuung der Mittelwerte der einzelnen Labors um dieses Gesamtmittel, zu bestimmen.

Liegt nur eine kleine Anzahl von Messwiederholungen (je Probe, je Labor) vor, so streuen die Mittelwert stärker – sind also weniger präzise. Liegt hingegen eine große Anzahl Messwiederholungen vor, sind die Mittelwerte präziser und streuen somit weniger stark. Dies spiegelt sich auch in der Breite der Regelgrenzen wieder. Liegen viele Messwiederholungen vor so werden die Regelgrenzen erheblich enger, als bei wenigen Wiederholungen. Die Quadratwurzel aus der Anzahl der Wiederholungen ist der Faktor, der die Breite der Regelgrenzen neben der Streuung stark beeinflusst.

Bei der Anwendung der Regelkarten in der Messsystemanalyse wird stets die Streuungskarte zuerst betrachtet und erst wenn hier keine Werte außerhalb der Eingriffsgrenzen (LCL – Lower Control Limit und UCL – Upper Control Limit) liegen, darf die zugehörige Mittelwertkarte interpretiert werden.

In der Streuungskarte werden die Spannweiten der Parallelmessungen und der Messungen an den zwei Zeitpunkten für jeweils die gleiche Probe je Labor dargestellt. Liegt eine oder mehrere dieser Spannweiten außerhalb der Regelgrenzen so ist dies ein Hinweis dafür, dass die Streuung der Werte verglichen mit den Streuungen der anderen Labors signifikant größer ist. Damit wird das zu dem großen Streuungswert gehörende Labor von der weiteren Analyse dieser Probe (Mittelwertkarte) ausgeschlossen.

In der Mittelwertkarte sollte sich, unter der Annahme, dass jeweils eine identische Probe gemessen wurde, eine rein zufällige Anordnung der Mittelwerte zeigen. Diese Mittelwerte werden als normalverteilt angenommen (was für die Mittelwerte meist gilt!) und mit Ihren Eingriffsgrenzen (99% Zufallsstrebereich) verglichen. Liegen einzelne Mittelwerte außerhalb der Eingriffsgrenzen werden die zugehörigen Labors ebenfalls als Ausreißer eliminiert und die Berechnung erneut ohne diese Labore durchgeführt bis alle Mittelwerte innerhalb der Grenzen liegen. Fallen bei diesem Verfahren jedoch eine erhebliche Anzahl von Mittelwerten in den Bereich außerhalb der Eingriffsgrenzen so ist von einem instabilen Messprozess auszugehen.

2.4 Ausreißerelimination und Identifikation

Die Norm ISO 5725 sieht als eine Möglichkeit der Ausreißerelimination des Typs 2 und 3 das Erstellen einer Regelkarte nach Shewhart vor. Dabei werden im oberen Graphen die arithmetischen Mittelwerte aller Einzelwerte eines Labors einer Probe dargestellt. Zusätzlich werden die Regelgrenzen (UCL und LCL) sowie der Gesamtmittelwert als Linien eingeblendet. Im unteren Graphen werden die Spannweiten der Messwerte je Labor einschließlich ihrer Regelgrenzen wiedergegeben. Die Regelgrenzen beider Graphen sind jeweils eigene 99% Zufallsstrebereiche, d.h. falls ausschließlich zufällige Schwankungen der Messwerte auftreten, darf einer von 100 Messwerten außerhalb dieser Grenzen liegen. Anders ausgedrückt: wenn mehr Werte außerhalb liegen, ist auf einen systematischen Effekt zu schließen.

Die Elimination der Ausreißer ist ein zweistufiges Verfahren. Zunächst werden die Ausreißer der Spannweiten Regelkarte eliminiert (Ausreißer Typ 2), d.h. die Werte, die außerhalb der Regelgrenzen liegen, werden eliminiert. Erst danach wird die Mittelwertkarte erneut erstellt (mit engeren Regelgrenzen) und dort die Ausreißer identifiziert. Dies sind ebenfalls die Werte, die dann außerhalb der Regelgrenzen liegen. Dies geschieht sukzessive, d.h. es wird jeweils der Wert entfernt, der am weitesten von den Regelgrenzen entfernt ist und dann jeweils die Grenzen neu ermittelt. Dies wird solange fortgeführt, bis alle Werte innerhalb der Regelgrenzen liegen. In den Auswerteabbildungen sind die Werte, die als „+“ dargestellt sind liegen am Ende des Verfahrens innerhalb der Grenzen, die anderen bezeichnet man als Ausreißer der Typenklassen 2 und 3.

Es wurde auf die Bildung von Mittelwerten aus den Parallelmessungen verzichtet, weil auch der Normentwurf bereits eine Auswertung der Einzelwerte der Parallelmessungen vorsieht. Bezüglich AT₄ heißt es in Entwurf: „Grundsätzlich ist eine Doppelbestimmung durchzuführen. Beträgt die Abweichung der beiden Messergebnisse vom Mittelwert mehr als 10 %, so ist eine neuerliche Doppelbestimmung durchzuführen“. Bezüglich GB₂₁ heißt es „Der Versuchsansatz (gemäß 7.3.2) wird in drei Parallelansätzen untersucht.“

Alternativ zur Anwendung der Qualitätsregelkarten hätte auch eine sogenannte „Repeatability & Reproducibility“ Analyse durchgeführt werden können. Diese Art der Auswertung setzt jedoch jeweils vollständige Datensätze voraus, die im durchgeführten Ringversuch jedoch nicht immer vorlagen. Sämtliche Labore mit unvollständigen Datensätzen wäre bei dieser Art der Analyse von vornherein bei der Auswertung nicht berücksichtigt worden. Bei Anwendung der Regelkartentechnik müssen Labors nicht wegen unvollständiger Daten ausgeschlossen werden.

3 Ergebnisse

3.1 AT₄

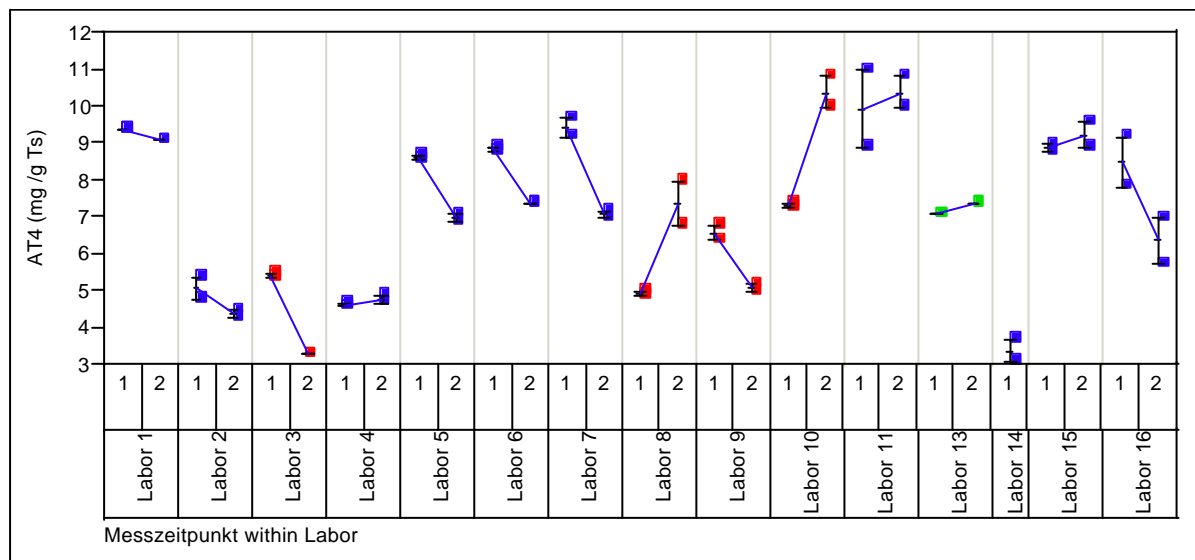
3.1.1 Gesamtdarstellung der Daten

In Abbildung 1 und Abbildung 2 sind die AT₄-Bestimmungen aller Labors für beide Proben für die jeweiligen Messzeitpunkte dargestellt. Dabei sind die in den jeweiligen Laboren verwendeten Analysengeräte farblich kenntlich gemacht:

- Blau = Sapromat (Hierbei wird der gezehrte Sauerstoff elektrochemisch nachgeliefert)
- Rot = Passives Messsystem, in der Regel OXITOP (Dabei wird lediglich der Sauerstoff genutzt, des sich in einem entsprechend großen Probengefäß befindet)
- Grün = Respirometer (Dabei handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die Probe aktiv mit Luft durchströmt wird)

Der Einfluss des Messgerätes auf das Ergebnis ist in Kapitel 3.1.4.1 beschrieben.

Unter der Messwertdarstellung findet sich die Darstellung der Streuungen der Parallelbestimmungen. Man erkennt, dass zu einem Messzeitpunkt durch Parallelmessungen in der Regel nur geringfügige Streuungen auftreten. Beispielsweise tritt bei Labor 11 beim ersten Messzeitpunkt bei beiden Proben jeweils die höchste Streuung auf. Auffällig ist ebenfalls die größere Streuung zwischen den Laboren.



Ringversuch Stabilitätsparameter AT₄, GB₂₁, GS₂₁

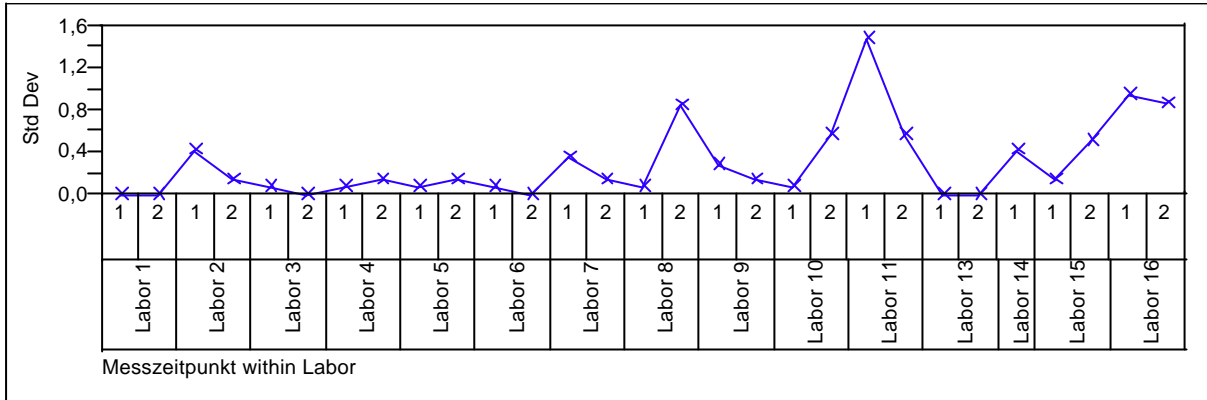


Abbildung 1: Messwerte und Streuungen der vollstabilisierten Probe (OPD-1 und OPD-3)

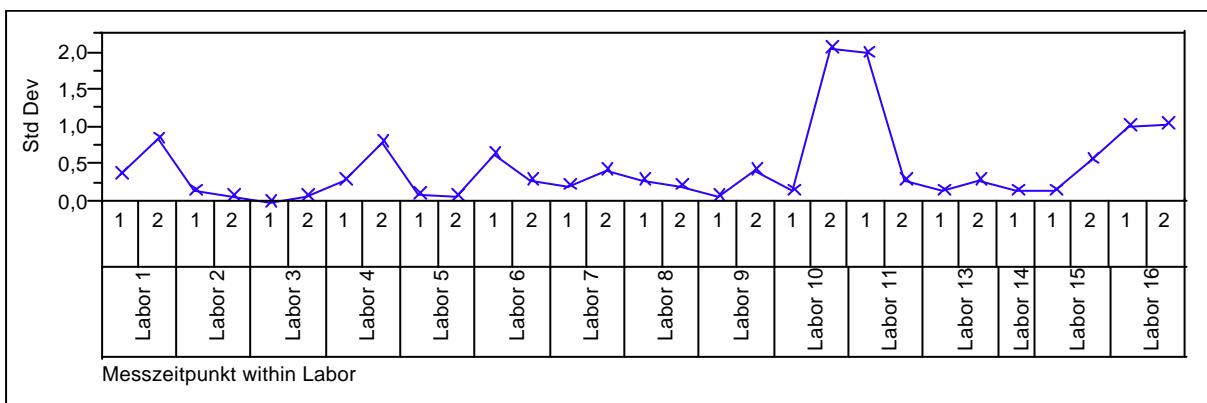
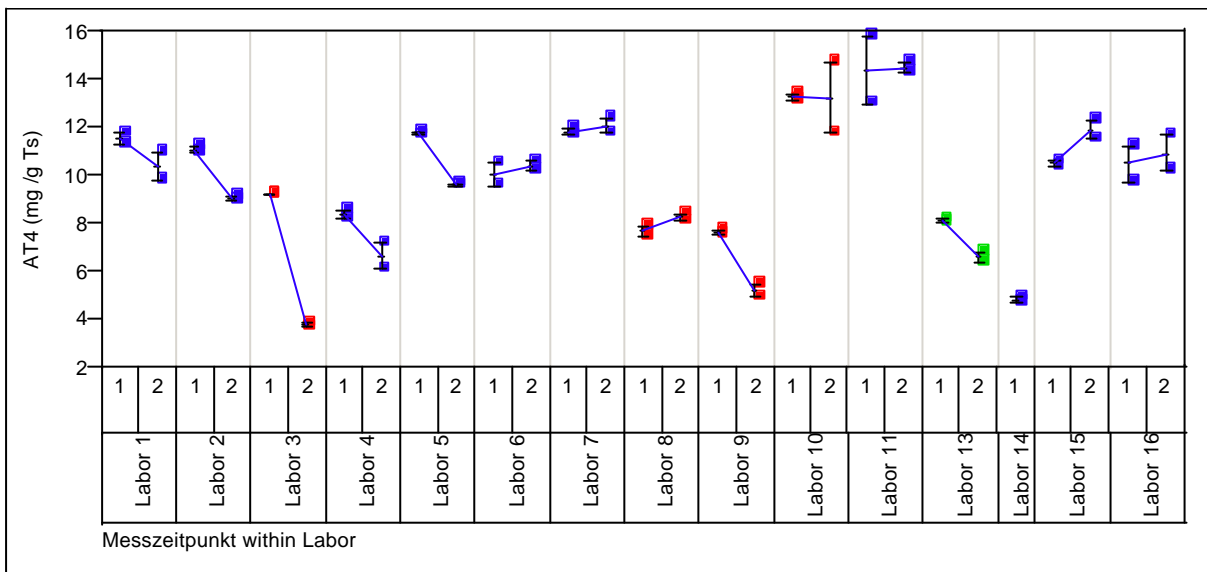


Abbildung 2: Messwerte und Streuungen der teilstabilisierten Probe (OPD-2 und OPD-4)

3.1.2 Test der Daten auf Normalverteilung

Die Regelkartentechnik, die zur Auswertung der Daten verwendet wird, darf nicht für jeden beliebigen Datensatz angewendet werden. Es muss vor Anwendung dieser Methoden mindestens die Voraussetzung geprüft werden, ob die Messwerte einer Normalverteilung entsprechen. Diese Voraussetzung kann mittels unterschiedlicher Verfahren überprüft werden. Üblich ist die graphische Darstellung der Messwerte als Histogramm mit überlagerter Normalverteilungskurve. Da diese Graphik, in Abhängigkeit der subjektiv gewählten Anzahl der Klassen, nicht in jedem Falle die korrekte Interpretation ermöglicht, werden zwei weitere graphische Darstellungen „Box and Whisker Plot“ (mitte) und der „Normal Quantile Plot“ (Plot auf Wahrscheinlichkeitspapier, rechts) angeboten. Liegen die Daten im „Normal Quantile Plot“ näherungsweise auf einer Geraden oder weichen diese nur zufällig von einer Geraden ab, kann man davon ausgehen, dass die Daten näherungsweise normalverteilt sind.

Es wird darüber hinaus auch der Shapiro- Wilk Test für die Prüfung auf Normalverteilung mit einem statistischen Verfahren angegeben. Ist der Wert für „Prob<W“ größer als 0,05 so kann die Annahme der Normalverteilung nicht zurückgewiesen werden. Dies ist hier für sämtliche Daten der Fall. Sämtliche Daten können daher als normalverteilt betrachtet werden. Daher kann die Regelkartentechnik genutzt und interpretiert werden.

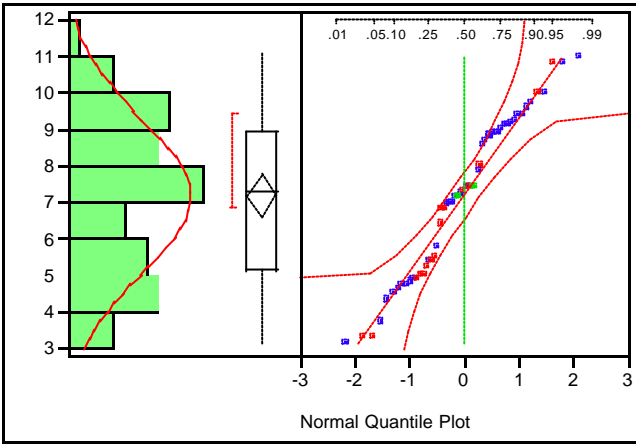
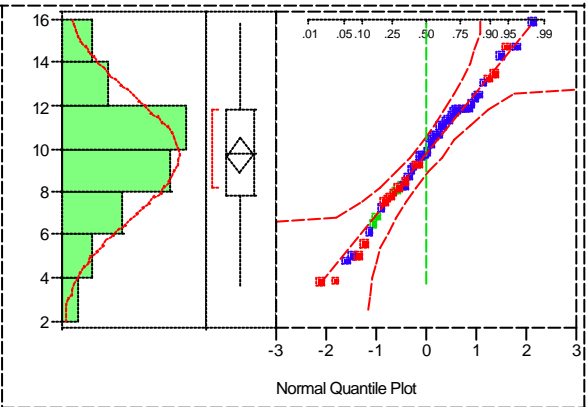
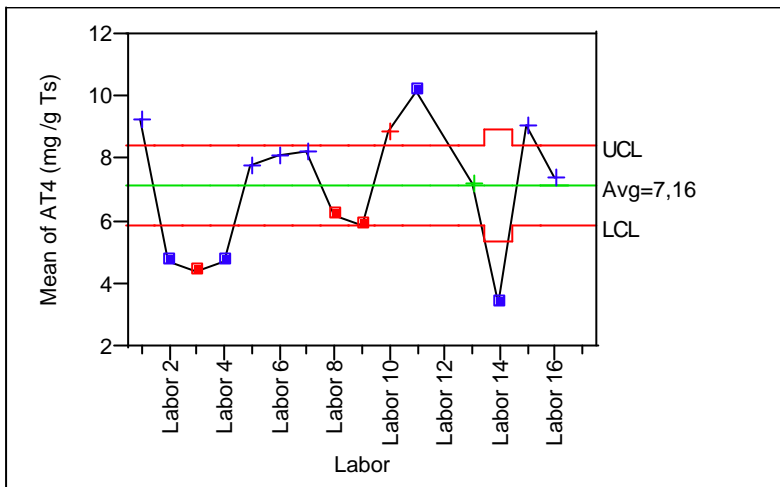
	Shapiro-Wilk Test, Prob<W
<p>Probe OPD-1</p> 	<p>0,0575</p>
<p>Probe OPD-2</p> 	<p>0,5608</p>

Abbildung 3: Test auf Normalverteilung der AT₄-Bestimmungen, Proben OPD-1 und OPD-2

3.1.3 Ausreißerelimination und Identifikation

Für die Bestimmung der Regelgrenzen der Mittelwertkarte werden die Streuungen (Spannweiten) der einzelnen Labors benutzt. Die absolute Höhe der Werte bleibt dabei unberücksichtigt. Zur Bestimmung der Regelgrenzen (99% Konfidenzintervall) wird die dabei gewonnene mittlere Streuung verwendet (vgl. Abbildung 4). Dies begründet die relativ engen Grenzen (UCL – LCL) in der Mittelwertregelkarte und auch die relativ große Anzahl von Mittelwerten, die außerhalb der Regelgrenzen liegen. Es liegen meist deutlich mehr als 1% der Werte außerhalb, was eine kleine Wiederholstreuung, bei gleichzeitig großen Sprüngen der Werte zwischen den Laboren belegt.

Mittelwert Regelkarte OPD 1



Spannweiten Regelkarte

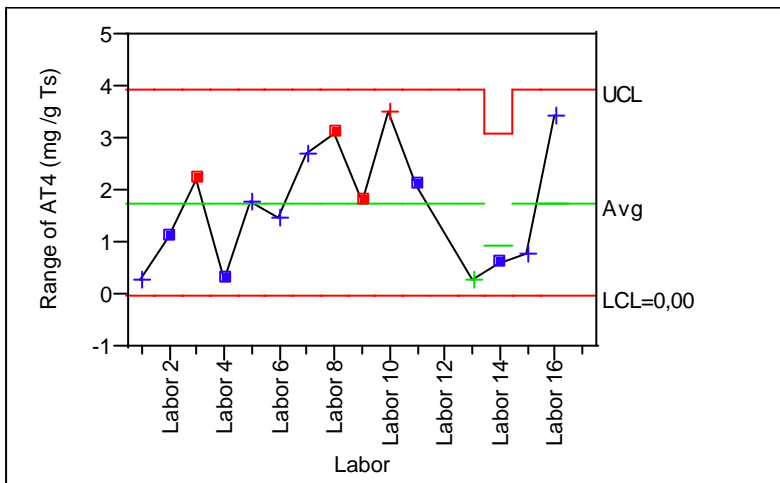
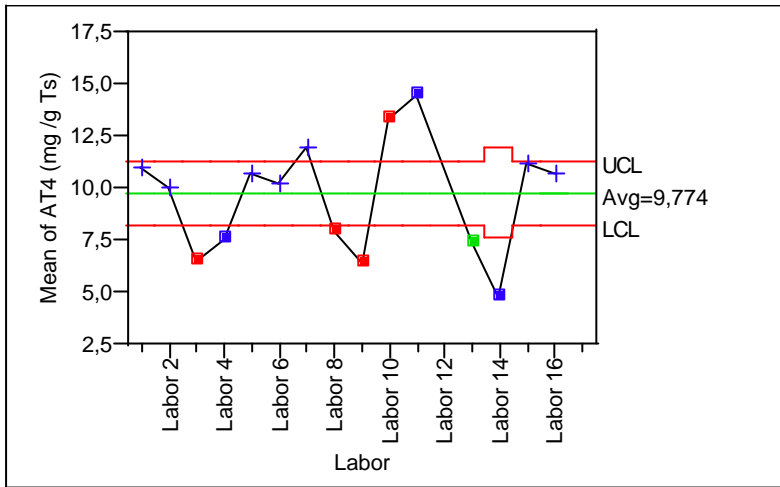


Abbildung 4: Mittelwert und Spannweiten Regelkarte Probe OPD=1

Dies bedeutet, dass die Labore in der Lage sind, ihre jeweiligen Werte vergleichsweise gut zu reproduzieren, jedoch zwischen den Laboren große Schwankungen auftreten. Nach ISO 5725 sind in diesem Fall die technischen Ursachen zu ermitteln.

Im Rahmen des Ringversuches wurden mögliche Einflussfaktoren überprüft. Bei der AT₄-Bestimmung waren dies Wassergehalt und Gerätetyp (vgl. Kapitel 3.1.4.1 und 3.1.4.2).

Mittelwert Regelkarte



Spannweiten Regelkarte

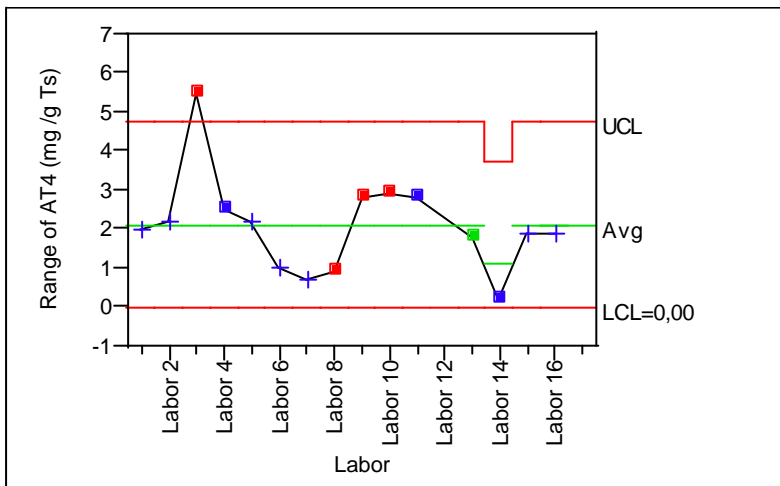


Abbildung 5: Mittelwert und Spannweiten Regelkarte Probe OPD=2

Bei der Probe OPD=2 ergibt sich auf Grund der Spannweiten Regelkarte die Elimination von Labor 3, da diese Probe außerhalb der zulässigen Spannweite liegt (=Ausreißer Typ 2).

Nach der Eliminierung der Ausreißer Typ 3 verbleiben nur ca. die Hälfte der Labore in der Auswertung.

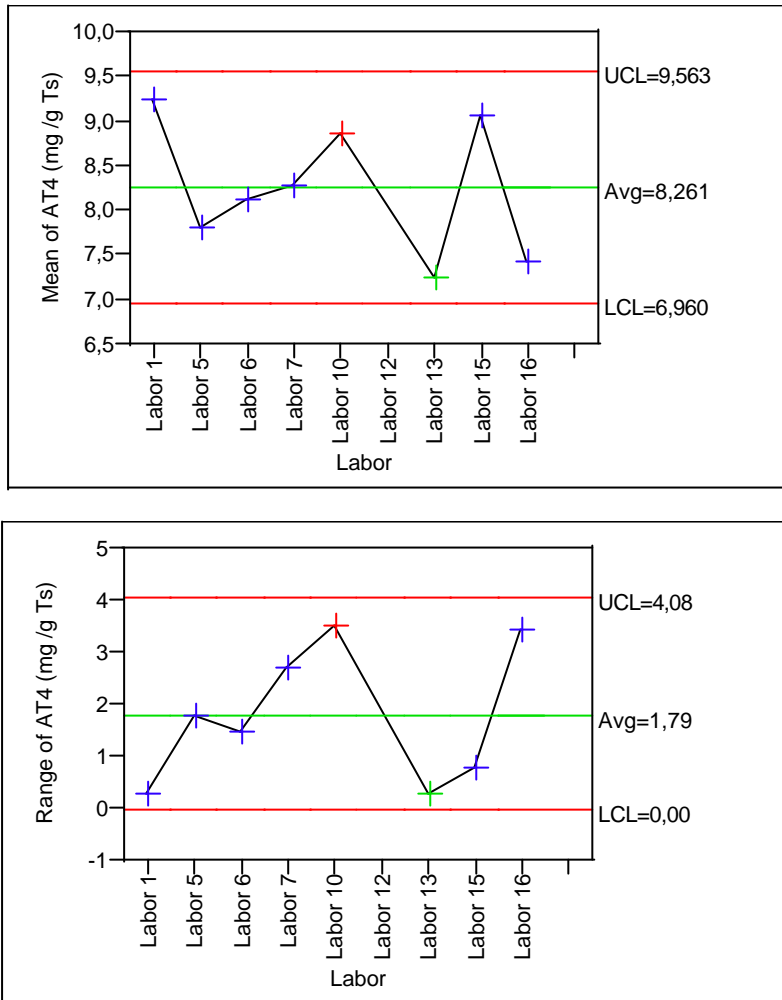


Abbildung 6: Mittelwert und Spannweiten Regelkarte für AT₄ nach Ausreißerelimination, Probe OPD=1

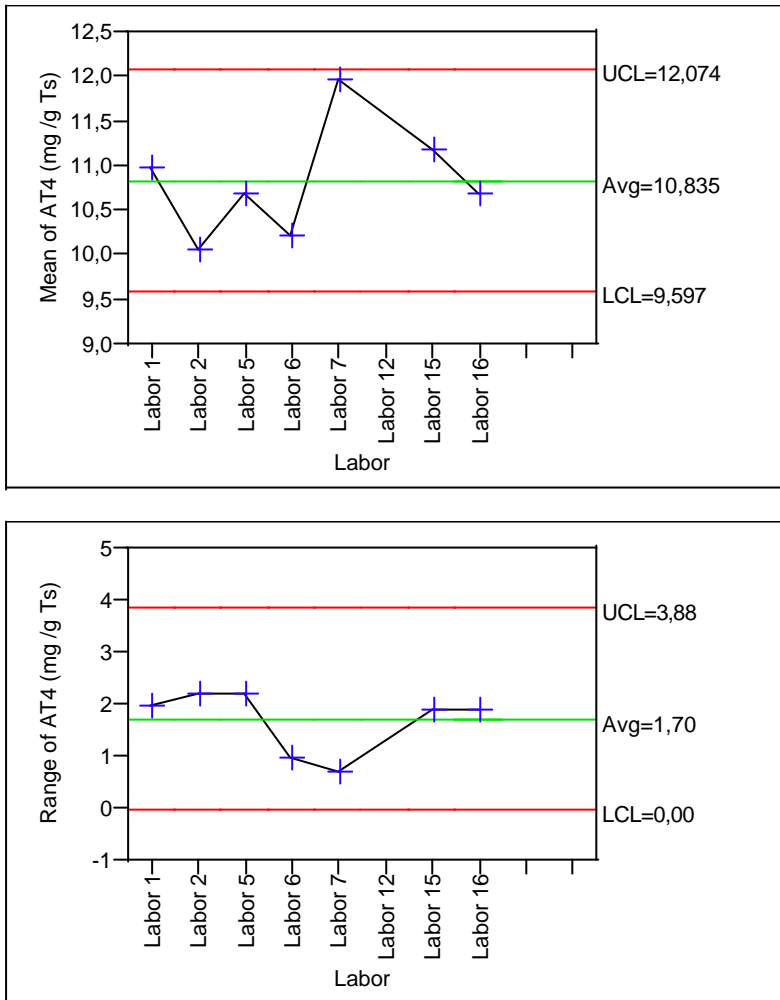


Abbildung 7: Mittelwert und Spannweiten Regelkarte für AT₄ nach Ausreißerelimination
Probe OPD=2

3.1.4 Einflüsse auf die Streubreite bei der AT₄-Bestimmung

Die Auswertung der AT₄-Ergebnisse zeigt, dass die Hälfte der Labore Werte außerhalb der Regelgrenzen aufweisen und daher als Ausreißer eliminiert werden mussten. Da es sich bei beiden Proben um homogene Proben handelt, sollten ausschließlich zufällige Schwankungen auftreten und der überwiegende Anteil der Mittelwerte müsste innerhalb der Grenzen der Mittelwertkarte liegen. Die Unterschiede sind daher entweder dem Messverfahren oder den Laboren zuzuschreiben. Mögliche aus den vorliegenden Daten ableitbare Einflussfaktoren werden im Folgenden beschrieben.

3.1.4.1 Einfluss des Messsystems

Gemäß Normentwurf sind für die Bestimmung des AT₄ neben dem Sapromaten als Standardgerät auch andere Messsysteme zulässig, sofern sie Ihre Gleichwertigkeit nachweisen können. Wie der Ringversuch zeigt, ist dabei besonders das Passivmesssystem OXI-TOP der Fa. WTW mit 4 Labors relevant vertreten. Darüber hinaus verwendete ein Labor einen sogenannten „Respirometer“. Dabei handelt es sich um eine Konstruktion, bei der die Proben in einem Reaktionsgefäß eingeschlossen sind, das alle 2 Stunden mit Druckluft durchströmt wird, wodurch das gebildete CO₂ ausgetragen und bestimmt und neuer Sauerstoff ins System eingetragen wird. Das System kann daher als Mischung zwischen Sapromat und OXI-TOP eingestuft werden.

Zur Überprüfung, ob statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Messsystemen bestehen, wurden die Daten einer einstufigen Varianzanalyse unterzogen. In Abbildung 8 sind die zusammengefassten Daten nach Probe und Messsystem aller Messwerte ohne Ausreißer zusammengefasst. Die entsprechenden numerischen Kennwerte sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 aufgeführt. Die Diamonds zeigen als Endpunkte die 95% Konfidenzintervalle für den Mittelwert. Sobald diese eine Überlappung zwischen den Geräten zeigen, ist der Mittelwertunterschied nicht signifikant. Diese Auswertung deutet tendenziell darauf hin, dass das OXI-TOP zu niedrigeren Werten führt, diese Tendenz ist jedoch statistisch nicht signifikant. Im Umkehrschluss sind bis zum Beweis des Gegenteils beide Geräte als gleichwertig zu betrachten und daher für die Bestimmung zuzulassen.

Oneway Analysis of AT₄ (mg/g TS) By Gerät

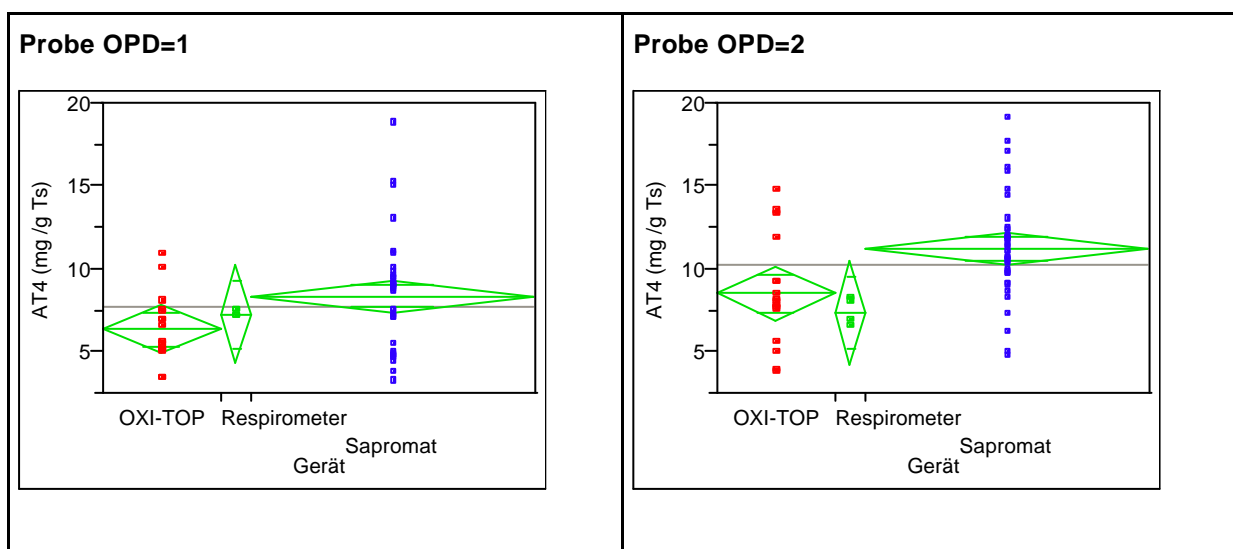


Abbildung 8: Einfluss des Messgerätes

Tabelle 3: Mittelwerte und Konfidenzintervalle des AT₄ für die Probe OPD 1

	Anzahl	Mittelwert (mg/g TS)	unteres 95%- Konfidenzlimit	Oberes 95%-Konfidenzlimit
OXI-TOP	16	6,3	5,3	7,4
Respirometer	4	7,3	5,2	9,3
Sapromat	38	7,5	6,8	8,2

Tabelle 4: Mittelwerte und Konfidenzintervalle des AT₄ für die Probe OPD 2

	Anzahl	Mittelwert (mg/g TS)	unteres 95%- Konfidenzlimit	Oberes 95%-Konfidenzlimit
OXI-TOP	16	8,5	7,2	9,8
Respirometer	4	7,4	4,8	9,9
Sapromat	38	10,5	9,7	11,4

Man erkennt, dass die Mittelwerte bei der Probe OPD 2 um ca. 3,2 mg/g TS variieren. Die Labore zeigen jedoch eine Variationsbreite der Mittelwerte von ca. 10 mg/g TS. Daraus folgt, dass ein möglicher Einfluss des Messgerätes keinesfalls die große Gesamtvarianz zwischen den Laboren erklärt.

Vergleichsuntersuchungen zwischen Sapromat und einem dem OXI-Top vergleichbaren Messsystem wurden auch von der IGW (unveröffentlicht) und der Universität Hannover durchgeführt (vgl. Abbildung 9). Es ist ein linearer Zusammenhang mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,77 (20 g Einwaage) bis 0,93 (40 g Einwaage) zu erkennen. Dieses Ergebnis gibt einen Hinweis darauf, dass der Sensomat bei höheren Einwaagen von 20 g geringfügig besser mit dem Sapromaten korreliert als bei 20 g Einwaage. In den Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass es bei frischeren Materialien, also mit höheren AT₄-Werten zu Minderbefunden bei der höheren Einwaage kommen kann. Dies ist vermutlich auf Sauerstofftransportlimitierungen zurückzuführen.

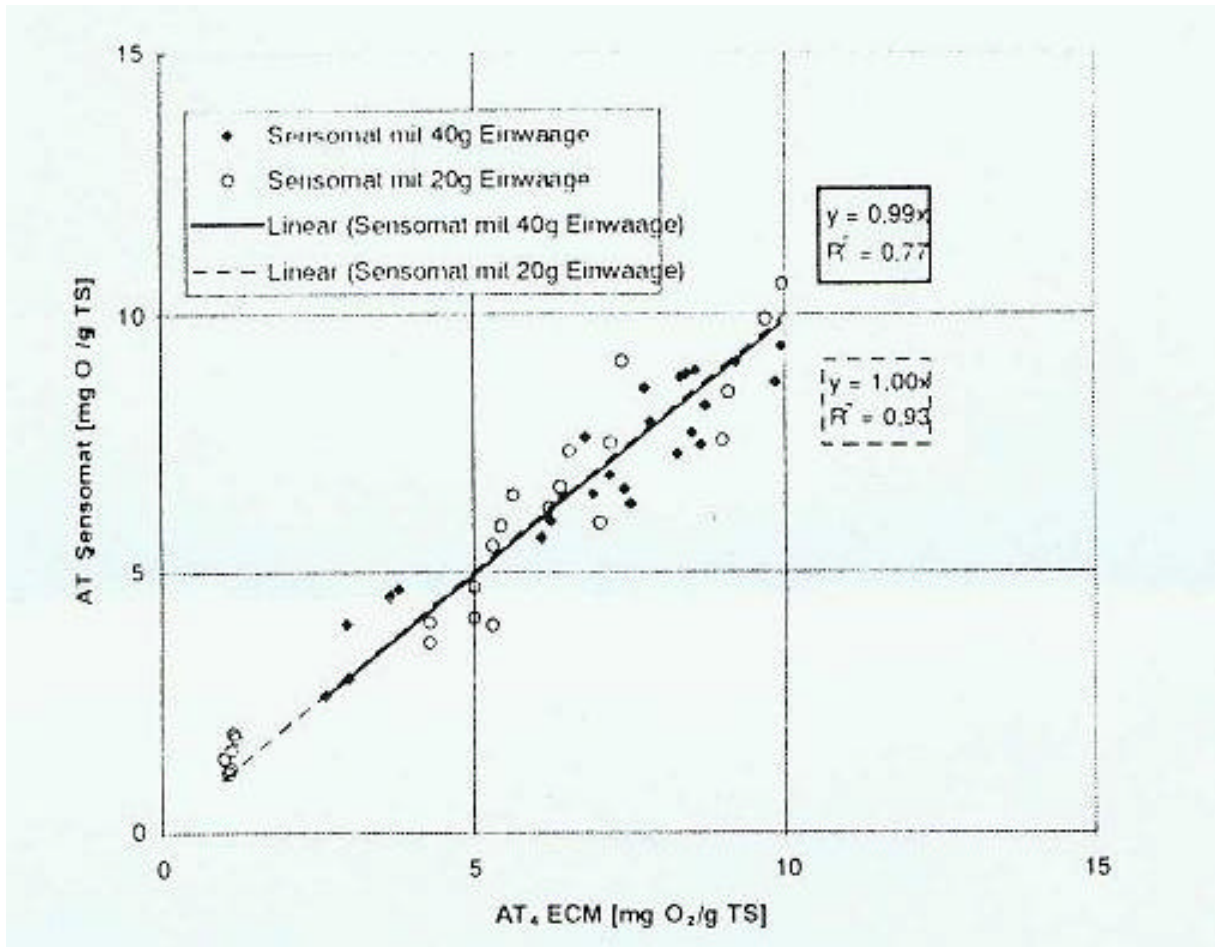


Abbildung 9: Vergleich der Ergebnisse von AT₄-Untersuchungen mit dem Sapromat und dem SENSOMAT-SYSTEM¹

3.1.4.2 Einfluss des Wassergehaltes

Bei der Datenerfassung fiel die große Spannweite der von den Labors eingestellten Wassergehalte für die Bestimmung auf.

- A) Dies legt den Schluss nahe, dass die vorgegebene Methode zur Einstellung des Wassergehaltes:
- an sich ungeeignet ist, reproduzierbare Resultate zu erzielen.
 - nicht sachgerecht angewandt wurde.

¹ ISAH (o.J.): Kosteneffiziente Methode zur Bestimmung der Atmungsaktivität AT₄ von Rottegut aus mechanisch-biologischen Vorbehandlungsanlagen (MBA)

- c. überhaupt nicht angewandt wurde. Entsprechende Aussagen einzelner Labore belegen diese Annahme.

Es liegt keine Datenbasis vor, um zwischen den einzelnen Möglichkeiten zu differenzieren. Es ist jedoch möglich, den Einfluss des Wassergehaltes auf den AT₄-Wert zu untersuchen. In Abbildung 10 ist die Abhängigkeit des AT₄-wertes von Wassergehalt aufgetragen und eine Regressionskurve eingetragen. Das unterstellte quadratische Modell wurde hier gefittet, ohne den Anspruch zu erheben den Zusammenhang exakt zu kennen.

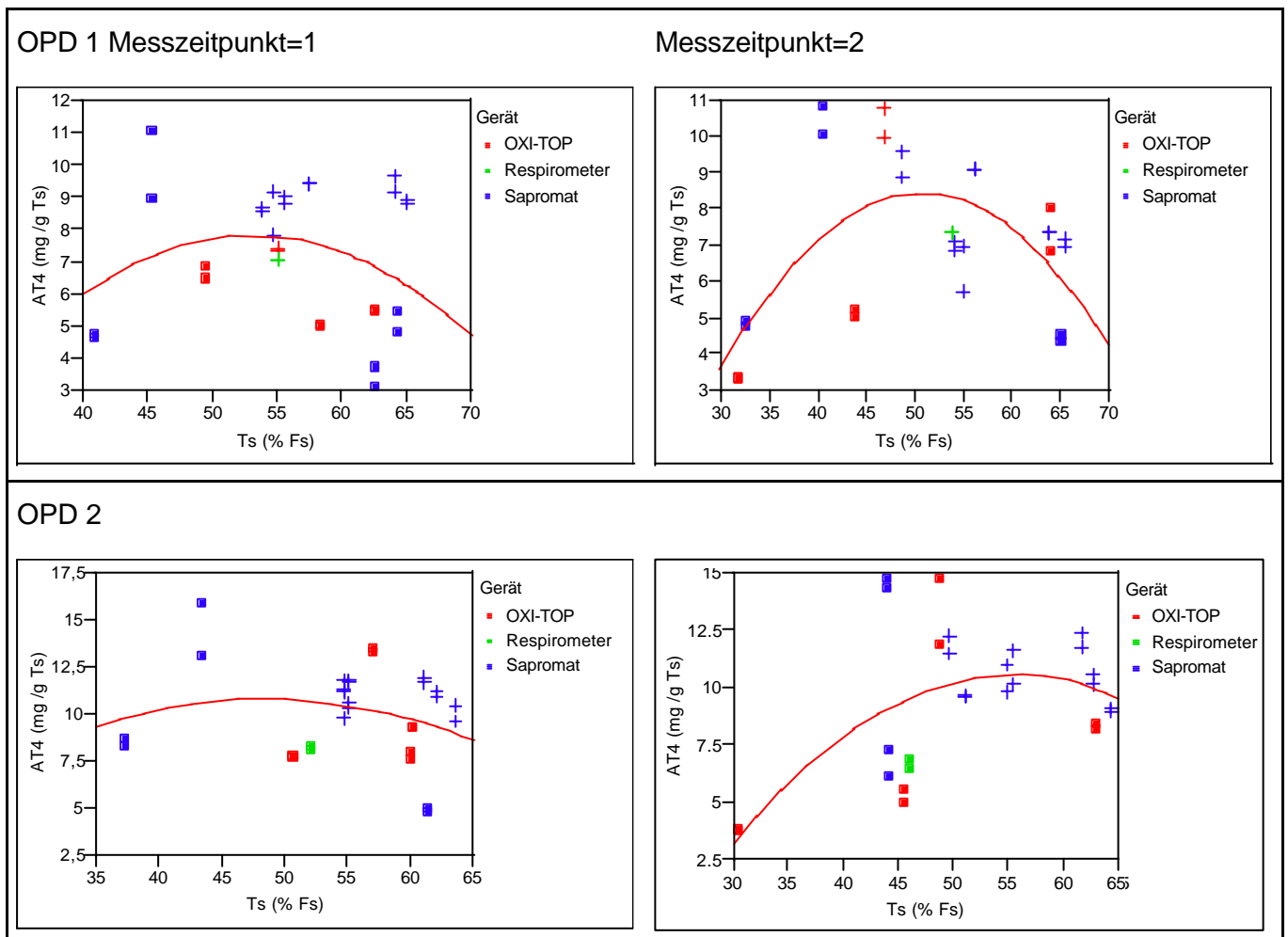


Abbildung 10: Einfluss des Wassergehaltes und Messgerätes auf den AT₄-Wert (alle Daten)

Aus anderen Untersuchungen sind jedoch entsprechende Zusammenhänge bekannt. Die entsprechende statistische Berechnung dieses Zusammenhanges ist jedoch lediglich für den Messzeitpunkt 2 (für beide Proben) signifikant. Für den Messzeitpunkt 1 ist lediglich eine Tendenz zu attestieren. Da in anderen Untersuchungen die Abhängigkeit des AT₄-wertes vom Wassergehalt gezeigt werden konnte, wird für die Festlegung des Wassergehaltes ein rele-

vanter Einflussfaktor für die AT₄-Bestimmung gesehen, um die Streubreite zwischen den Labors zu verringern.

3.2 GB₂₁

Für die GB₂₁-Bestimmung wurde lediglich die vollstabilisierte Probe OPD-1 verwendet, da neben dem laboreigenen Impfschlamm auch der Einfluss eines einheitlichen Impfschlammes für alle Labors untersucht werden sollte. Die Auswertung erfolgte analog zu der Vorgehensweise wie im Kapitel AT₄ (vgl. Abbildung 11 bis Abbildung 14). Die Auswertung ergab folgendes:

3.2.1 Gesamtdarstellung der Daten

In Abbildung 11 sind die alle Einzelwerte der GB₂₁-Bestimmung mit laboreigenem Impfschlamm dargestellt. Dabei sind die unabhängigen Wiederholungen der Labors für den ersten (rot) und zweiten (grün) Messzeitpunkt unterschieden.

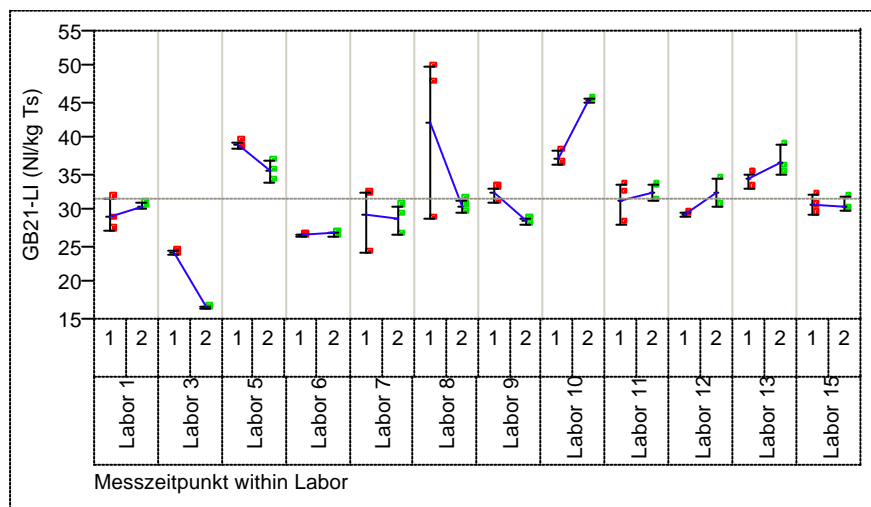


Abbildung 11: Ergebnisse der GB₂₁-Bestimmung mit laboreigenem Impfschlamm

3.2.2 Test der Daten auf Normalverteilung

Prüfung auf Normalverteilung

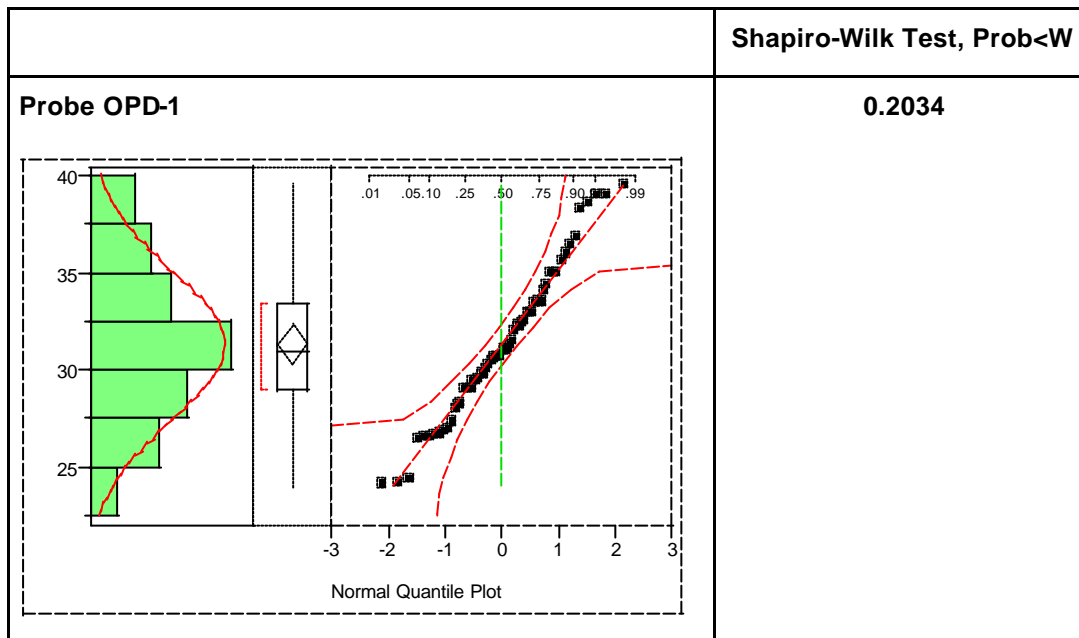


Abbildung 12: Prüfung der GB₂₁-Werte nach Ausreißerelimination

Auf Grund extremer Werte zweier Labors sind die unbereinigten Messwerte nicht normalverteilt. Damit wäre eine Auswertung, streng genommen, gar nicht möglich. Da die Abweichung von der Normalverteilung jedoch offensichtlich durch diese Extremwerte verursacht wurde, wurden diese Werte eliminiert. Danach sind die verbleibenden Daten normal verteilt (vgl. Abbildung 12).

3.2.3 Ausreißerelimination und Identifikation

Die Ermittlung der Ausreißer Typ 2 erfolgt anhand der Spannweitenkarte nach Shewhart (Abbildung 13) Demnach ist Labor 8 als Ausreißertyp 2 zu eliminieren.

Analog zur AT₄-Bestimmung liegen auch nach Elimination des Ausreißertyps 2 die Mittelwerte von 5 Laboren außerhalb der Regelgrenzen und sind daher als Ausreißer Typ 3 zu eliminieren. Abbildung 14 zeigt das Ergebnis für die GB₂₁-Bestimmung nach Ausreißerelimination: Sowohl die Streuungen als auch die Mittelwerte liegen innerhalb der Regelgrenzen (Datentabelle vgl. Tabelle 13 im Anhang). Als möglicher Einflussfaktor für die nicht tolerierbaren

Abweichungen von 50 % der Labore vom Mittelwert wurde der Einfluss des Impfschlammes untersucht (vgl. Kapitel 3.2.4).

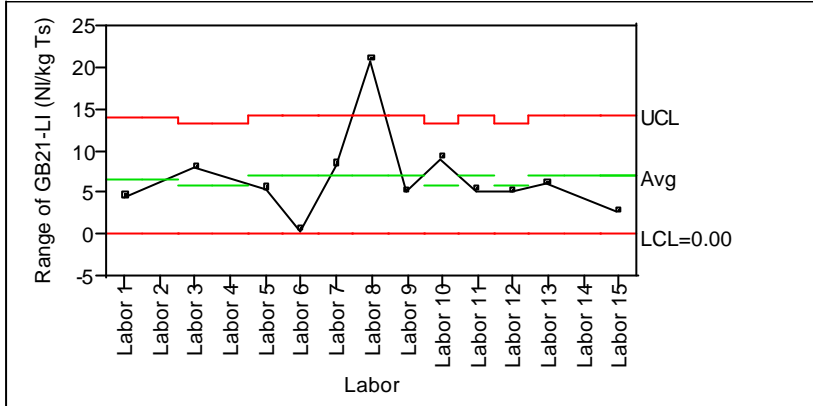
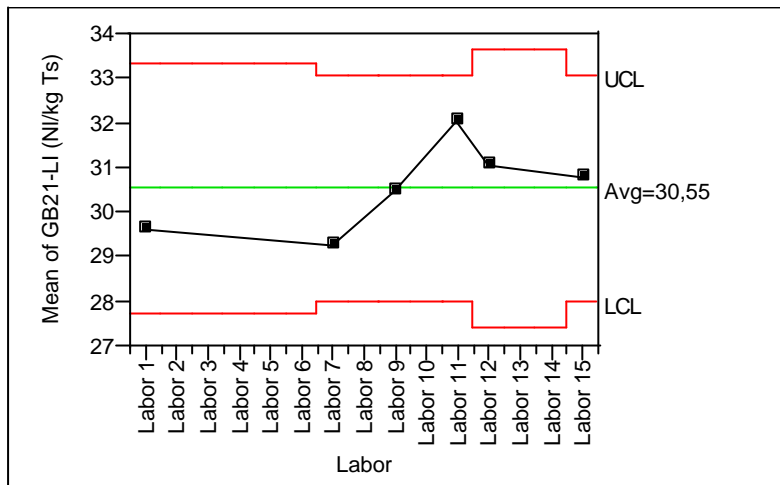


Abbildung 13: Darstellung des 99%-Zufallsstrebereiches für die GB₂₁-Bestimmung mit laboreigenem Impfschlamm (Gesamtdaten für Ausreißerelimination)

Mittelwert Regelkarte nach Elimination



Spannweiten Regelkarte nach Elimination

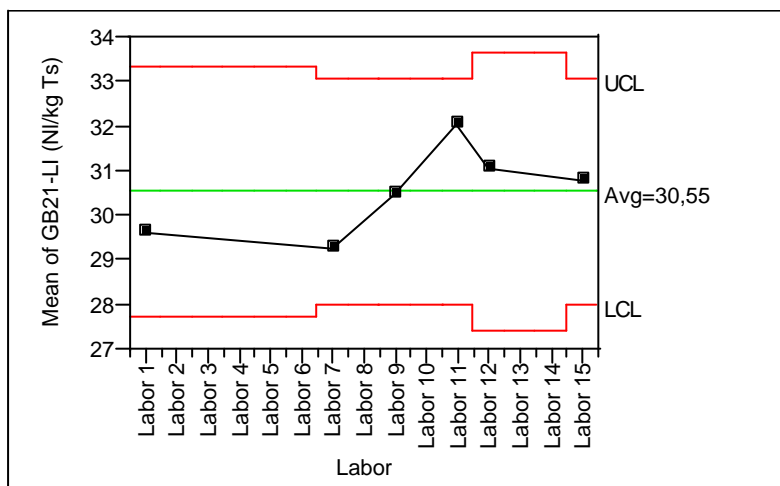


Abbildung 14: Darstellung des 99%-Zufallsstrebereiches für die GB₂₁-Bestimmung mit laboreigenem Impfschlamm (Daten nach Ausreißerelimination)

3.2.4 Einfluss der Impfschlammes auf das Ergebnis

Gemäss Aufgabenstellung wurde im Rahmen des Ringversuches auch der Einfluss des Impfschlammes überprüft. Hierzu wurde ein sogenannter Standardimpfschlamm an alle Labors versendet. Mit diesem Impfschlamm wurde die zu untersuchende Probe zusätzlich parallel bestimmt. In den nachfolgenden Graphiken sind die entsprechenden Ergebnisse aufgeführt. Nach Durchführung des ersten Messzeitpunktes stellte sich heraus, dass der verwendete Impfschlamm ungeeignet war (Gasbildung des Referenzsubstrates deutlich zu niedrig, vgl. Abbildung 17). Dies wirkte sich auch auf die Gasbildung der Probe aus, wobei die ermittelten Vergleichsstreuungen (zwischen den Labors) auch darauf zurückgeführt werden können, dass einzelne Labors den offensichtlich zu niedrigen pH-Wert abgepuffert haben.

Ringversuch Stabilitätsparameter AT₄, GB₂₁, GS₂₁

Für den zweiten Messzeitpunkt wurde daher ein anderer Standardimpfeschlamm verwendet. Hierdurch ergab sich eine deutlich niedrigere Vergleichstreuung (siehe Abbildung 15).

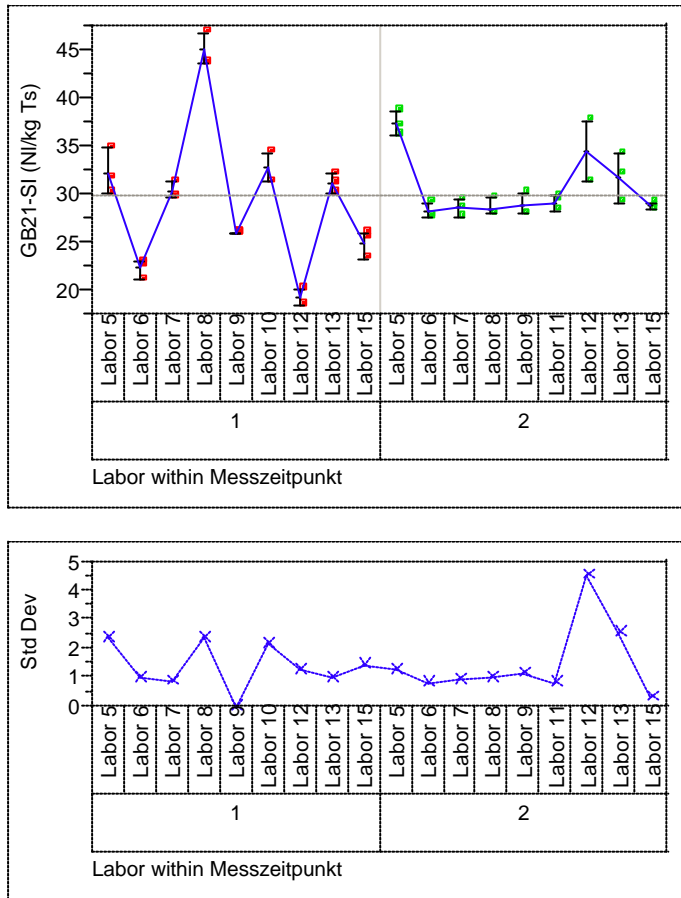


Abbildung 15: Ergebnisse der GB₂₁-Bestimmung mit Standardimpfeschlamm

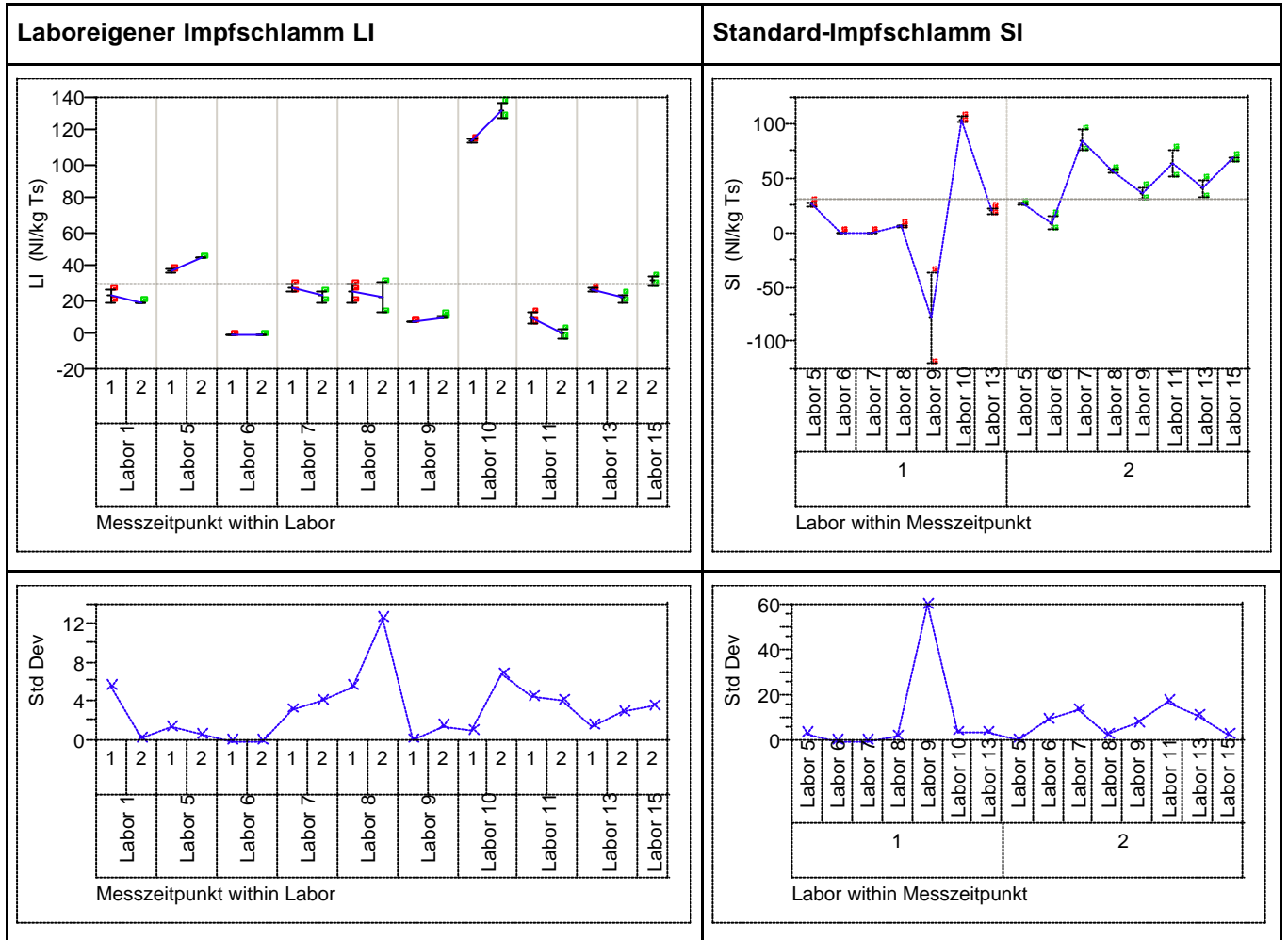


Abbildung 16: Gasbildung von laboreigenem und Standard-Impfschlamm

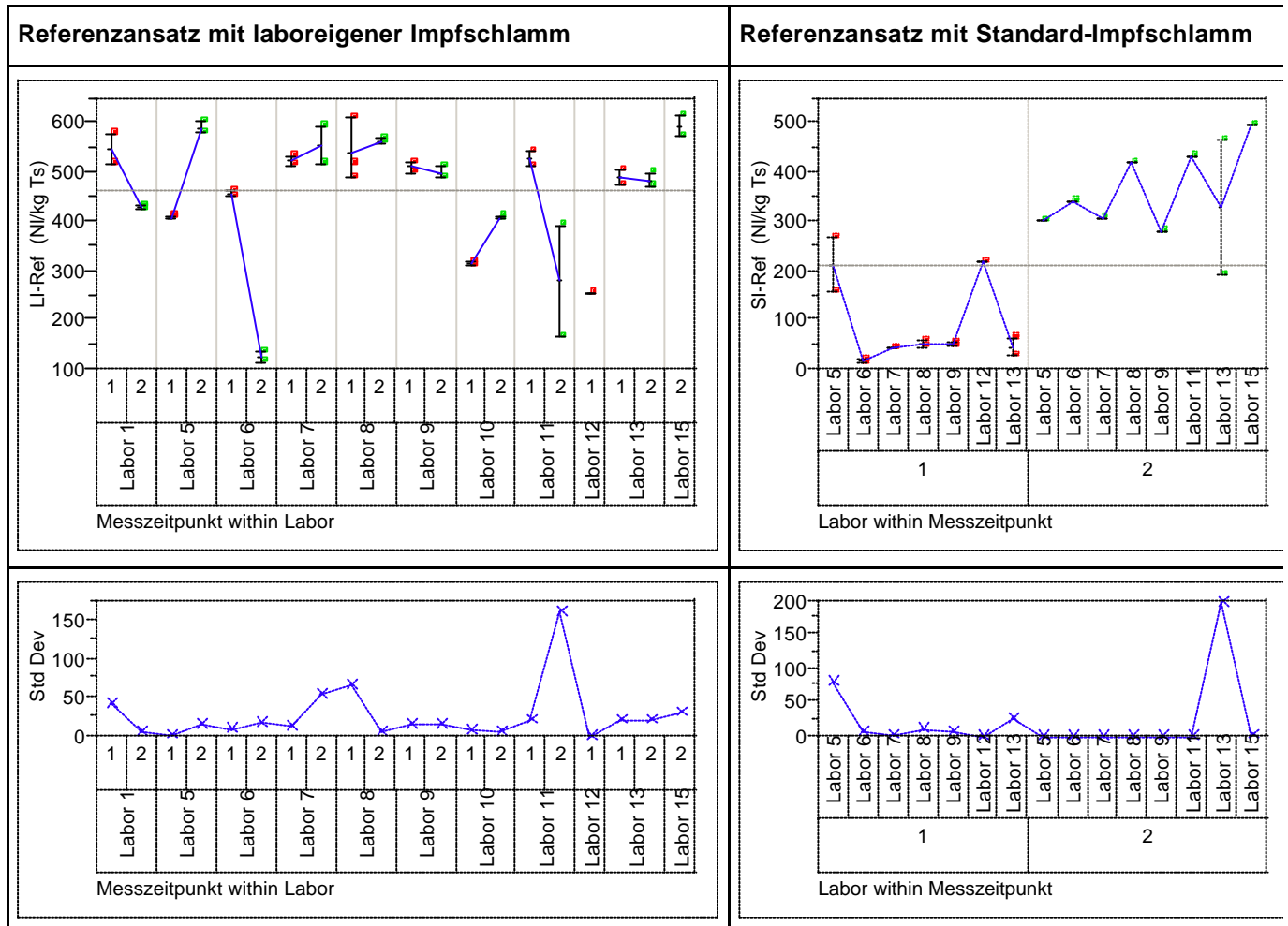


Abbildung 17: Gasbildung der Referenzsubstrates mit laboreigenem und Standard-Impfschlamm

Die Gegenüberstellung von GB₂₁ LI mit GB₂₁ SI im Vergleich des ersten Messzeitpunktes (ungeeigneter Impfschlamm) mit dem zweiten Messzeitpunkt belegt den deutlich erkennbaren Einfluss der Qualität der Beimpfung. Bei ungeeignetem Impfschlamm kommt es zu einer verminderten Gasbildung. Eine statistische Überprüfung der Vergleichsstreuung von GB₂₁ SI und GB₂₁ LI für Messzeitpunkt 2 ergab keine Unterschiede. Daraus folgt, dass die Verwendung eines Standardimpfschlammes nicht zur Erhöhung der Genauigkeit beiträgt.

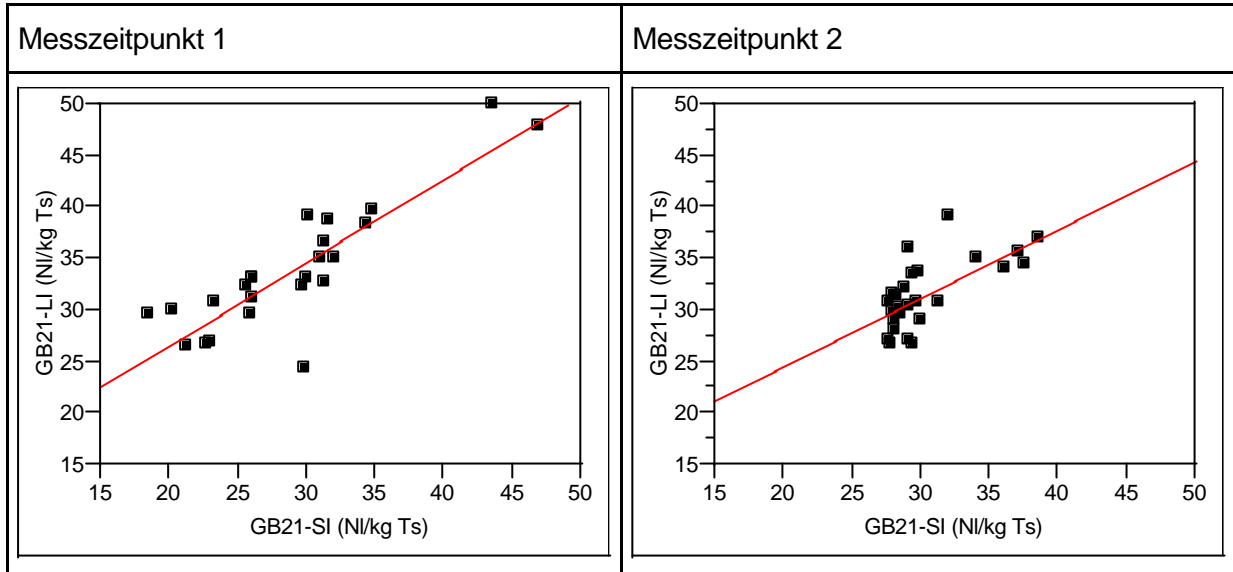
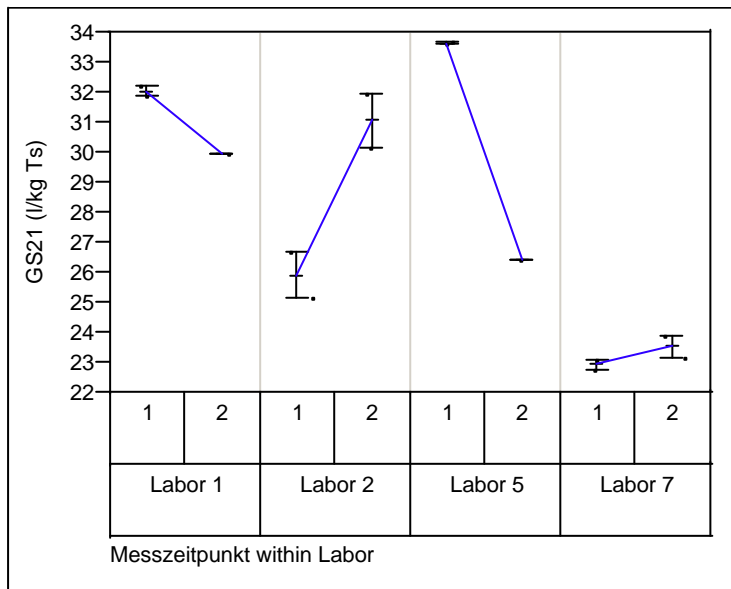


Abbildung 18: Vergleich der Gasbildung mit laboreigenem und Standard-Impfschlamm

3.3 Gasspendensumme GS₂₁

Die Auswertung der Gasspendenkurve erfolgte analog der Auswertung der anderen Parameter (vgl. nachfolgende Abbildungen).



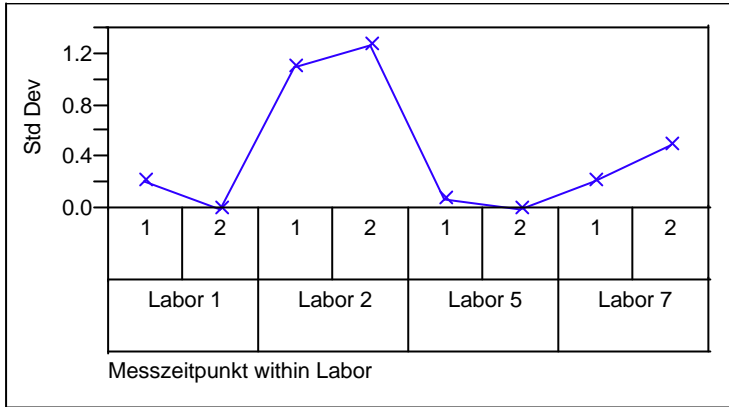


Abbildung 19: Darstellung der GS₂₁-Ergebnisse

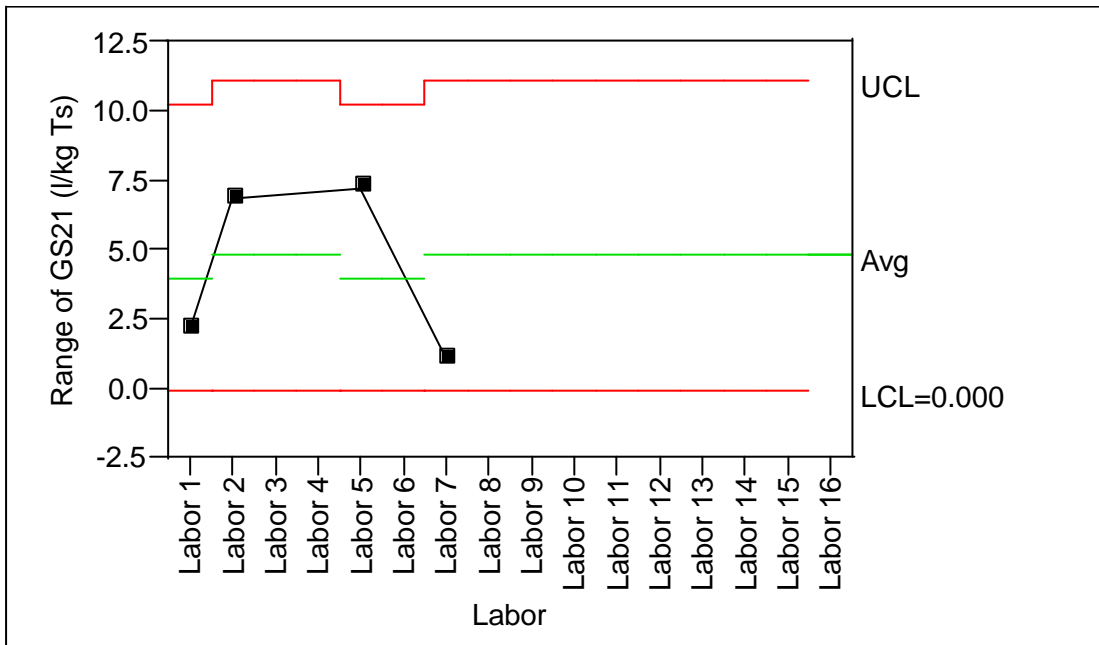


Abbildung 20: Darstellung des 99%-Zufallsstrebereiches für die Spannweiten der GS₂₁-Bestimmung

Mittelwert Regelkarte

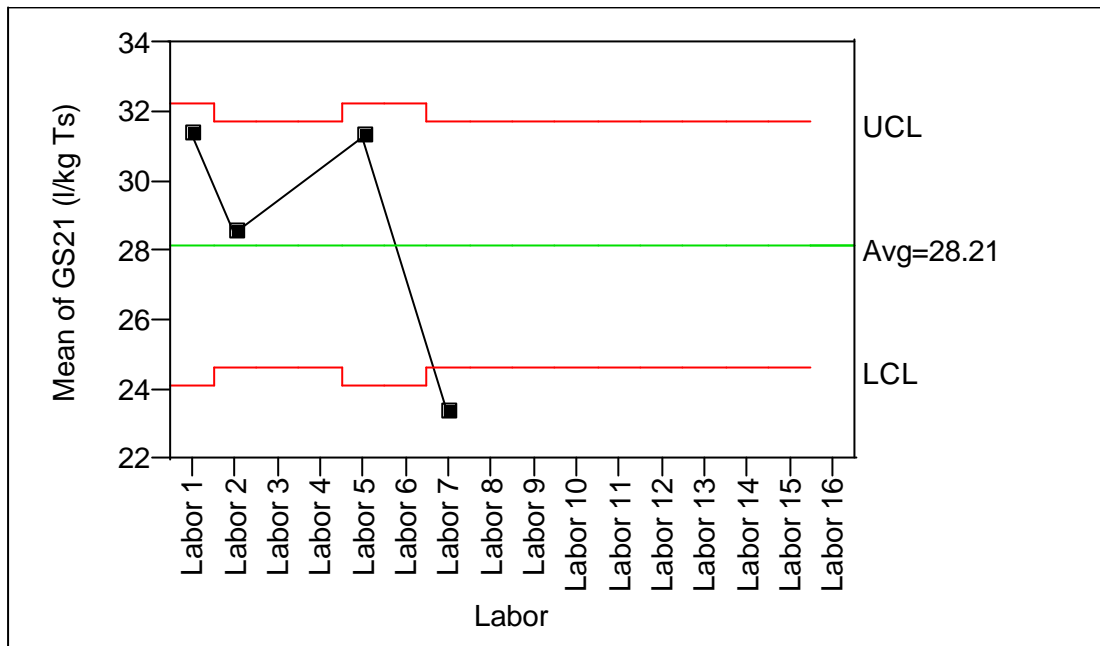


Abbildung 21: Darstellung des 99%-Zufallsstrebereiches für die Mittelwerte der GS₂₁-Bestimmung

Ergebnis nach Ausreißerelimination

Bei der GS₂₁-Bestimmung ist das Labor 7 als Ausreißertyp 3 zu eliminieren (vgl. Abbildung 21). Nach Ausreißerelimination ergeben sich folgende Kennzahlen für die GS₂₁-Bestimmung im Vergleich zur GB₂₁-Bestimmung (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5: Mittelwerte und Konfidenzintervalle von GB₂₁ und GS₂₁ für die Probe OPD 1

	Anzahl	Mittelwert (NI/kg TS)	unteres 95%-Konfidenzlimit (NI/kg TS)	Oberes 95%-Konfidenzlimit (NI/kg TS)
GB ₂₁ -LI (NI/kg TS)	33	30,5	29,7	31,4
GS ₂₁ (l/kg TS)	10	30,2	28,6	31,8

Es ist zu erkennen, dass nach Ausreißerelimination der GB₂₁- und GS₂₁-Werte für beide Methoden ein nahezu identischer Mittelwert resultiert. Mit Hilfe eine Student's t-Test wurde auch statistisch gezeigt, dass zwischen den GB₂₁-Werten und den GS₂₁-Werten tatsächlich keine

Unterschiede bestehen. Auf Basis der zuvor beschriebenen Auswertung und Ausreißerelimination kann daher gefolgert werden, dass beide Verfahren als gleichwertig hinsichtlich des zu erwartenden Ergebnisses zu bewerten sind.

Es sei an dieser Stelle betont, dass diese Aussage nur für vollstabilisiertes Material gilt. Nach Aussage von BINNER² sind bei frischen Materialien durchaus deutliche Unterschiede festzustellen, die vor allem auf eine Versäuerung beim GS₂₁ hervorgerufen werden.

3.4 Lag-Phase

Die Definition der Lag-Phase bedeutet, dass eine zu Beginn der Bestimmung möglicherweise vorhandene biologisch inaktive Phase für den Bestimmungszeitraum nicht angerechnet wird. Die Ö-Norm-Entwürfe enthalten entsprechende Hinweise zur Berücksichtigung eventuell auftretender Lag-Phasen. Im Rahmen dieser Untersuchung sollte die Praktikabilität dieser Regelungen betrachtet und ggf. Ansätze für eine Anpassung der Lag-Phasen Bestimmung aufgezeigt werden

Im Rahmen des Ringversuches wurde die im Normentwurf vorgegebene Ermittlung der Lag-Phase unterschiedlich gehandhabt: von gar nicht über visuelle Bestimmung bis zur Anwendung des in der Norm vorgesehenen Rechenweges. Bei letztgenanntem tauchte das Problem auf, dass der Bestimmungsweg im Normentwurf nicht eindeutig beschrieben ist. So ist z.B. im Normungsentwurf nicht angegeben, wie der gleitende Durchschnitt zu berechnen ist, d.h. ob jeweils ein darüber und darunter liegender Wert herangezogen wird, oder nur die nachfolgenden Werte oder nur die zuvor liegenden Werte. Unter der Voraussetzung, dass ein entsprechender Rechenweg als Teil der Norm bestehen bleiben soll, sind hier klare Vorgaben zu entwickeln.

Bei der Auswertung des Ringversuches wurden die von den Labors angegebenen Endwerte verwendet, unabhängig davon ob und wenn ja welche Art der Lag-Phasen Eliminierung durchgeführt wurde. Zur Überprüfung der Lag-Phasen Ermittlung wurden die vorhandenen Daten mit Hilfe einer Regressionsanpassung verarbeitet.

² Binner, E.; BOKU Wien, mündliche Mitteilung

3.4.1 Atmungsaktivität AT₄

In Abbildung 23 sind die AT₄-Verläufe für je eine Probe mit unterschiedlicher Probenaufbereitungen (aus der Auswertung zum Einfluss der Probenaufbereitung) bei jeweils drei parallel Bestimmungen dargestellt. Abbildung 24 zeigt Regressionen typischer Kurvenverläufe. Im oberen Bereich der Graphik sind die relativen Abstände der Werte zur gewählten Regressionskurve aufgeführt. Ähnlich wie bei der GB₂₁-Bestimmung ergibt auch hier der Regressionstyp „Logistic Dose Response“ eine sehr gute Anpassung. Dieser Regressionstyp ist charakteristisch für sogenannte „Wachstumskurven“, bei denen sich zu Beginn des Prozesses eine Wirkung aufbaut um im weiteren Verlauf wieder allmählich abzusinken.

Zwar sind bessere Anpassungen durch andere Kurvenformen möglich, aber auch der lineare Ansatz weist ein hohes Bestimmtheitsmaß (R^2) auf. Eine unmittelbar erkennbare Lag-Phase tritt nicht auf. Vor dem Hintergrund der sonst noch vorhandenen Streuungen der Analysedaten wird eine weitergehende Betrachtung der Lag-Phasen als entbehrlich angesehen.

Bei der Probe OPD-4 bzw. OPD-2 kam es zu einem deutlichen Knick im ansonsten linearen Verlauf nach Beendigung des eigentlichen Untersuchungszeitraumes von 96 Stunden. Eine Erklärung dieses Phänomens konnte nicht gefunden werden.

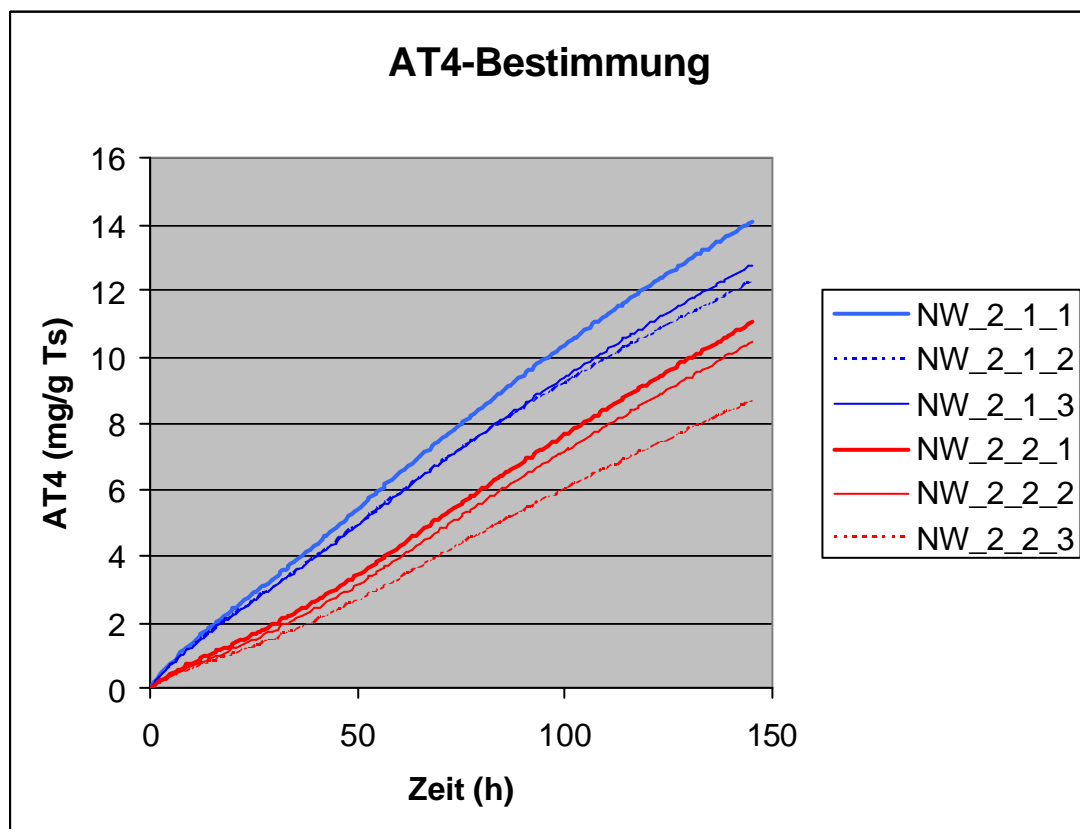
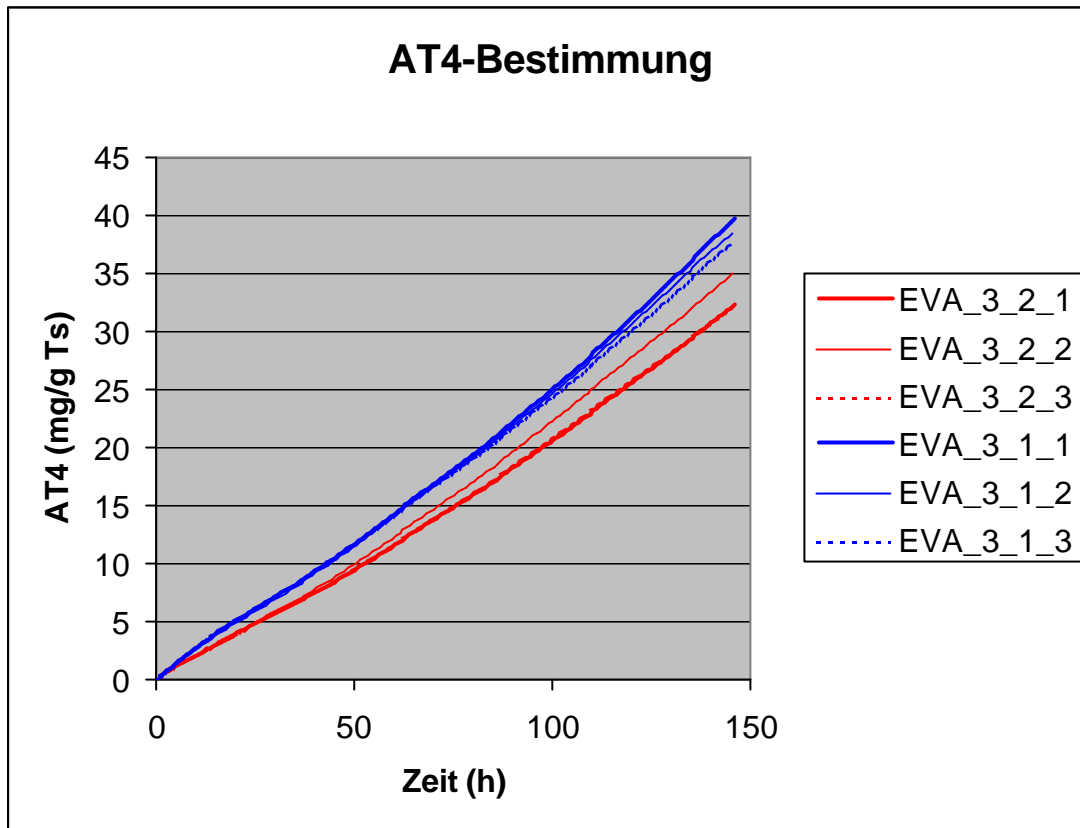


Abbildung 22: Gegenüberstellung verschiedener AT₄-Verläufe.

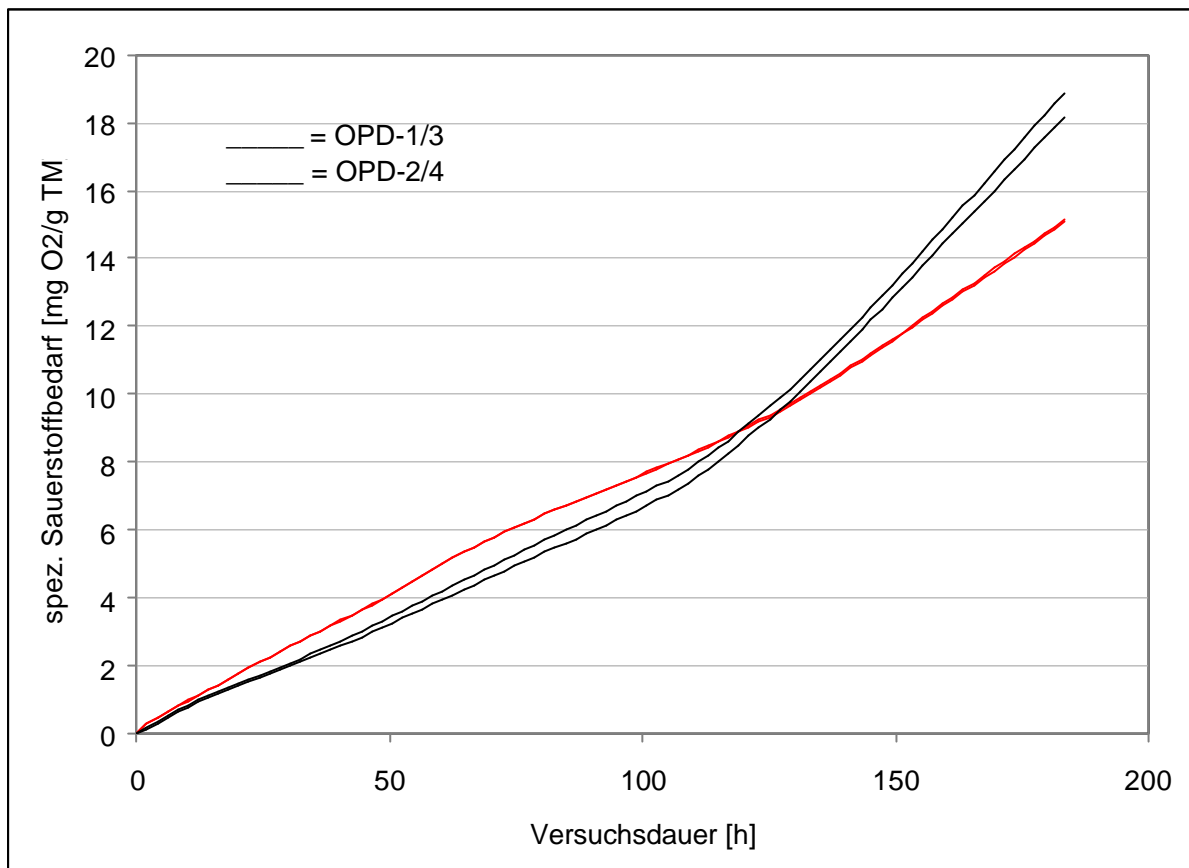
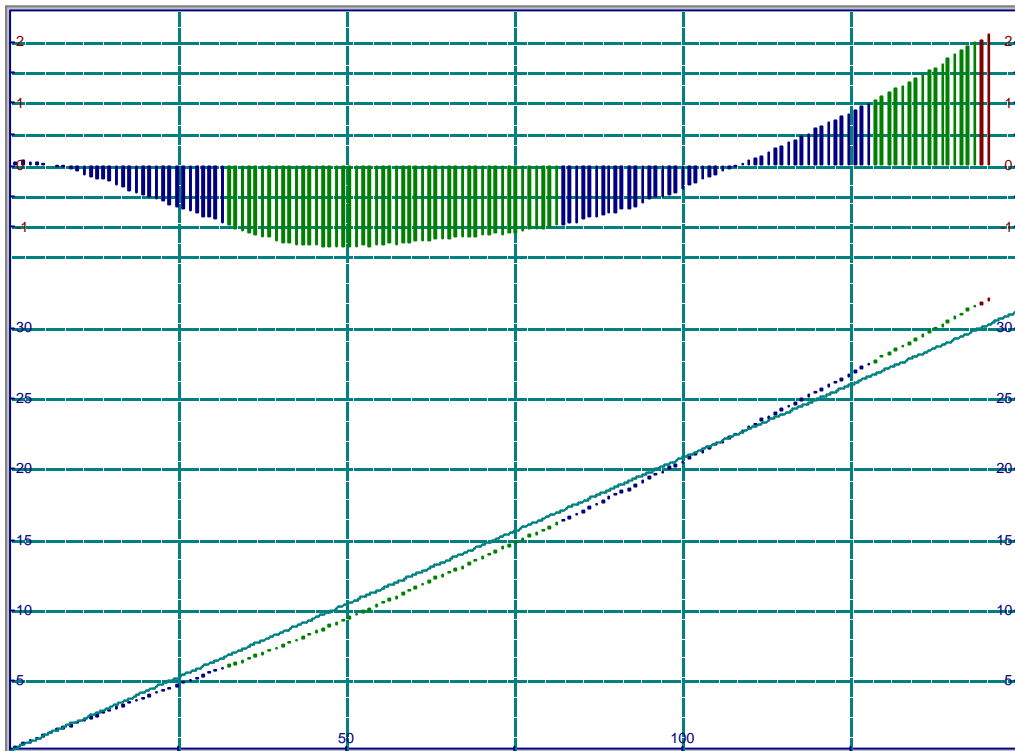
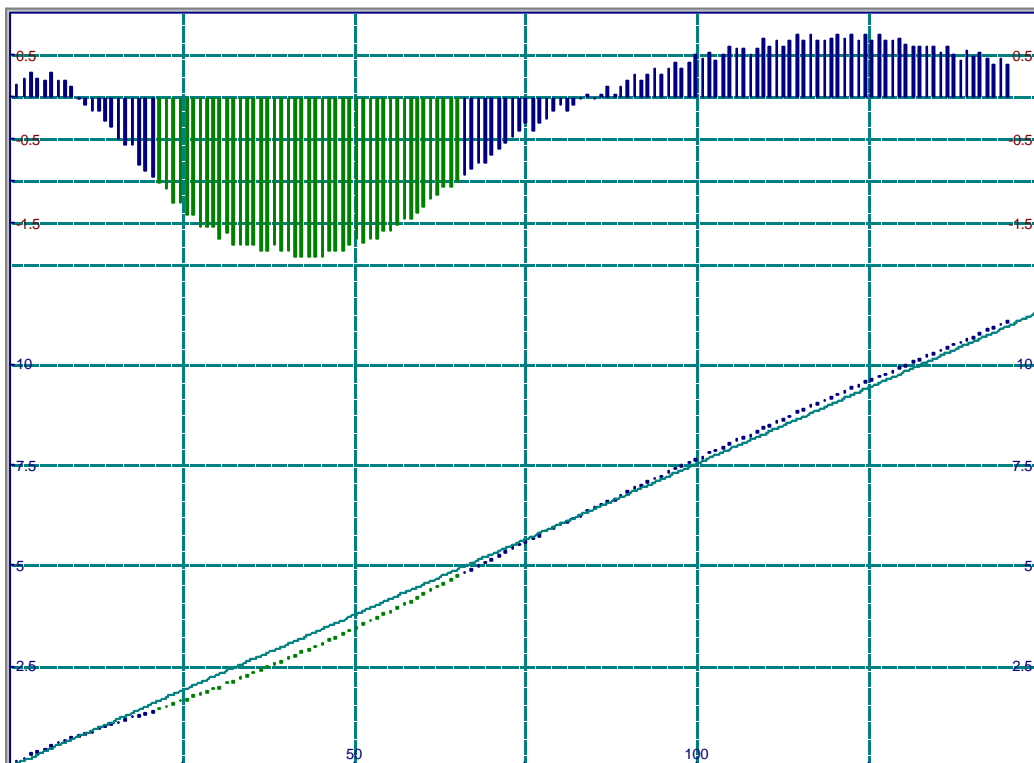


Abbildung 23: Beispiel für AT₄-Verläufe der Proben OPD-1 und OPD-2 bei einzelnen Laboren



Probe EVA 3-2



Probe NW 2-2

Abbildung 24: AT_4 -Regressionskurven typischer Verläufe.

3.4.2 Gasbildung GB₂₁

Abbildung 25 zeigt einen typischen Kurvenverlauf der GB₂₁-Bestimmung im Ringversuch. Gegenübergestellt ist die Bestimmung mit laboreigenem Impfschlamm (blau, „LI“) und dem Standardimpfschlamm (rot, „SI“). Zwar sind Unterschiede im Kurvenverlauf zu erkennen, eine Lag-Phase ist jedoch nicht festzustellen.

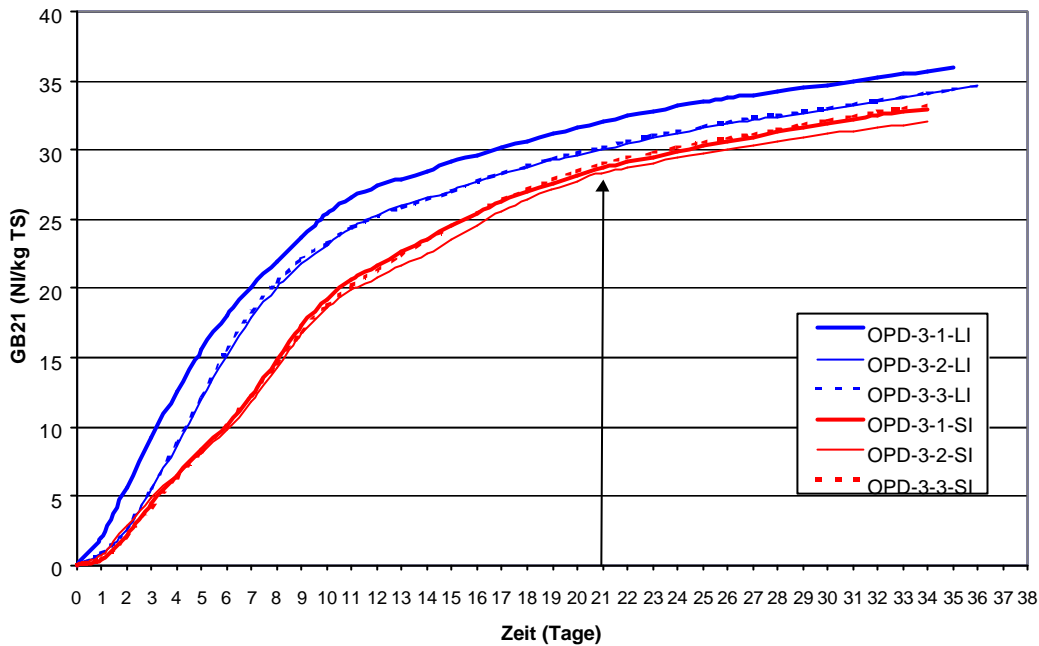
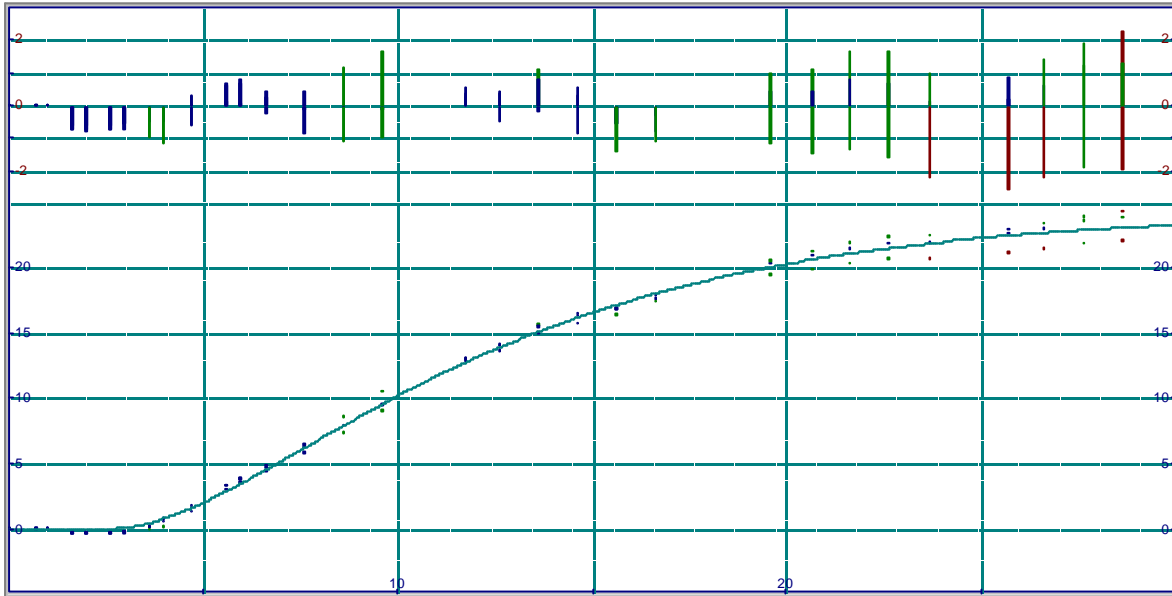
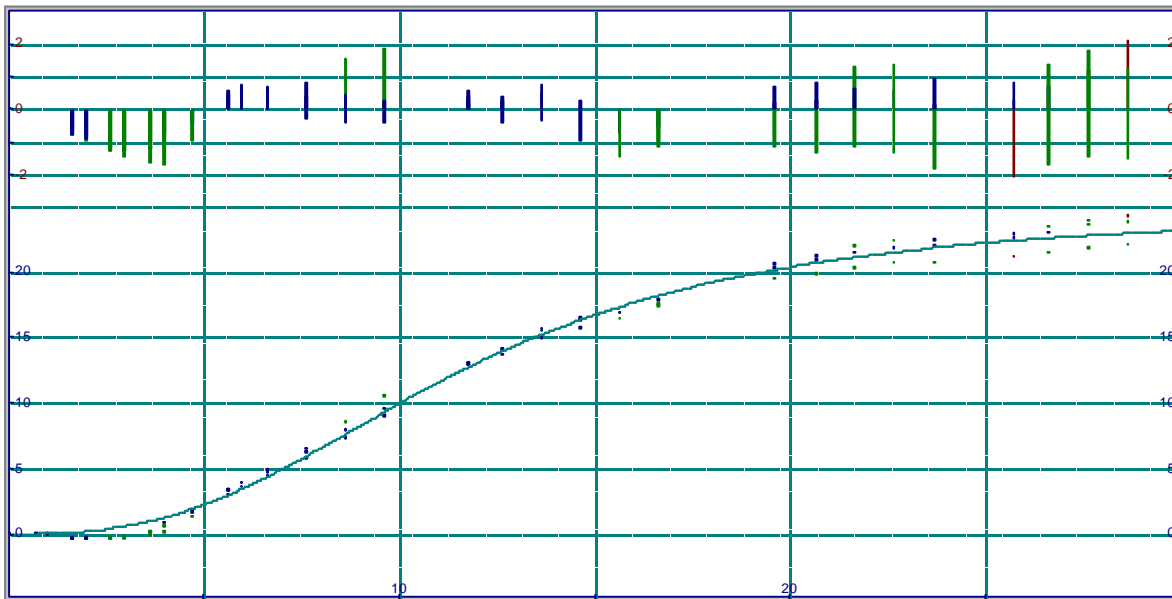


Abbildung 25: Typischer Kurvenverlauf einer GB₂₁-Bestimmung

In Abbildung 26 sind zwei unterschiedliche Regressionskurven mit dem jeweiligen Kurventyp wider gegeben, die den Kurvenverlauf mit einer hohen Genauigkeit beschreiben ($R^2 > 99\%$). Auf Grund der S-Form der Kurve, die sich ähnlich bei allen Proben zeigte, führt eine Lag-Phasen Korrektur zu keiner wesentlichen Beeinflussung des Analysenwertes. Eine andere Beurteilung ergäbe sich wenn zum einen die Lag-Phase sehr lange dauern würde und hierdurch die Kurve nach 21 Tagen noch eine starke Steigung aufweist (sich noch nicht im Bereich der asymptotischen Annäherung an den oberen Endwert befindet). Vor dem Hintergrund der Daten dieses Ringversuches erscheint eine Lag-Phasen Elimination bei „normalen“ Proben entbehrlich. Ob bei anderen Proben und sich daraus ergebenden Kurvenverläufen eine Lag-Phasen Berücksichtigung sinnvoll bzw. erforderlich ist, bedarf weitergehender Untersuchungen.



Regressionsfunktion Pulse Cumulative (3 Parameter)



Regressionsfunktion Logistic Dose Response (3 Parameter)

Abbildung 26: Unterschiedliche Regressionsfunktionen für den Kurvenverlauf von OPD-1 mit Standardimpfeschlamm

Bei einem Labor hat sich durch die Vorgaben der Lag-Phasen Korrektur ein geringerer Wert ergeben, als ohne Korrektur, d.h. die Kurve ist zum Ende des Versuches stärker abgeflacht als der als Lag-Phase ermittelte geringe Anstieg am Anfang des Versuches.

Abbildung 27 verdeutlicht, dass es durchaus zu einer Lag-Phase kommen kann, zeigt in diesem Beispiel jedoch auch bereits den Grund für die verzögerte Gasbildung auf: Der zur Überprüfung des Impfschlammes mitgelieferte Standardimpfschlamm (Proben „SI“) hat sich als ungeeignet erwiesen, da er zu einer Versäuerung der Probe geführt hat. Der Grund dafür, dass es bei der Standardimpfschlammvariante der gleichen Probe (OPD-3-SI) in Abbildung 25 nicht zu einer Versäuerung und daraus resultierenden Lag-Phase kam, liegt darin, dass die Versäuerung durch Zugabe eines Puffers verhindert wurde.

Für den in Abbildung 27 aufgetragenen Fall ist die in der Ö-Norm vorhandene Lag-Phasen Eliminierung durchaus geeignet. Allerdings sollte, wie bereits erläutert, der anzuwendende Rechengang genauer definiert werden, was z.B. durch eine Beispielrechnung unterstützt werden könnte.

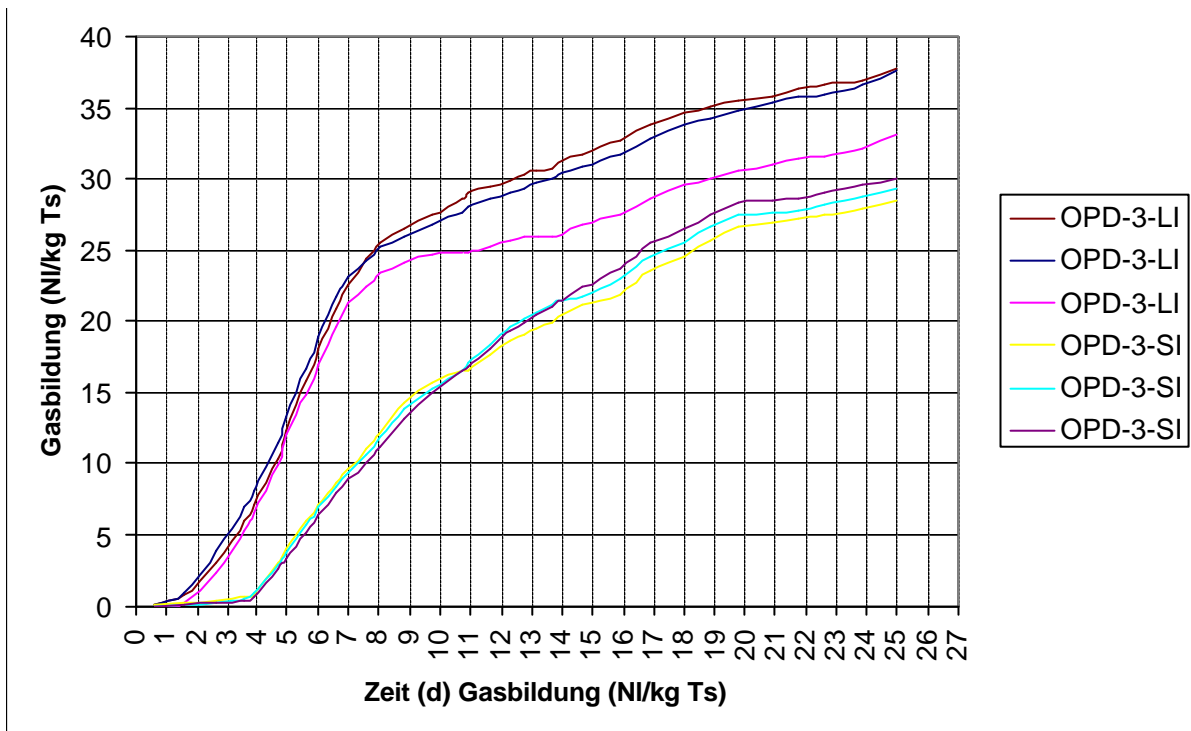


Abbildung 27: Einfluss des Impfschlammes auf die Lag-Phase bei GB₂₁

3.4.3 Gasspendensumme GS₂₁

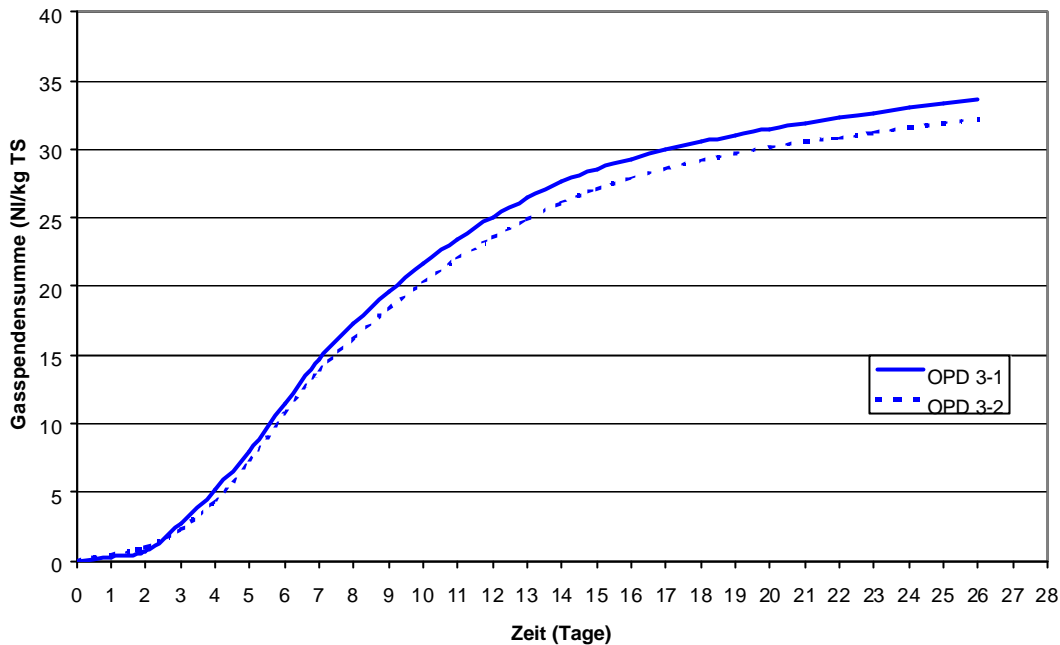


Abbildung 28: Lag-Phasenbestimmung bei GS₂₁

Bei der GS₂₁-Bestimmung ist zu Beginn ein leicht verzögerter Anstieg der Gasbildung zu verzeichnen, der vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass auf Grund des Fehlens des Impfschlammes sich die entsprechende Mikroorganismenflora ausbilden musste. Jedoch kann hier ebenfalls nicht von einer echten Lag-Phase gesprochen werden als vielmehr von einer Wachstumskurve. Die Daten des GS₂₁ lassen sich ebenfalls mit einer Regressionsfunktion des Typs Logistic-Dose-Response am Besten beschreiben.

Hinweise dafür, dass die bereits bestehende Regelung zur Eliminierung von ggf. auftretenden Lag-Phasen verändert werden müsste, konnten nicht gefunden werden.

3.5 Probenaufbereitung

Zur Überprüfung des Einflusses der Probenaufbereitung wurden von 3 unterschiedlichen MBA jeweils eine teilstabilisierte und eine vollstabilisierte Probe gezogen. Bei Aufbereitungsart 1 wurde die Probe zunächst auf 10mm abgesiebt. Der Siebüberlauf wurde nach Entnahme grober Störstoffe (Metalle, Mineralien) auf 10 mm zerkleinert und mit dem Siebdurchgang wieder vermischt. Die aussortierten Störstoffe wurden als Inertstoffe bei der Ergebnisermittlung eingerechnet. Bei Aufbereitungsart 2 wurde die Probe auf 20 mm abgesiebt und der Siebdurchgang für die Bestimmung verwendet. Eine rechnerische Einbeziehung des Siebüberlaufes erfolgte definitionsgemäß nicht.

Die insgesamt 6 Proben wurden im gleichen Labor jeweils zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten mittels Dreifachbestimmung auf AT₄ untersucht.

Die wesentlichen Kenndaten der verwendeten Proben finden sich in Tabelle 6.

Tabelle 6: Charakterisierung der für die Aufbereitungsversuche verwendeten Proben

	Korngröße		Anteil > 10 mm Störstoffe	Anteil > 20 mm
OPD-1-1	< 40 mm	vollstabilisiert, < 10 mm	5.8%	
OPD-1-2	< 40 mm	vollstabilisiert, < 20 mm		12.6%
OPD-2-1	< 40 mm	teilstabilisiert, < 10 mm	4.0%	
OPD-2-2	< 40 mm	teilstabilisiert, < 20 mm		28.1%
EVA-1-1	< 40 mm	vollstabilisiert, < 10 mm	10.6%	
EVA-1-2	< 40 mm	vollstabilisiert, < 20 mm		6.4%
EVA-3-1	< 180 mm	teilstabilisiert, < 10 mm	7.9%	
EVA-3-2	< 180 mm	teilstabilisiert, < 20 mm		42.0%
NW-1-1	< 100 mm	vollstabilisiert, < 10 mm *)	12.7%	
NW-1-2	< 100 mm	vollstabilisiert, < 20 mm *)		48.2%
NW-2-1	< 100 mm	teilstabilisiert, < 10 mm	14.6%	
NW-2-2	< 100 mm	teilstabilisiert, < 20 mm		36.3%

In Abbildung 29 sind die Ergebnisse zusammenfassend graphisch aufbereitet. Die ausführlichen Daten finden sich in Anhang wieder. Zur leichteren Unterscheidung sind die Proben, die mit der Methode „Zerkleinern auf 10 mm“ aufbereitet wurden mit roten Punkten gekennzeichnet, während die grünen Punkte die Aufbereitungsart „Absieben auf 20 mm“ repräsentieren. Die Rubrik Stabilisierung unterscheidet Proben von einer gleichen Anlage nach der Rottedauer bzw. dem Stabilisierungsgrad.

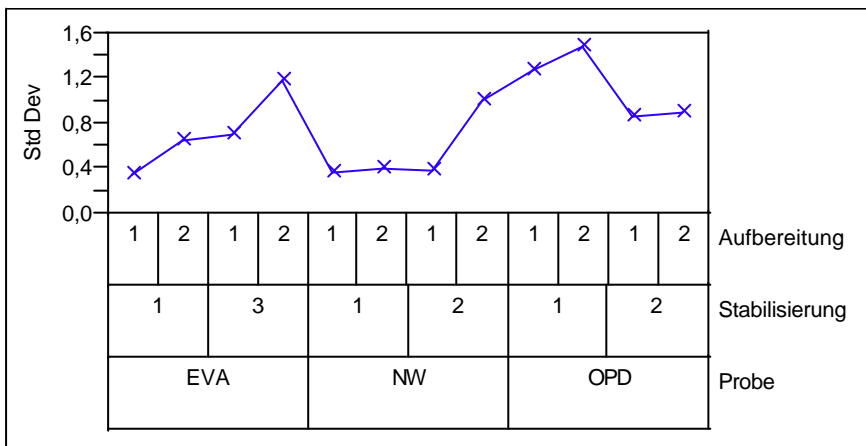
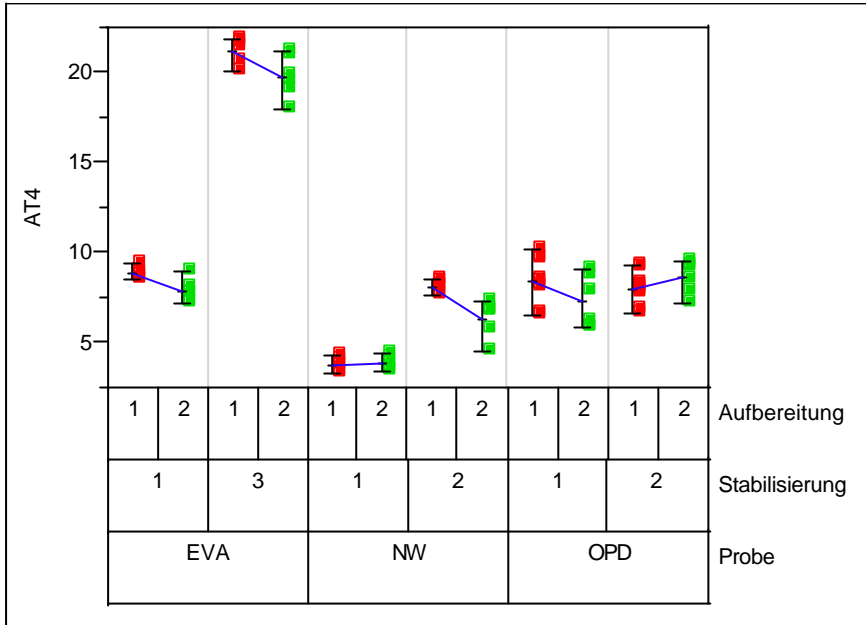


Abbildung 29: Vergleich der im Önorm Entwurf vorgesehenen zwei unterschiedlichen Probenaufbereitungsmethoden auf den AT₄-Wert

Es ist zu erkennen, dass bei den 4 Proben die Probenaufbereitung „Zerkleinern auf 10 mm“ höhere Mittelwerte liefert, während bei 2 Proben der umgekehrte Fall vorliegt. Um zu überprüfen, ob diese Mittelwertunterschiede statistisch signifikant sind, wurden sie mit Hilfe des dafür gebräuchlichen Student's t-Test geprüft (vgl. Tabelle 7)

Tabelle 7: Student's t-Test zum Vergleich der Mittelwerte

Probe		Mittelwert
EVA-1-1	C	8,86
EVA-1-2	C D	7,85
EVA-3-1	A	21,25
EVA-3-2	B	19,79
NW-1-1	F	3,81
NW-1-2	F	3,86
NW-2-1	C D	8,10
NW-2-2	E	6,34
OPD-1-1	C	8,44
OPD-1-2	D E	7,31
OPD-2-1	C D	8,02
OPD-2-2	C	8,63

Proben, denen nicht der gleiche Buchstabe zugeordnet wurde sind signifikant unterschiedlich (Signifikanzniveau 95%). Da lediglich die gleichen Proben hinsichtlich der unterschiedlichen Aufbereitungsart zu betrachten sind, sind auch nur die jeweils einem entsprechenden Probenpaar zugeordneten Buchstaben zu betrachten.

Die Proben EVA-3, NW-2 und OPD-1 weisen signifikante Unterschiede hinsichtlich der Aufbereitung auf. Dabei sind die Werte für die Aufbereitungsart „Absieben auf 20 mm“ signifikant geringer.

Auf Basis dieser Ergebnisse lässt sich die Aussage treffen, dass bei der Aufbereitungsart „Absieben auf 20 mm“ statistisch signifikant geringere Werte auftreten können als bei der Aufbereitungsart „Zerkleinern auf 10 mm“.

Die gefundenen Unterschiede sind jedoch im Vergleich der aufgetretenen Schwankungen zwischen den Laboren deutlich geringer. Die Aufbereitungsart „Absieben auf 20 mm“ hat gegenüber „Zerkleinern auf 10 mm“ den Vorteil, dass sie deutlich einfacher durchzuführen ist. Hierdurch ist es möglich eine Laborprobe mit geringerem Aufwand aus einer erheblich größeren Rohprobe zu erzeugen und damit eine größere Repräsentativität zu gewährleisten.

Es wird daher vorgeschlagen, die Probenaufbereitungsart „Absieben auf 20 mm“ für teil- und vollstabilisierte Proben weiterhin zuzulassen.

3.6 Vergleich mit BMBF-Ringversuch

Im Rahmen des Verbundvorhabens „Mechanisch-biologische Vorbehandlung von zu deponierenden Abfällen“ in Deutschland wurden ebenfalls Laborvergleichsuntersuchungen zum AT₄ und GB₂₁ durchgeführt (Jager et al, 1999)³. Die Vorgehensweise bei der Aufbereitung und dem Versand der Proben war vergleichbar mit der in diesem Ringversuch, so dass diesbezügliche gleiche Voraussetzungen vorlagen.

Die Methodik der Ringversuchsanlage entspricht nicht den Vorgaben der ISO 5725. Insbesondere fehlt die Bestimmung einer unabhängigen Wiederholung, um die Streuung innerhalb eines Labors zu bestimmen. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse dieses Laborvergleiches aufgeführt.

Im BMBF Bericht wurde auf eine Betrachtung der Streuung innerhalb der Labors verzichtet und lediglich die Streuung der Labormittelwerte verglichen. Hierbei ergab sich ein Variationskoeffizient für den AT₄ zwischen 9 und 13 %. Wendet man das identische Verfahren (mit Ausreißerelimination) für diesen Ringversuch an so erhält man beim AT₄ vergleichbare Ergebnisse. Auf Grund des Fehlens von Wiederholungsmessungen innerhalb der Labors ist ein Vergleich mit den Ergebnissen dieses Ringversuches nur auf Basis von Labormittelwerten je Messzeitpunkt möglich. Hierbei ergeben sich für die AT₄-Bestimmung vergleichbare Vergleichsvariationskoeffizienten:

Probe	Mittelwert (mg/g TS)	Standardabweichung (mg /g TS)	Variationskoeffizient
OPD 1	8,5	0,87	10,2 %
OPD 3	8,0	1,40	17,5 %
OPD-2	11,0	0,71	6,4 %
OPD-4	10,6	1,1	10,5 %

3 Jager, J. (1999): Bildung und Schadstoffbelastung der Abluft und Gase bei der biologisch-mechanischen Behandlung von Siedlungsabfällen und deren anschließender Deponierung, Endbericht des Teilvorhaben 4/2 des BMBF- Verbundvorhabens Mechanisch-biologische Behandlung von zu deponierenden Abfällen; Technische Universität Darmstadt Institut WAR - Wasserversorgung, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Umwelt- und Raumplanung

Ringversuch Stabilitätsparameter AT₄, GB₂₁, GS₂₁

Für GB₂₁ ergibt sich für den Ringversuch ein deutlich niedrigerer Vergleichskoeffizient von 4,9 % für die Bestimmung mit Laborimpfeschlamm und 4,6% für den Standardimpfeschlamm. Dies liegt darin begründet, dass bei der Durchführung des BMBF-Laborvergleiches die Methode für die GB₂₁-Bestimmung noch nicht in dem Maße standardisiert war wie im Ö-Norm-Entwurf.

Tabelle 8: Ergebnisse aus dem BMBF-Laborvergleich für die Parameter AT₄ und GB₂₁⁴

Teilnehmer	AT ₄			GB ₂₁		
	Probe 1 mg O ₂ / g TS	Probe 2 mg O ₂ / g TS	Probe 3 mg O ₂ / g TS	Probe 1 L/kg TS	Probe 2 L/kg TS	Probe 3 L/kg TS
Nr. 1	15,5	9,5	8,7	23,7	18,2	19,1
Nr. 2	15,8	12,4	9,4	n.b.	n.b.	n.b.
Nr. 3	14,9	10,9	8,6	n.b.	n.b.	n.b.
Nr. 4	15,2	9,7	7,9	36,2	16,0	14,9
Nr. 5	13,4		7,0	37,0	18,9	10,1
Nr. 6	18,6	10,9	8,5	n.b.	n.b.	n.b.
Nr. 7	16,1	9,3	6,6	27,8	10,2	2,1
Nr. 8	17,5	11,6	7,5	n.b.	n.b.	n.b.
Nr. 9				n.b.	n.b.	n.b.
Nr. 10	n.b.	n.b.	n.b.	29,0	14,0	13,0
Nr. 11	17,5	10,0	9,3			30,1
Nr. 12				n.b.	n.b.	n.b.
Nr. 13	14,4	9,6	8,7	43,0	14,7	19,7
Nr. 14	15,3	10,4	9,9	23,3	12,1	9,3
Nr. 15	20,2	9,5	6,4	37,5	15,9	16,8
Nr. 16	16,7	10,8	8,5	33,6	14,0	12,2
Mittelwert	16,024	10,38	8,23	32,34	14,89	14,73
Standardabweichung	1,84	0,96	1,09	6,77	2,75	7,48
Vergleichs-VK	11,33%	9,28%	13,21%	20,9%	18,5%	50,8%

Probe 1: Mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfälle; Behandlungsdauer: ca. 2 Wochen
 Probe 2: Mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfälle; Behandlungsdauer: ca. 4 Wochen
 Probe 3: Mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfälle; Behandlungsdauer: ca. 8 – 12 Wochen

⁴ Die in der Tabelle grau unterlegten Felder wurden als Ausreißer (Typ 2) ermittelt und bei der Berechnung der Mittelwerte nicht berücksichtigt. Die Ergebnisfelder der Laboratorien, die an der Untersuchung des jeweiligen Parameter nicht teilgenommen haben sind mit n.b. gekennzeichnet.

4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Zur Bestimmung der Genauigkeit der biologischen Testverfahren AT₄, GB₂₁ und GS₂₁ wurde ein Ringversuch durchgeführt. Die Anlage und Auswertung erfolgte nach den Grundsätzen und Methoden der ISO 5725.

Die Ergebnisse der AT₄- und GB₂₁-Bestimmung zeigen, dass die Messwertstreuung zwischen den Labors größer ist als innerhalb eines Labors bei einer unabhängigen Wiederholung der Bestimmung, d.h. einer Bestimmung der gleichen Probe zu einem anderen Zeitpunkt. Diese wiederum ist größer als innerhalb einer Doppel- bzw. Dreifachbestimmung im gleichen Versuchsansatz. So betrug bei der AT₄-Bestimmung die Streuung (Variationskoeffizient) der Probenwiederholung innerhalb eines Labors lediglich ca. 4 %. Durch eine unabhängige Wiederholung der Messung zu einem anderen Zeitpunkt erhöhte sich die Streuung bei Berücksichtigung beider Wiederholungen auf das dreifache (Variationskoeffizient ca. 12%). Nach der Durchführung der Ausreißerelimination reduzierte sich dieser Effekt für die verbleibenden Labore auf einen Variationskoeffizienten von ca. 8%, der unter den gegebenen Bedingungen als die „natürliche Streuung“ innerhalb der Labore anzusehen ist. Bei den Parametern GB₂₁ und GS₂₁ sind vergleichbare Verhältnisse anzutreffen.

Die Streuung zwischen den Laboren übersteigt diese Streuung nochmals und führt zu den weiter unten aufgeführten Streuungen der Messverfahren.

Im Rahmen des Ringversuches wurden mögliche Einflussfaktoren überprüft. Bei der AT₄-Bestimmung waren dies Wassergehalt und Gerätetyp, bei der GB₂₁-Bestimmung der Einfluss des Impfschlammes. Aus diesen Untersuchungen konnte für die Wassergehaltseinstellung des AT₄ ein Handlungsbedarf abgeleitet werden, da die von den Laboren als „optimalen Wassergehalt“ angegebenen Werte eine sehr große Spannweite aufwiesen und dadurch eine Beeinflussung des Messwertes gegeben war. Weiterhin wurde die Methode von einzelnen Laboren offensichtlich bereits als ungeeignet erkannt und durch abweichende Methoden (z.B. „Faustprobe“, Wasserkapazitätsuntersuchung) ersetzt (auch im Ringversuch).

Hinsichtlich der Genauigkeit der Messverfahren können folgende Aussagen abgeleitet werden:

Unterstellt man, dass die Ursachen für die Streuungen zwischen den Laboren eliminiert werden können, können die Regelgrenzen für die Bestimmung der hinzunehmenden Streuung bei Festlegung von zulässigen Abweichungen vom Grenzwert verwendet werden. Hierbei sind zwei extreme Sichtweisen möglich:

1. Es soll sichergestellt werden, dass der Grenzwert mit der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit unterschritten wird. Dann ist, unter der Annahme nur zufällig streuen-

der Mittelwerte, zu fordern, dass der Messwert kleiner als der Grenzwert minus der halben Breite der Regelkarte $((UCL-LCL)/2)$ ist. Falls Einzelwerte zur Beurteilung herangezogen werden und die Mittelwerte mehr als zufällig streuen sollte die halbe Breite des Toleranzintervalls, wie unten dargestellt, für diese Risikobetrachtung zugrunde gelegt werden.

2. Es soll im Sinne der Betreiber sichergestellt werden, dass der Messwert mit der vorgegebene Wahrscheinlichkeit oberhalb des Grenzwertes liegt. Dann ist, unter der Annahme nur zufällig streuender Mittelwerte, zu fordern, dass der Messwert kleiner als der Grenzwert plus der halben Breite der Regelkarte $((UCL-LCL)/2)$ ist. Falls Einzelwerte zur Beurteilung herangezogen werden und die Mittelwerte mehr als zufällig streuen sollte die halbe Breite des Toleranzintervalls, wie unten dargestellt, für diese Risikobetrachtung zugrunde gelegt werden.

Unabhängig von den zuvor beschriebenen Möglichkeiten zur Interpretation der Streuungen können die Regelgrenzen für die untersuchten Messverfahren festgestellt werden. Auf Grund der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass für diese Festsetzung die im Ringversuch festgestellten Streuungen als Absolutwerte auch für die Grenzwerte relevant sind und nicht die relativen Streuungen. Demnach ergeben sich im Bereich der Grenzwerte für einen 99%Vertrauensbereich folgende Streuungen:

AT₄ = Messwert +- 1,3 mg/g TS

GB₂₁= Messwert +- 2,5 NI/kg TS (bei Dreifachbestimmung)

GS₂₁ = Messwert +- 3,5 NI/kg TS (bei Dreifachbestimmung)

Das heißt z.B. für den AT₄: Auf Grund der Streuung des Messverfahrens kann erst ab einem Messwert von 8,3 mg/g TS (=Grenzwert von 7 mg/g TS + 1,3 mg/g TS Streuung) davon ausgegangen werden, dass der Grenzwert (7 mg/g TS) mit einer Sicherheit von 99%, überschritten ist.

Als Lösungsansatz zur Verbesserung der Streuungen zwischen den Labors wird die Einführung eines Standards gesehen. Dieser würde einerseits ein „Trainieren“ der Labore ermöglichen. Zum anderen könnten in den Analysen auftretende Differenzen zwischen gemessenem Wert des Standards und dem tatsächlichen Wert des Standards für eine rechnerische Kalibrierung (Korrektur) des parallel gemessenen Proben ermöglichen.

Als andere Möglichkeit schlägt die ISO 5725 den Vergleich mit einem für diese Untersuchung „hochqualifizierten Labors“, dessen Analysenergebnis als „richtig“ vorausgesetzt wird.

Hinsichtlich der ebenfalls im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Untersuchungen zu den Einflussfaktoren „Probenaufbereitung“ und „Lag-Phasen-Bestimmung“ ergaben sich folgende zusammenfassende Erkenntnisse:

- ❖ Auf Basis der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss der **Aufbereitungsart** auf das AT₄-Messergebnis ist daher festzustellen, dass die Aufbereitungsart „Sieben auf 20 mm“ tendenziell niedrigere Ergebnisse liefert. Die gefundenen Unterschiede sind jedoch im Vergleich der aufgetretenen Schwankungen zwischen den Laboren deutlich geringer. Die Aufbereitungsart „Absieben auf 20 mm“ hat gegenüber „Zerkleinern auf 10 mm“ den Vorteil, dass sie deutlich einfacher durchzuführen ist. Hierdurch ist es möglich eine Laborprobe mit geringerem Aufwand aus einer erheblich größeren Rohprobe zu erzeugen und damit eine größere Repräsentativität zu gewährleisten. Es wird daher vorgeschlagen, die Probenaufbereitungsart „Absieben auf 20 mm“ für teil- und vollstabilisierte Proben weiterhin zuzulassen.
- ❖ Im Rahmen von Messungen, bei denen die Vorgaben der Norm-Entwürfe eingehalten wurden, konnten keine **Lag-Phasen** festgestellt werden. Die bestehende Lag-Phasen Eliminierung ist nach Einschätzung der Autoren jedoch durchaus geeignet, sehr offensichtliche Lag-Phasen zu korrigieren. Allerdings sollte der anzuwendende Rechengang genauer definiert werden, was z.B. durch eine Beispielrechnung unterstützt werden könnte.

Anhang

Statistische Kenndaten aller Ergebnisse ohne Ausreißerelimination

Aus der großen Streuung zwischen den Laboren ist zu schließen, dass die gemessenen Werte keine sichere Aussage bezüglich der Richtigkeit des gemessenen Wertes zulassen. Dies drückt sich in der Standardabweichung aller Werte einer Probe (Wiederholung innerhalb der Labore und zwischen den Laboren) aus. Diese beträgt beim AT₄ 33 bzw. 39 %; bei GB₂₁ 17 % und bei GS₂₁ 14 %. Die Angabe der Standardabweichung (Mittelwert plus und minus Standardabweichung) gibt jedoch lediglich ein 68 % Konfidenzintervall an (Tabelle 9). Strebt man ein 95% bzw. 99% Konfidenzintervall an, wie es für den Nachweis einer „Signifikanz“ erforderlich wäre, ergeben sich die in Tabelle 10 aufgeführten Werte.

Tabelle 9: Statistische Kennwerte ohne Ausreißerelimination

Probe	OPD-1	OPD-2
AT4		
Mittelwert	7,72	10,24
Standardabweichung	3,03	3,41
Variationskoeffizient	39,26	33,27
GB21		
Mittelwert	29,68	
Standardabweichung	5,24	
Variationskoeffizient	17,65	
GS21		
Mittelwert	28,21	
Standardabweichung	4,15	
Variationskoeffizient	14,72	

Variationskoeffizient = Standardabweichung / Mittelwert * 100

Tabelle 10: Toleranzintervalle für 95% und 99 %

	OPD-1	OPD-2
AT ₄		
95 % Toleranzintervall	1,76 - 13,68	3,54 - 16,94
99 % Toleranzintervall	1,30 - 14,13	3,03 - 17,45
GB ₂₁ SI		
95 % Toleranzintervall	19,21 - 40,15	-
99 % Toleranzintervall	18,37 - 41,03	-
GS ₂₁		
95 % Toleranzintervall	17,65 - 38,76	-
99 % Toleranzintervall	15,53 – 40,89	-

Das Toleranzintervall zeigt z.B., dass man sich zu 95% sicher ist, dass im Bereich zwischen 1,76 und 13,68 mindestens 90% der Gesamtheit aller Messwerte von AT₄ für Probe OPD-1 liegen.

Statistische Kennzahlen zur Ausreißerelimination

In den nachfolgenden Tabellen sind die Mittelwerte, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten je Probe und Labor für AT₄ und GB₂₁ aufgeführt. Weiterhin sind die Ausreißer nach Typ klassifiziert. Die Tabellen enthalten darüber hinaus die mittleren Werte für die einzelnen Kennwerte, die durch Mittelwertbildung der Laborwerte gebildet wurden. Hierbei wurden sowohl alle Werte gemittelt, als auch die nach Ausreißerelimination verbliebenen.

Diese Daten werden hier aufgeführt, um einen Vergleich mit den Ergebnissen des BMBF-Laborvergleiches zu ermöglichen. Es handelt sich dabei um eine vereinfachte Auswertung, wie sie vielfach angewendet wird. Sie stellen damit lediglich eine zusätzliche Information für diejenigen Leser dar, die mit einer Auswertung gemäß DIN 5725 weniger vertraut sind.

Tabelle 11: Statistische Kennzahlen zur Ausreißerelimination der AT₄-Bestimmung für OPD-1

Labor	Anzahl	Mittelwert (AT ₄ (mg/g TS))	Standard- abweichung (AT ₄ (mg/g TS))	Variations- koeffizient (%)	Ausreißer
Labor 1	4	9,250	0,173	1,872	
Labor 2	4	4,750	0,480	10,096	Typ 3
Labor 3	4	4,375	1,242	28,388	Typ 3
Labor 4	4	4,725	0,126	2,663	Typ 3
Labor 5	4	7,813	0,942	12,063	
Labor 6	4	8,125	0,838	10,316	
Labor 7	4	8,275	1,374	16,610	
Labor 8	4	6,175	1,497	24,251	Typ 3
Labor 9	4	5,850	0,885	15,129	Typ 3
Labor 10	4	8,875	1,791	20,185	
Labor 11	4	10,175	0,954	9,371	Typ 3
Labor 13	4	7,250	0,173	2,389	
Labor 14	2	3,400	0,424	12,478	Typ 3
Labor 15	4	9,067	0,358	3,947	
Labor 16	4	7,435	1,443	19,409	
Mittelwert (alle Labore)	15	7,0360	0,8468	12,6113	
Mittelwert (nach Ausreißerelimination)	8	8,26125	0,8867	10,8490	

Der Mittelwert der jeweiligen Mittelwerte für alle Labore (7,036) weicht von dem Mittelwert aller Einzelwerte der Labore in Tabelle 9 (7,72) ab, da nicht alle Labore die gleiche Anzahl an Messwerten lieferte.

Ringversuch Stabilitätsparameter AT₄, GB₂₁, GS₂₁

Tabelle 12: Statistische Kennzahlen zur Ausreißerelimination der AT₄-Bestimmung für OPD-2

Labor	Anzahl	Mittelwert (AT ₄ (mg/g TS))	Standard- abweichung (AT ₄ (mg/g TS))	Variations- koeffizient (%)	Ausreißer
Labor 1	4	10,975	0,850	7,745	
Labor 2	4	10,075	1,187	11,782	
Labor 3	4	6,475	3,147	48,600	Typ 2
Labor 4	4	7,525	1,118	14,853	Typ 3
Labor 5	4	10,698	1,211	11,324	
Labor 6	4	10,225	0,450	4,401	
Labor 7	4	11,975	0,310	2,585	
Labor 8	4	7,975	0,377	4,733	Typ 3
Labor 9	4	6,425	1,436	22,352	Typ 3
Labor 10	4	13,275	1,187	8,942	Typ 3
Labor 11	4	14,450	1,156	8,001	Typ 3
Labor 12	4	k.A.	k.A.	k.A.	
Labor 13	4	7,350	0,885	12,042	Typ 3
Labor 14	2	4,800	0,141	2,946	Typ 3
Labor 15	4	11,198	0,871	7,782	
Labor 16	4	10,703	0,878	8,208	
Mittelwert (alle Labo- re)	15	9,6082	1,0137	11,7532	
Mittelwert (nach Aus- reißerelimination)	7	10,8354	0,8226	7,6897	

Ringversuch Stabilitätsparameter AT₄, GB₂₁, GS₂₁

Tabelle 13: Statistische Kennzahlen zur Ausreißerelimination der GB₂₁-Messungen für OPD-1

Labor	Anzahl	Mittelwert (GB ₂₁ -LI (NI/kg TS)	Standard- abweichung (GB ₂₁ -LI (NI/kg TS)	Variations- koeffizient (%)	Ausreißer
Labor 1	5	29,6	1,8	5,9	
Labor 3	4	20,4	4,4	21,6	Typ 3
Labor 5	6	37,3	2,2	5,8	Typ 3
Labor 6	6	26,7	0,2	0,8	Typ 3
Labor 7	6	29,3	3,3	11,2	
Labor 8	6	36,4	9,7	26,5	Typ 2
Labor 9	6	30,5	2,2	7,1	
Labor 10	4	41,3	4,7	11,3	Typ 3
Labor 11	6	32,1	2,0	6,4	
Labor 12	4	31,0	2,3	7,4	
Labor 13	6	35,5	2,0	5,6	Typ 3
Labor 15	6	30,8	1,1	3,7	
Mittelwert (alle Labore)		31,7	3,0	9,4	
Mittelwert (nach Ausreißerelimination)		30,5	2,1	6,9	

Ringversuch Stabilitätsparameter AT₄, GB₂₁, GS₂₁

Tabelle 14: Statistische Kennzahlen zur Ausreißerelimination der GS₂₁-Bestimmung für OPD-1

Labor	Anzahl	Mittelwert (GS ₂₁ -(NI/kg TS))	Standard- abweichung (GS ₂₁ (NI/kg TS))	Variations- koeffizient (%)	Ausreißer
Labor 1	3	31,4	1,193	3,80	
Labor 2	4	28,5	3,130	10,98	
Labor 5	3	31,3	4,153	13,29	
Labor 7	6	23,2	0,491	2,12	Typ 3
Mittelwert (alle Labore)		28,6	2,242	7,55%	
Mittelwert (nach Ausreißer- elimination)		30,4	2,825	9,36%	

Ausführliche Daten und statistische Daten zur Probenaufbereitung

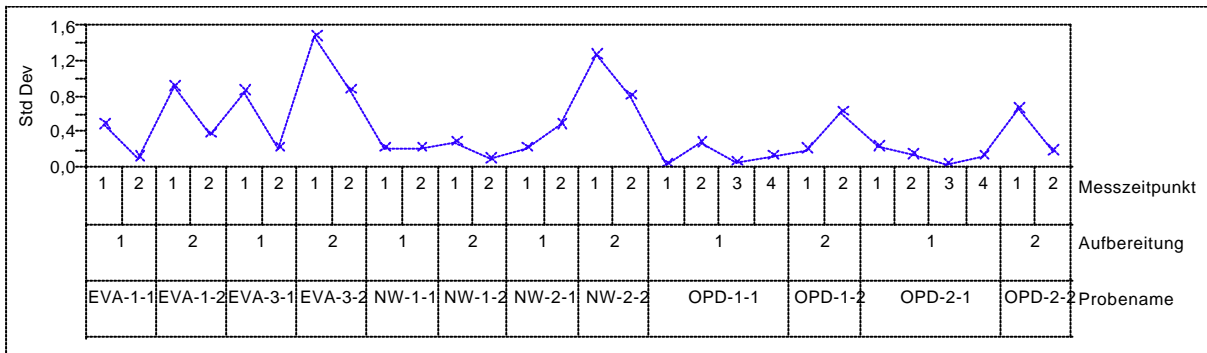
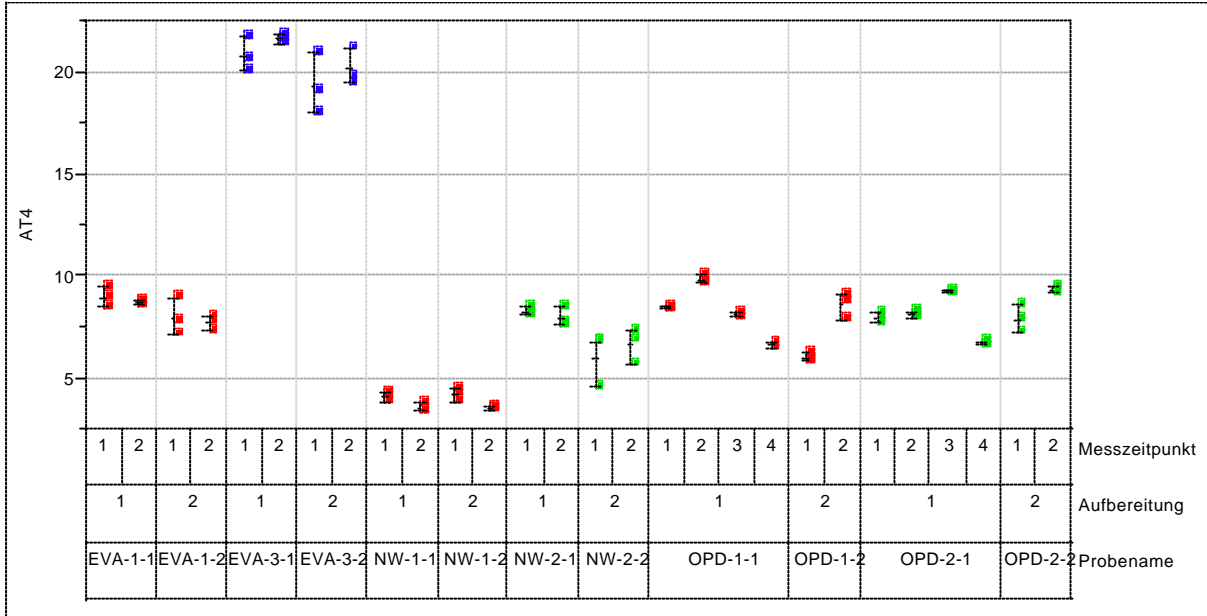


Abbildung 30: Ausführliche Daten zum Vergleich der im Ö-Norm Entwurf vorgesehenen zwei unterschiedlichen Probenaufbereitungsmethoden auf den AT₄ Wert

Tabelle 15: Statistische Kennzahlen der AT₄-Messungen zur Bestimmung der Aufbereitungsmethoden

Level	Anzahl	Mittelwert	Standardabweichung	Lower 95%	Upper 95%
EVA-1-1	6	8,8633	0,36796	8,129	9,598
EVA-1-2	6	7,8583	0,36796	7,124	8,593
EVA-3-1	6	21,2583	0,36796	20,524	21,993
EVA-3-2	6	19,7900	0,36796	19,056	20,524
NW-1-1	6	3,8117	0,36796	3,077	4,546
NW-1-2	6	3,8600	0,36796	3,126	4,594
NW-2-1	6	8,1067	0,36796	7,372	8,841
NW-2-2	6	6,3467	0,36796	5,612	7,081
OPD-1-1	9	8,4489	0,30044	7,849	9,049
OPD-1-2	6	7,3100	0,36796	6,576	8,044
OPD-2-1	10	8,0220	0,28502	7,453	8,591
OPD-2-2	6	8,6317	0,36796	7,897	9,366