1. Chlorophyll *a*-Ringversuch

Vergleichbarkeit von Chlorophyll *a*-Bestimmungen an Probenmaterial aus der Ostsee

Abschlußbericht
November 2002

organisiert von der

Qualitätssicherungsstelle des Umweltbundesamtes

AG Qualitätssicherung des Bund/Länder-Messprogramms Nord- und Ostsee (BLMP)

Planung und Durchführung des Ringversuchs:	Dr. M. Powilleit, Universität Rostock Dr. P. Schilling, UBA Berlin
Herstellung und Dokumentation des Ringversuchsmaterials:	Dr. M. Powilleit, Universität Rostock
Statistische Auswertungen	Dr. habil. St. Uhlig, quo data GmbH Dresden
Bericht:	Dr. P. Schilling, UBA Berlin

Umweltbundesamt / FG II 3.3 und II 3.5
PF 33 00 22
14191 Berlin

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG 5

2 MATERIAL UND METHODEN 6

2.1 RINGVERSUCHSMATERIAL 6

2.2 HOMOGENITÄTSPRÜFUNG 9

2.3 STABILITÄTSPRÜFUNG 13

2.4 STATISTISCHE AUSWERTUNG DER RINGVERSUCHSDATEN 15

2.4.1 Auswertung nach DIN 38402 Teil 42 15
2.4.2 Q-Methode/Huber-Schätzer 16
2.4.3 Cofino-Statistik 17

2.5 BEWERTUNG DER LABORERGEBNISSE 17

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 18

3.1 AUSWERTUNG NACH DIN 38402 TEIL 42 23

3.2 AUSWERTUNG NACH Q-METHODE/HUBER-SCHÄTZER 25

3.3 AUSWERTUNG NACH COFINO 28

3.4 VERGLEICHENDE BEWERTUNG DER VERSCHIEDENEN CHLOROPHYLL *A*-BESTIMMUNGSMETHODEN 31

3.5 VERGLEICHENDE BETRACHTUNG DER VERSCHIEDENEN STATISTISCHEN AUSWERTEVERFAHREN 34

4 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN 35

5 LITERATUR 36

6 ANHANG 38

6.1 TABELLEN 38

6.2 ABBILDUNGEN 52

6.2.1 Probe 1 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 52
6.2.2 Probe 2 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 55
6.2.3 Probe 1 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) 58
6.2.4 Probe 2 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) 61
6.2.5 Probe 1 (statistische Auswertung nach Cofino) 64
6.2.6 Probe 2 (statistische Auswertung nach Cofino) 67

7 TABELLENVERZEICHNIS 70

8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS 70

1 Einleitung

Im Rahmen des Bund/Länder-Messprogramms Nord- und Ostsee (BLMP) werden für biologische Untersuchungen Leistungsvergleiche in Form von Ringversuchen durchgeführt. Damit wird die Vergleichbarkeit der im BLMP erhobenen biologischen Daten geprüft und dokumentiert sowie den internationalen Qualitätsanforderungen Rechnung getragen.

Ziel dieses ersten Chlorophyll *a*-Ringversuches im Rahmen des BLMP, war es, die Vergleichbarkeit der mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Chlorophyll *a*- und Phaeopigmentgehalte zweier Algenproben zu überprüfen. Im Einzelnen sollten folgende Chlorophyll *a*-Bestimmungsmethoden verglichen werden:

1. DIN 38 412 Teil 16 (Heiß-Ethanol-Extraktion, 1985),
2. HELCOM-Combine-Manual, C-4 (Kalt-Ethanol-Extraktion, HELCOM 1988) und
3. die von den Laboren tatsächlich eingesetzte laborinterne Routinemethode.

Die statistischen Auswertungen erfolgten mittels der Software PROLAB 2002 entsprechend der DIN 38402 Teil 42 sowie der Q-Methode in Kombination mit dem Huber-Schätzer. Darüber hinaus wurde ein von Cofino et al. (2000) vorgeschlagenes Auswerteverfahren eingesetzt.

Über den zeitlichen Ablauf des Ringversuches gibt Tabelle 1 Auskunft.

Tabelle 1: Zeitlicher Ablauf des 1. Chlorophyll *a*-Ringversuches

Bearbeitungszeiten	**Tätigkeit**
Januar 2000 – Juli 2000	Konzeption des Ringversuches
Oktober/November 2001	Vorbereitung des Probenmaterials
März 2002	Probenversand
April 2002	Datenrücklauf
Juni/Juli 2002	Prüfung der Urdaten
August/September 2002	Statistische Auswertung und Erstellung des Abschlußberichtes
November 2002	Ausgabe des Berichtes

Insgesamt haben 11 Einrichtungen am Ringversuch teilgenommen. Tabelle 10 (Anhang 6.1, S. 38) enthält eine alphabetisch geordnete Liste aller Ringversuchsteilnehmer.

2 Material und Methoden

2.1 Ringversuchsmaterial

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens wurde die Universität Rostock, Institut für Aquatische Ökologie, Meeresbiologie durch die Qualitätssicherungsstelle beauftragt, 11 identische Ringversuchsprobensätze mit jeweils zwei Proben verschiedener Chlorophyll *a*-Konzentrationen: 0 – 5 (- 10) µg/l bzw. 20 – 30 µg/l herzustellen, so dass jedem Ringversuchsteilnehmer 4 parallele Filter pro Methode und pro Konzentration zur Verfügung gestellt werden konnten (insgesamt 12 Filter pro Probe). Zusätzlich wurden Filter für eine Homogenitätsprüfung (50 Stück), einen Stabilitätstest (24 Stück) sowie Rückstellproben (10 Stück) vorbereitet.

Die Probenahmen erfolgten für die Probe 1 am 18.10.01 vom „FK Gadus“ in der Ostsee vor Warnemünde und für die Probe 2 am 15.11.01 vom Bootsanleger Dabitz, Darß-Zingster Boddenkette, Grabow (siehe Tabelle 2).

Die Wasserproben wurden über Glasfaser-Rundfilter GF 6 (Schleicher & Schuell, 50 mm Durchmesser) bei einem maximalen Saugdruck von – 400 mbar filtriert, einzeln in Alufolie verpackt und sofort bei – 70 °C eingefroren. Die Lagerung aller Filter erfolgte bis zur Ausgabe des Ringversuches ebenfalls bei – 70 °C im Dunkeln. Die Filterauswahl für die Probensätze, die Homogenitäts- und Stabilitätsprüfung sowie für die Rückstellproben erfolgte randomisiert.

Tabelle 2: Herkunft der Ringversuchsproben und Angaben zur Probenahme

Proben-Nummer	Probe-nahme-datum	geogr. Breite	geogr. Länge	Station	Ent-nahme-tiefe (m)	Gewäs-ser-tiefe (m)	Probe-nahme-gerät	Probe-volumen (ml)	Tempe-ratur Ober-flächen-wasser (°C)	Salinität Ober-flächen-wasser (PSU)
1	18.10.01	54° 11,39' N	12° 02,41'	Ostsee vor Warne-münde	1	10	Tauch-pumpe	1000	13,5	12,6
2	15.11.01	54° 12,92' N	12° 05,05'	Grabow (Boots-anleger Dabitz)	0,2	1	Mess-becher (Schöpf-proben)	300	9,5	3,4

Die Bestimmung der Chlorophyll a- und Phaeopigmentkonzentration zur Überprüfung der Homogenität und Stabilität der tiefgefrorenen Filter wurde entsprechend der DIN 38412 Teil 16 (Heiß-Ethanol-Extraktion) durchgeführt. Zur Charakterisierung der Pigmentzusammensetzung

der beiden Ringversuchsproben wurden je zwei Filter einer HPLC-Analyse (High-Performance Liquid Chromatography), Doppelbestimmung, unterzogen (siehe Abbildung 1 und Abbildung 2, S. 8).

Tabelle 3: Artenmäßige Algenzusammensetzung der Ringversuchsproben

Probe 1		**Probe 2**	
Dinophyceae:	***Ceratium furca***	**Cyanobacteria**:	***Aphanothece clathrata***
	Ceratium fusus		***Aphanothece stagnina***
	Ceratiu. tripos var. subsalsum		***Merismopedia glauca***
	Prorocentrum micans		***Merismopedia warmingiana***
	Prorocentrum balticum		***Chroococcus limneticus***
	Dinophysis acuta		***Snowella lacustris***
			Lyngbya contorta
Cryptophyceae:	***Rhodomonas lacustris var. planktonica***	**Cryptophyceae:**	***Cryptomonas ovata***
			Rhodomonas lacustris var. planktonica
Dictyochophyceae:	***Dictyocha speculum***		
Bacillariophyceae:	***Cerataulina pelagica***	**Chlorophyceae**:	***Dictyosphaerium pulchellum***
	Diatoma tenuis		***Monoraphidium contortum***
	Rhizosolenia alata		***Monoraphidium. Komarkovae***
	Thalassiosira eccentrica		***Coelastrum asteroideum***
	Melosira varians		***Oocystis submarina***
			Kirchneriella lunaris
			Scenedesmus div. sp.

Die Phytoplanktonzusammensetzung der Proben ist Tabelle 3 zu entnehmen. Die Phytoplanktongemeinschaft der Probe 1 stellt einen typischen Herbstaspekt großzelliger Dinophyceen und Diatomeen dar. In Probe 2 dominiert eine Gemeinschaft planktischer coccaler Cyanobacteria und Chlorophyceen. Bei insgesamt sehr hohen Zelldichten überwiegen kleinere Formen (< 5 µm, Picoplankton), z. T. mit massiven Koloniebildungen (z. B. *Aphanothece clathrata*, *Aphanothece stagnina*).

Wie die mikroskopische Untersuchung, so zeigt auch die Charakterisierung der Pigmentzusammensetzung mittels HPLC deutliche Unterschiede sowohl in der Zusammensetzung als auch in den Konzentrationen der Einzelkomponenten zwischen beiden Proben (Tabelle 11, S. 39). Die hohen Chlorophyll *a*- und *c*- sowie hohe Peridininkonzentrationen spiegeln die Dominanz der Diatomeen und Dinophyceen in Probe 1 wider.

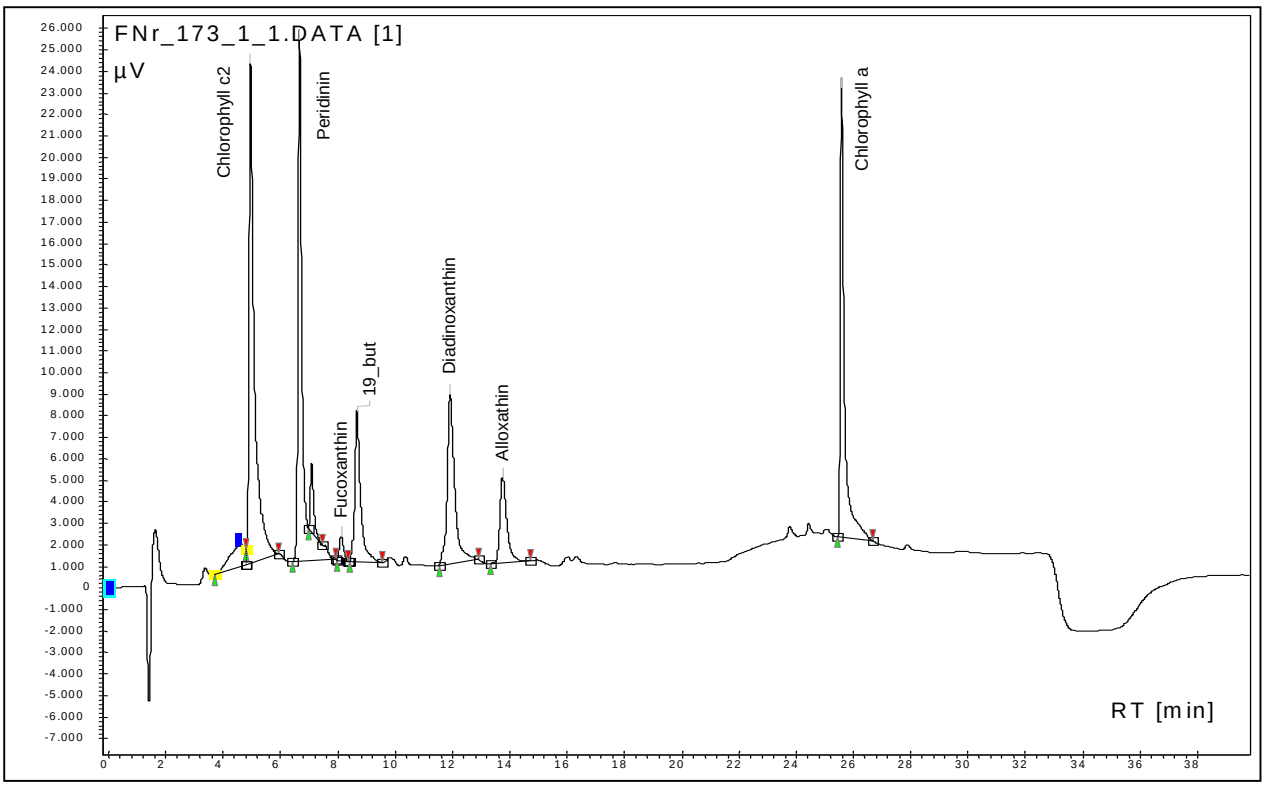

Abbildung 1: HPLC-Chromatogramm der Probe 1 (westliche Ostsee) vom 18.10.01

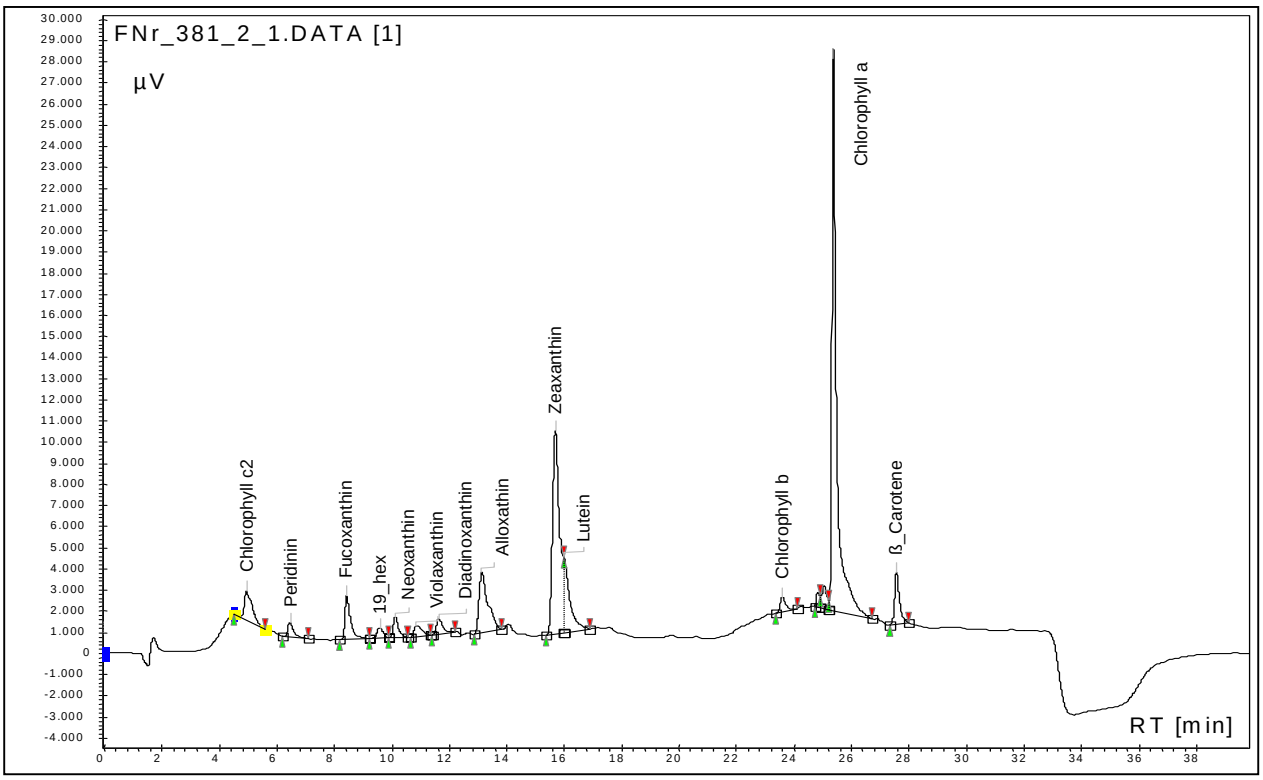

Abbildung 2: HPLC-Chromatogramm der Probe 2 (Bodden) vom 15.11.01

In Probe 2 wurde neben hohen Chlorophyll *a*-Gehalten zusätzlich Zeaxanthin, Lutein, Chlorophyll *b* und ß-Carotin gefunden, während Chlorophyll *c* und Peridinin kaum vorhanden waren (Abbildung 2). Das ist ein deutlicher Hinweis auf die Dominanz von Vertretern der Cyanophyceae.

Die durch die HPLC-Analyse ermittelten Chlorophyll *a*-Konzentrationen (Tabelle 11, S. 39) lagen für Probe 1 (Ostsee) bei 2,71 µg/l (n = 4) und für Probe 2 (Bodden) bei 10,57 µg/l (n = 4) und waren damit jeweils um etwa die Hälfte niedriger als die mittels Spektralphotometer bestimmten Konzentrationen (siehe Tabelle 4, S. 10 und Tabelle 5, S. 14).

2.2 Homogenitätsprüfung

Da keine Wiederholungsuntersuchung der einzelnen Filter durchgeführt werden kann („zerstörende Untersuchung“), lässt sich für die Probenhomogenität nur eine Obergrenze der Standardabweichung ermitteln. Die Homogenitätsprüfung wird dann als erfolgreich angesehen, wenn die Obergrenze den Wert 10 % nicht überschreitet. Dies kann natürlich nur dann gewährleistet werden, wenn die Wiederholstandardabweichung kleiner als 10 % ist.

Im einfachsten Fall wird eine zufällige Auswahl von Unterproben gemessen und die daraus ermittelte Standardabweichung zur Abschätzung der Probenheterogenität verwendet. Weitergehende Schlussfolgerungen können mittels einer linearen Regression getroffen werden, wenn eine systematische Auswahl (jede xte-Unterprobe) der Proben vorgenommen wird und die Messungen randomisiert vorgenommen werden. Aus den Ergebnissen der Regressionsanalyse lässt sich dann ablesen, wie sich die Standardabweichung aus einem zufälligen (Reststandardabweichung) und systematischen Anteil (Trend) zusammensetzt.

Zur Überprüfung der Homogenität der Ringversuchsproben wurden 25 Filter pro Probe zufällig ausgewählt und der Chlorophyll *a*- sowie der Phaeopigmentgehalt nach DIN 38 412 Teil 16 (Heiß-Ethanol-Extraktion) bestimmt. Die Messungen fanden für Probe 1 nach dreiwöchiger und für Probe 2 nach ein- bis zweiwöchiger Lagerung der Filter statt. Die statistische Auswertung erfolgte durch die quo data GmbH.

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnisse zeigen in beiden Ringversuchsproben eine zufriedenstellende Homogenität der Chlorophyll *a*-Gehalte. Mit einer statistischen Sicherheit

von 95 % liegt die relative Standardabweichung für den Chlorophyll *a*-Gehalt der Probe 1 zwischen 5,24 % und 10,94 % und der Probe 2 zwischen 4,11 % und 8,37 %.

Tabelle 4: Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchungen

	Probe 1		**Probe 2**	
	Chlorophyll a	**Phaeopigment**	**Chlorophyll a**	**Phaeopigment**
Anzahl der Messwerte (n)	25	25	25	25
Anzahl Messwiederholungen	3	3	3	3
Gesamtmittelwert (µg/l)	**5,02**	**1,04**	**19,35**	**4,17**
Maximalwert (µg/l)	5,92	2,62	21,38	5,32
Minimalwert (µg/l)	4,24	0,34	17,10	2,20
relative Standardabweichung des Filtereffektes	7,67 %	39,40 %	5,92 %	14,30 %
Konfidenzintervall für die STD des Filtereffektes (95 %-Niveau)	5,24 % - 10,94 %	25,06 % - 57,89%	4,11 % - 8,37 %	6,90 % - 22,46 %
Zeitliche Trends	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	signifikanter Einfluss der Probenahme- und Messreihen-folge nachweis-bar, aber ohne wesentliche Auswirkung auf das Prüfergebnis	nicht nachweisbar

In Abbildung 3 bis Abbildung 5 sind jeweils die Mittelwerte von 3 Parallelmessungen, die Standardabweichung sowie der Verlauf der linearen Regressionen (Trendlinien) der Chlorophyll *a*- (schwarze Linie) und der Phaeopigmentkonzentrationen (rote Linie) dargestellt.

Für Probe 1 konnte weder ein Probenahmeeffekt noch ein Einfluss der Messreihenfolge festgestellt werden. Hingegen ist bei Probe 2 ein Einfluss sowohl der Probenahmereihenfolge (Abbildung 4, S. 12) als auch der Messreihenfolge (Abbildung 5, S. 12) nachweisbar. Beide Effekte sind negativ, d. h. mit höherer Filternummer bzw. späterer Messung ist mit geringeren Chlorophyll *a*-Gehalten zu rechnen. Diese Effekte wirken varianzvergrößernd. Der zeitliche Probenahmeeffekt führt im Extremfall bei den zuerst hergestellten Filtern gegenüber dem mittleren Wert zu einer Erhöhung der Chlorophyll *a*-Konzentration um knapp 6 %, während bei den zuletzt hergestellten Filtern ein Minderbefund um 6 % zu erwarten ist.

Der Effekt der Messreihenfolge führt im Extremfall bei den zuerst gemessenen Filtern gegenüber dem mittleren Wert zu einer Erhöhung der Chlorophyll *a*-Konzentration um ca. 4 %, während bei den zuletzt gemessenen Filtern ein Minderbefund um ebenfalls 4 % zu erwarten ist. Für die Ergebnisse der Ringversuchsteilnehmer spielt dieser Effekt jedoch keine Rolle.

Im Vergleich zu den tatsächlich beobachteten relativen Vergleichsstandardabweichungen sind diese Abweichungen jedoch als noch vernachlässigbar einzustufen, d. h. Überschreitungen der Toleranzgrenzen lassen sich in der Regel nicht auf die beobachteten Effekte zurückführen. Im Rahmen der Laborbewertung wurden diese Effekte überprüft. Beachtet man, dass aufgrund der Randomisierung die genannten Effekte zufällig wirksam sind, lässt sich ermitteln, dass die zugehörige relative Standardabweichung bei 2,5 % liegt. Dieser Wert ist angesichts der realen zu erwartenden Heterogenität der Proben vernachlässigbar. Es zeigte sich bei der Auswertung der Daten zur Homogenitätsuntersuchung, dass die erforderlichen Homogenitätskriterien auch ohne Einbeziehung einer Korrektur eingehalten werden.

Bei der Phaeopigmentbestimmung ist bei Probe 2 ebenfalls ein geringer zeitlicher Effekte festzustellen. Da zugleich die relativen Vergleichsstandardabweichungen wesentlich größer sind, kann dieser Effekt als vernachlässigbar eingestuft werden.

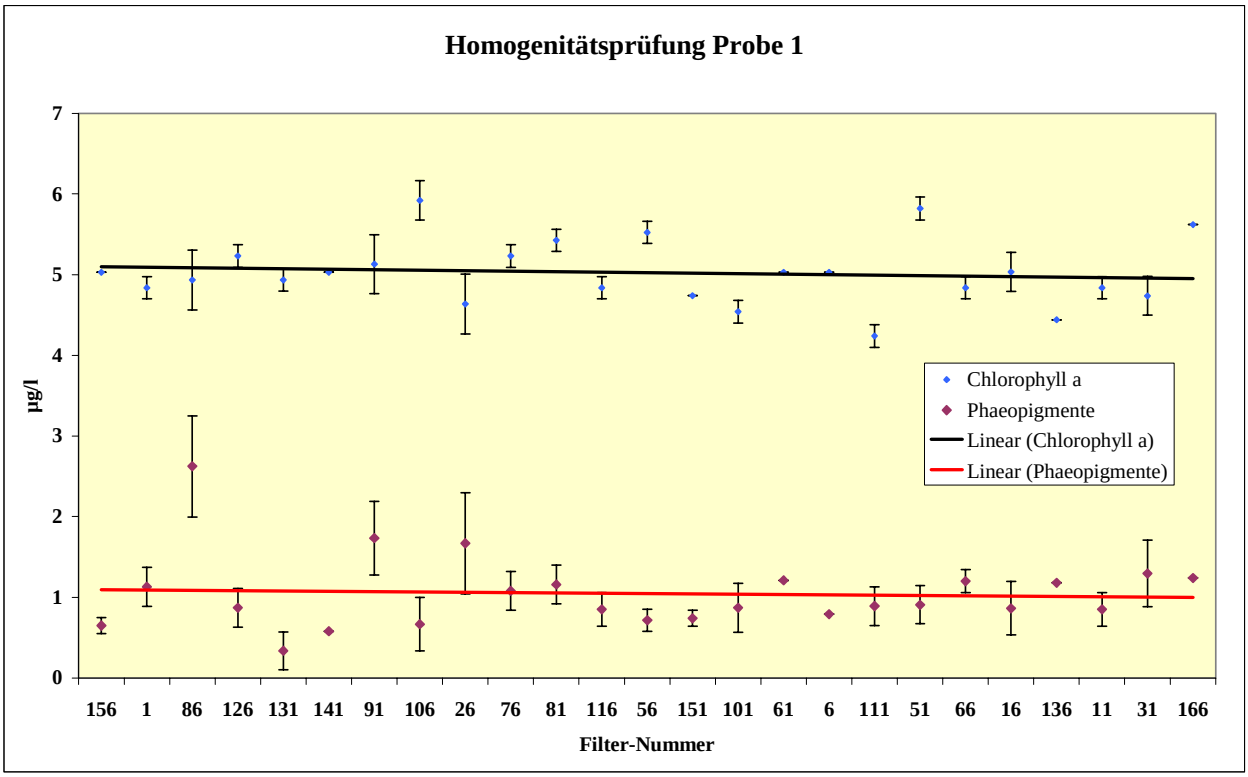

Abbildung 3: Homogenitätsprüfung Probe 1 (3wöchige Lagerung). Die Abfolge der Filter ergibt sich aus der Reihenfolge der Messung.

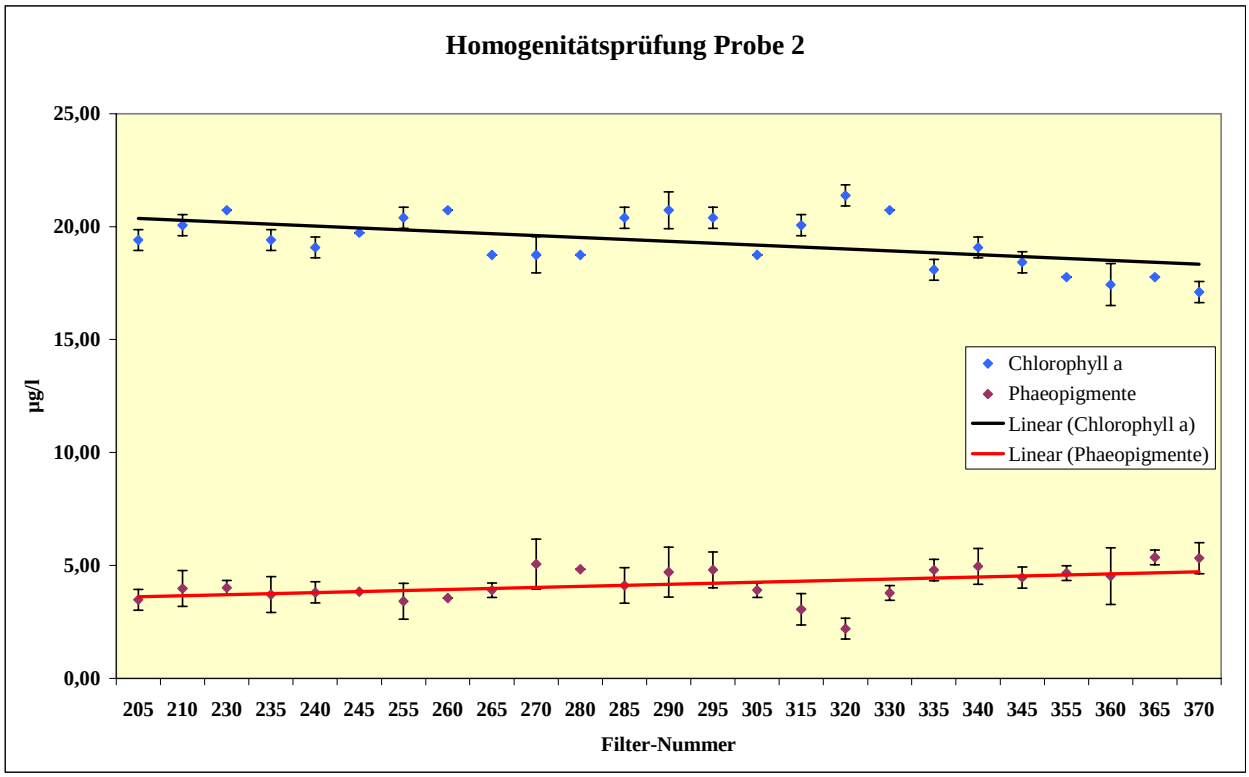

Abbildung 4: Homogenitätsprüfung Probe 2 (1- bis 2wöchige Lagerung). Die Abfolge der Filter ergibt sich aus der Reihenfolge der Probenahme.

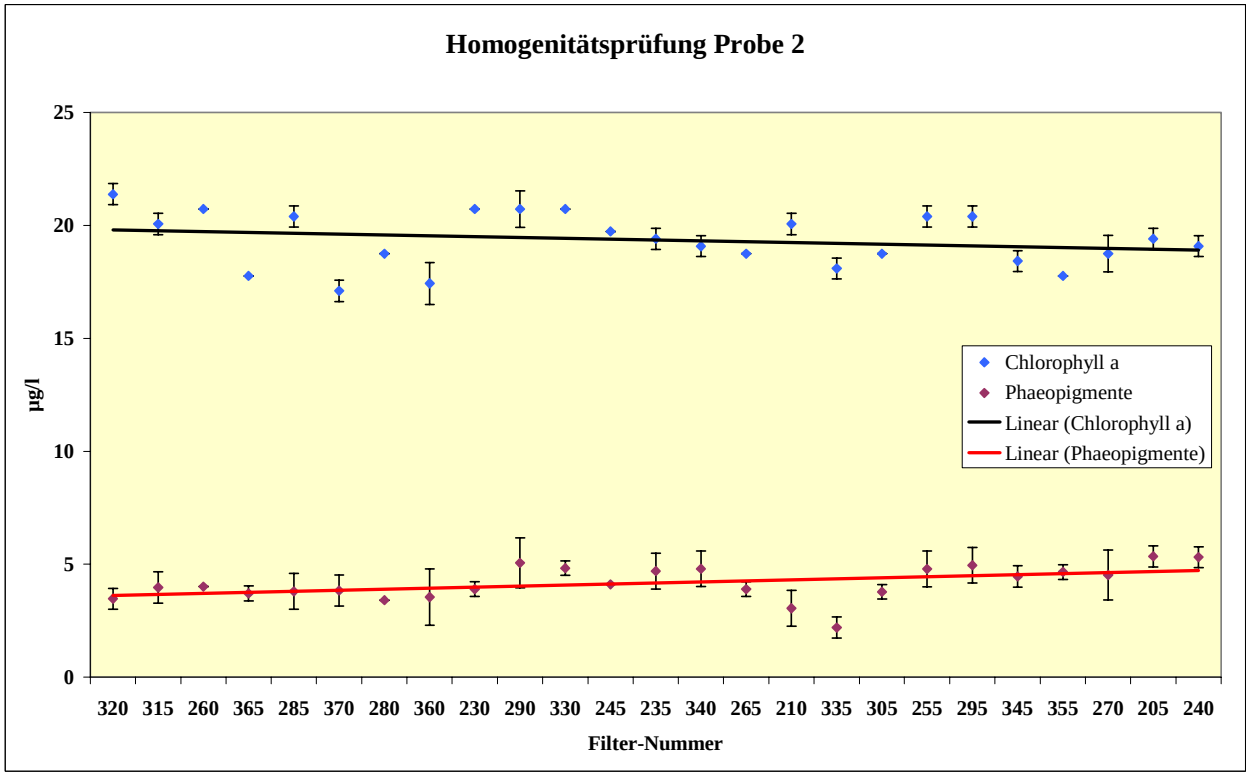

Abbildung 5: Homogenitätsprüfung Probe 2 (1- bis 2wöchige Lagerung). Die Abfolge der Filter ergibt sich aus der Reihenfolge der Messung.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Wirkung einer etwaigen Heterogenität der Ringversuchsproben auf die Z_u-Scores als vernachlässigbar einzustufen ist. Wenn ein Labor mit seinem Ergebnis nicht im Toleranzbereich liegen sollte, kann dies nicht durch eine Probe mit abweichender Charakteristik erklärt werden. Vielmehr ist in jedem Falle davon auszugehen, dass die Hauptursache in der Messung durch das Labor selbst liegt.

Bezüglich der Phaeopigmentgehalte ist grundsätzlich nicht mit einer befriedigenden Ringversuchsauswertung zu rechnen, da sehr hohe Streuungen zu erwarten sind. Es ist nicht auszuschließen, dass die beobachtete große Variabilität durch das Messverfahren verursacht wird. Hinsichtlich Chlorophyll *a* ist eine viel geringere Variabilität festzustellen. Die in der Planung des Ringversuches erwartete relative Vergleichsstandardabweichung liegt für Chlorophyll *a* bei 20 %.

2.3 Stabilitätsprüfung

Im Rahmen der Stabilitätsuntersuchungen sollte festgestellt werden, ob die Proben über einen Zeitraum von ca. 15 bis 20 Wochen stabil sind. Die Überprüfung auf etwaige Trends erfolgte mittels erweiterter linearer Modelle durch die quo data GmbH..

Um die Stabilität der filtrierten Proben während der Lagerung bis zur endgültigen Messung durch die Ringversuchsteilnehmer zu überprüfen, wurden von jeder Ringversuchsprobe zu drei verschiedenen Zeitpunkten (Messzeitpunkte 1 – 3) je vier Filter hinsichtlich ihrer Pigmentgehalte analysiert. Für die Probe 1 wurden Messungen nach 21, 54 und 137 Tagen, für die Probe 2 nach 12, 26 und 109 Tagen durchgeführt. Die dritte und letzte Messung erfolgte für beide Proben zeitgleich mit der Durchführung der Analysen durch die Ringversuchsteilnehmer. Die Ergebnisse sind Tabelle 5 und Abbildung 6 zu entnehmen. In Abbildung 6 (Mittelwerte $\pm$ SD) wird deutlich, dass sich die Pigmentgehalte im Verlauf der Lagerung bei beiden Proben nicht verändert haben. Die Konzentrationen bzw. die jeweiligen Mittelwerte liegen im Bereich der Werte, wie sie bei der Homogenitätsprüfung ermittelt wurden.

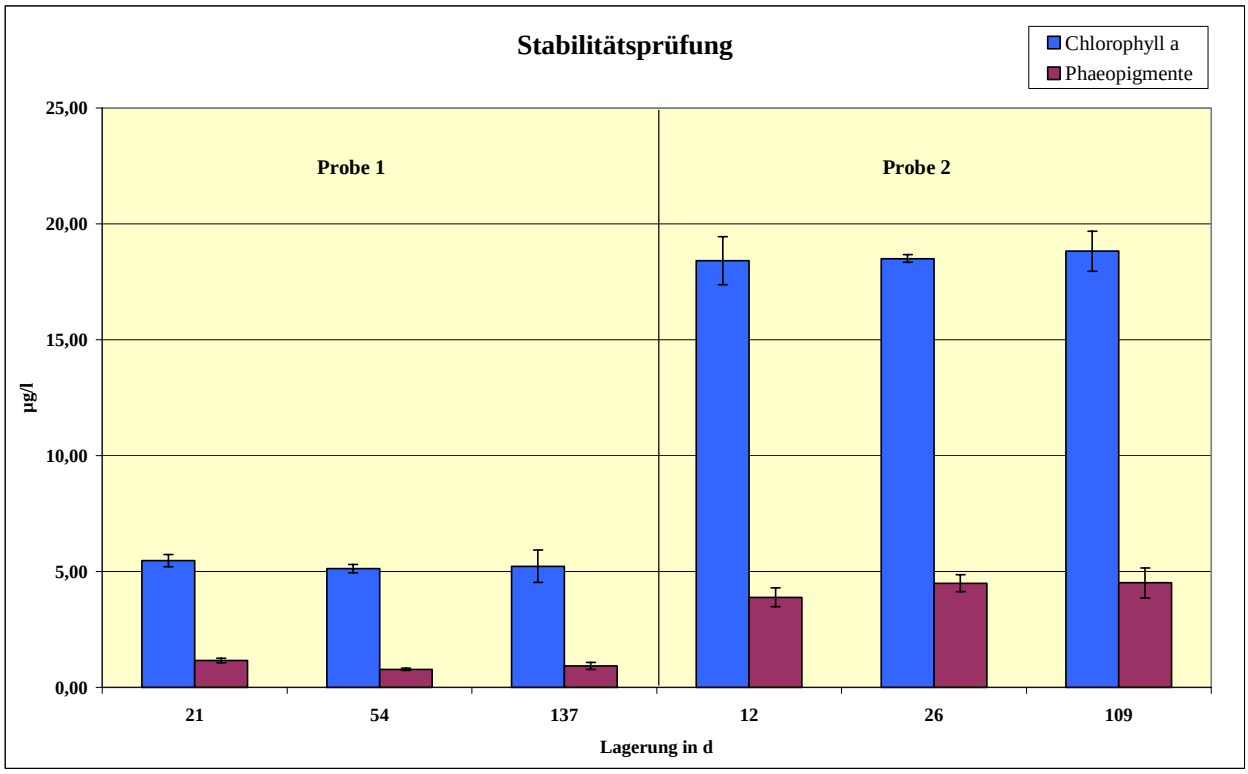

Abbildung 6: Chlorophyll *a*- und Phaeopigmentgehalte der Probe 1 nach 21, 54 und 137-tägiger und der Probe 2 nach 12, 26, und 109-tägiger Lagerung bei – 70°C (n = 4), Stabilitätsprüfung.

Tabelle 5: Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen

	Lager-zeit		Mittel-wert (µg/l)	Maximal-wert (µg/l)	Minimal-wert (µg/l)	Standard-abweichung	Variations-koeffizient (CV, %)	n
Probe 1	**21 d**	Chlorophyll a	**5,48**	5,72	4,93	0,26	4,7	4
		Phaeopigment	**1,16**	1,3	0,73	0,10	8,6	
	54 d	Chlorophyll a	**5,13**	5,72	4,93	0,18	3,5	4
		Phaeopigment	**0,78**	1,3	0,73	0,05	6,4	
	137 d	Chlorophyll a	**5,23**	6,12	4,44	0,70	13,4	4
		Phaeopigment	**0,93**	1,12	0,79	0,15	16,1	
Probe 2	**12 d**	Chlorophyll a	**18,42**	19,73	17,43	1,04	5,6	4
		Phaeopigment	**3,89**	4,83	3,44	0,41	10,5	
	26 d	Chlorophyll a	**18,50**	19,73	17,43	0,16	0,9	4
		Phaeopigment	**4,50**	4,83	3,44	0,36	8,0	
	109 d	Chlorophyll a	**18,83**	20,06	18,09	0,86	4,6	4
		Phaeopigment	**4,51**	5,48	4,13	0,65	14,4	

Eine Regressionsanalyse auf Basis der jeweiligen Mittelwerte konnte für beide Proben keine zeitlichen Effekte nachweisen, d. h. die Proben können sowohl bezüglich der Chlorophyll *a*- als auch bezüglich der Phaeopigmentgehalte als stabil angesehen werden. Der geschätzte Effekt der Lagerung liegt bei beiden Proben im Bereich von maximal 4 % des Gesamtmittelwertes.

2.4 Statistische Auswertung der Ringversuchsdaten

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit drei verschiedenen Verfahren:

- nach DIN 38402 Teil 42,
- mittels Q-Methode/Huber-Schätzer und
- mittels Statistik nach Cofino (2000)

durch Herrn Uhlig (quo data GmbH). Zur Auswertung der ersten beiden Verfahren und teilweise auch für das dritte Verfahren wurde die Software PROLAB 2002 eingesetzt.

2.4.1 Auswertung nach DIN 38402 Teil 42

Diesem Auswerteverfahren liegt für jede Probe-Merkmal-Kombination ein einfaktorielles Varianzanalysemodell mit einem zufälligen Laboratoriumseffekt zugrunde. Die Ausreißertests (Grubbs-Test, Cochran-Test) basieren auf der Annahme der Normalverteilung. Es wird dabei auf folgende Ausreißertypen geprüft:

- Laborinterne Ausreißer, d. h. ein von den übrigen Einzelwerten eines Labors stark abweichender Messwert, der die Lage des jeweiligen Labormittelwertes deutlich verschiebt (Ausreißertyp A)
- Laborausreißerwert wegen zu stark abweichendem Labormittelwert im Vergleich zu den übrigen Labormittelwerten (Ausreißertyp B)
- Laborausreißerwert wegen zu stark abweichender Standardabweichung, d. h. wegen zu starker laborinterner Streuung (Ausreißertyp C)

Das Signifikanzniveau liegt bei der DIN 38402 A42 beim Grubbs-Test bei 10 % (Ausreißertyp A und B) und beim Cochran-Test bei 1 % (Ausreißertyp C). Nach Eliminierung der Ausreißer, wird die Prüfung mit dem verkleinerten Datensatz solange wiederholt, bis keine weiteren Ausreißer mehr ermittelt werden. Dies kann bei diesem Verfahren dazu führen, dass eine

ungerechtfertigt hohe Anzahl von Laboratorien als Ausreißerlaboratorien vom Typ B eliminiert wird.

Vorläufige Ausreißerwerte werden wieder in den Datensatz einbezogen, wenn sie innerhalb des sich aus den Labormittelwerten ergebenden Intervalls liegen. Die Vergleichsstandardabweichung wird durch die gewöhnliche Standardabweichung aller Messwerte bestimmt.

Der in der DIN ausgewiesene „konventionell richtige Wert einer Probe“ wurde im Fall der geprüften Untersuchungsverfahren jeweils durch den Gesamtmittelwert für Chlorophyll *a* bzw. Phaeopigment repräsentiert.

2.4.2 Q-Methode/Huber-Schätzer

Nach Uhlig und Lischer (1998) empfiehlt sich im Rahmen von Ringversuchen für die zur externe analytische Qualitätssicherung zur Bestimmung des Mittelwertes und der Vergleichsstandardabweichung die Verwendung robuster Auswertungsmethoden, die einen hohen Bruchpunkt besitzen und sowohl unter Normalverteilung als auch unter rechtsschiefen Verteilungen eine hohe Effizienz aufweisen. Als wirksame Methode wird das auf der Q-Methode basierende Auswertungsverfahren empfohlen. Gemäss dieser Methode werden zur Berechnung der Vergleichsstandardabweichung alle Absolutdifferenzen der zu jeweils unterschiedlichen Ringversuchsteilnehmern (Labore) gehörenden Einzelwertpaare gebildet. Wenn bei allen Ringversuchsteilnehmern dieselbe Zahl von Mehrfachmessungen vorliegt, wird anschließend von allen Absolutdifferenzen das 25 %-Quantil ermittelt. Der mit einem geeigneten Justierungsfaktor multiplizierte Wert ist eine sehr effiziente Schätzung der Vergleichsstandardabweichung die zudem noch den Vorteil hat, dass der Bruchpunkt bei 50 % liegt, d. h. der prozentuale Anteil der Labore ab dem die Schätzung beliebig falsch werden kann, erreicht fast 50 %. Dies entspricht dem theoretischen Maximum. Sofern die Zahl der Mehrfachmessungen nicht bei allen Laboren gleich ist, ist eine modifizierte Berechnung erforderlich.

Liegen Mehrfachmessungen vor, kann das Q-Verfahren auch zur Schätzung der Wiederholstandardabweichung s_r verwendet werden. Grundlage der Wiederholstandardabweichung sind nicht die Differenzen zwischen den Laboren, sondern die Differenzen innerhalb der Labore.

Da der Median zur Schätzung des Mittelwertes nicht empfohlen werden kann (Huber 1981), wird alternativ der Huber-Schätzer eingesetzt, der einen Bruchpunkt von 50 % aufweist und unter Normalverteilung mit 95 % eine hohe Effizienz besitzt. Bei diesem Verfahren wird auf der Grundlage der geschätzten Wiederholstandardabweichung und der Vergleichsstandardab-

weichung zunächst eine robuste Schätzung der Labormittelwerte und dann eine robuste Schätzung des Gesamtmittelwertes vorgenommen. Diese Schätzung basiert auf einem arithmetischen Mittel, wobei stark abweichende Werte heruntergewichtet werden.

Im vorliegenden Fall, wurde der robuste Gesamtmittelwert als Sollwert zugrunde gelegt.

2.4.3 Cofino-Statistik

Parallel zu den bereits genannten Auswertemethoden erfolgte auch die Auswertung mittels der von Cofino et al. (2000) publizierten Methode, da dieses Verfahren von QUASIMEME für die Auswertung von Ringversuchsdaten empfohlen wird (2001).

Bei dieser Methode handelt es sich um ein Rechenverfahren, bei dem eine hypothetische Verteilungsfunktion aller Messergebnisse durch Maximierung der Überlappungen der laborspezifischen Dichtefunktionen erzeugt wird. Für diese hypothetische Verteilungsfunktion gibt es unterschiedliche Lösungen. Im vorliegenden Bericht wird das von Cofino et al. als IMF1 (interlaboratory measurement function 1) bezeichnete Verfahren verwendet. Diesem liegt eine gewichtete Summe laborspezifischer Messwertverteilungen zugrunde, wobei Labore mit stark abweichenden Werten heruntergewichtet werden. Aus der ermittelten Verteilungsfunktion IMF1 wird sowohl der Sollwert, die Vergleichs- und die Wiederholstandardabweichung hergeleitet. Eine Ermittlung von Toleranzgrenzen ist im Cofino-Verfahren nicht vorgesehen. Um die Ergebnisse mit den anderen statistischen Verfahren vergleichbar zu machen, wurden jedoch aus den genannten Parametern die Toleranzgrenzen auf der Basis $|Z_U| = 2$ mittels der Software PROLAB 2002 ermittelt.

2.5 Bewertung der Laborergebnisse

Für die Bewertung wurde auf Erfahrungen bei chemischen Ringversuchen zurückgegriffen. Dort erfolgt die Qualitätsbewertung der Laboratorien auf der Grundlage normierter Abweichungen der jeweiligen Analysenergebnisse vom konventionell richtigen Wert. Die Abweichung von diesem „Sollwert“ wird dabei mittels sogenannter *Z*-Scores gemessen

$$Z\text{-Score} = (\text{Analysenwert} - \text{Sollwert})/\text{Soll-Standardabweichung}.$$

Sind die Analysenergebnisse normalverteilt, liegt die Wahrscheinlichkeit, dass der Absolutbetrag des *Z*-Scores den Wert 2 nicht überschreitet bei 0,9545, d. h. bei ca. 95 %. Deshalb wird in den meisten Fällen als Qualitätsgrenze (*g*) ein *Z*-Score von 2 festgelegt. Wird dieser Wert

überschritten, kann mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % angenommen werden, dass das Labor bei der betreffenden Analyse fehlerhaft gearbeitet hat. Da bei großen Variationskoeffizienten (> 25 %) eine Bevorzugung von zu kleinen Labormittelwerten auftritt, wurde im vorliegenden Fall ein korrigierte *Z*-Score, der sogenannte Z_u-Score verwendet. Diesem liegt ein asymmetrisches Toleranzintervall zugrunde, das dieser Tatsache Rechnung trägt. Gleichzeitig ist damit gewährleistet, dass die untere Toleranzgrenze niemals ≤ Null ist. Zur Ermittlung der Z_u-Scores werden die *Z*-Scores wie folgt modifiziert:

$$z_U = \begin{cases} \frac{g}{k_1} \cdot z & \text{falls} \quad z < 0 \\ \frac{g}{k_2} \cdot z & \text{falls} \quad z \geq 0 \end{cases}$$

wobei k_1 und k_2 durch die folgenden Gleichungen eindeutig bestimmt sind:

$$\left(k_2 + \frac{1}{\nu}\right) \exp\left\{-\frac{1}{2}k_2^2\right\} = \left(k_1 + \frac{1}{\nu}\right) \exp\left\{-\frac{1}{2}k_1^2\right\}$$

$$\left(1 - \Phi\left(-\frac{1}{\nu}\right)\right)^{-1} \left(\Phi(k_2) - \Phi(-k_1)\right) = 1 - \alpha$$

Nähere Einzelheiten hierzu in Uhlig 1998.

Da jeder Z_u-Score statistisch gesehen eine Zufallsvariable ist, ist eine Bewertung auf Basis eines einzelnen Z_u-Wertes noch nicht sehr aussagefähig. So ist zwar festzuhalten, dass eine Überschreitung der Toleranzgrenze $|Z_U| = 2$ bei durchschnittlich leistungsfähigen Laboren nur in seltenen Fällen (mit 5 % Wahrscheinlichkeit) auftreten sollte, jedoch ist sehr häufig davon auszugehen, dass selbst bei Laboren mit unzureichender Leistungsfähigkeit sehr häufig keine Überschreitung festzustellen ist. D. h. ist ein Z_u-Score betragsmäßig größer als 2, kann mit hoher statistischer Sicherheit angenommen werden, dass bei dem betreffenden Labor ein Problem aufgetreten ist. Hingegen folgt aus einem Z_u-Score kleiner als 2, noch nicht, dass das betreffende Labor generell als kompetent angesehen werden kann.

3 Ergebnisse und Diskussion

Alle Ringversuchsteilnehmer bestätigten, dass sie die Proben in unversehrtem Zustand erhalten hatten. Die Verschickung der für die Labore bestimmten tiefgefrorenen Filter in entsprechenden Transportbehältern mit Trockeneis erfolgte am 04.03.2002. Mit dem Transport zu den Ringversuchsteilnehmern war ein kommerzielles Transportunternehmen beauftragt worden, das den

Weitertransport über Nacht und die Anlieferung der Filter am 05.03.03 bis 10:00 Uhr garantieren sollte, was auch mit zwei Ausnahmen, wo es Verzögerungen von bis zu 7 h gab, gewährleistet war.

Der Bearbeitungszeitpunkt wurde den Laboren vorgegeben (Zeitraum 1 – 2 Tage), um den Einfluss unterschiedlicher Lagerungsbedingungen so gering wie möglich zu halten. Mit einer Ausnahme konnten alle Teilnehmer am 05.03.02 mit der Extraktion beginnen.

Bei der Abgabe der Ergebnisse gab es nur geringfügige Verzögerungen. Die letzten Daten lagen eine Woche nach Ablauf des Abgabetermins bei der Qualitätssicherungsstelle vor. Die Tabelle 6 gibt Auskunft darüber, wie lange die einzelnen Ringversuchsteilnehmer für die Durchführung der Untersuchungen benötigten. Der Zeitaufwand für die Analysen lag durchschnittlich bei ca. 6 h, für die Dateneingabe bei ca. 2 h. Damit betrug der Gesamtaufwand im Durchschnitt ca. 8 h.

Tabelle 6: Bearbeitungszeiten für die Analyse und die Dateneingabe

Labor	Zeitaufwand für die Analyse (h)	Zeitaufwand für die Dateneingabe (h)	Gesamtaufwand (h)
02	4,0	1,5	5,5
03	8,0	1,0	9,0
04	9,0	8,0	17,0
05	1,8	1,5	3,3
06	5,5	0,8	8,3
07	7,0	3,0	10,0
08	6,5	1,5	8,0
09	5,0	0,5	6,5
10	4,0	1,0	5,5
11	9,5	0,5	10,0
12	5,0	1,0	6,0
MW	5,9	1,8	8,1

Bei einem Labor (08) differierten in zwei Fällen die schriftlich und elektronisch eingereichten Daten. Auf Nachfrage wurden die schriftlich eingereichten Werte als korrekt eingestuft und den statistischen Auswertungen zu Grunde gelegt.

Tabelle 7 gibt eine Übersicht zu den von den Ringversuchsteilnehmern eingesetzten laborinternen Routinemethoden. Details zu den im Einzelnen verwendeten laborinternen Verfahren sind dem Anhang (Tabelle 28, S. 49) zu entnehmen. Die Labore 03, 04 ,06 ,08, 10 und 12 geben an, dass ihre laborinterne Methode der DIN 38412 Teil 16 entspricht. Das HELCOM-Verfahren wird nur von den Laboren 02 und 11 und nur in abgewandelter Form eingesetzt, indem das

Extraktionsmittel Ethanol durch Aceton ersetzt wird. Nur das Labor 02 setzt routinemäßig ein fluorometrisches Messverfahren ein.

Tabelle 7: Übersicht zu den laborinternen Routinemethoden

Labor	Laborinterne Routinemethode	Meßprinzip
02	HELCOM, aber mit 90 % Aceton	fluorometrisch
03	DIN 38412 Teil 16	spektrophotometrisch
04	DIN 38412 Teil 16	spektrophotometrisch
05	nach Jeffrey & Humphrey, Lorenzen; 90 % Aceton	spektrophotometrisch, 3-Punkt-Verfahren
06	DIN 38412 Teil 16	spektrophotometrisch
07	nach Stickland u. Parsons; Lorenzen	spektrophotometrisch, 3-Punkt-Verfahren
08	DIN 38412 Teil 16	spektrophotometrisch
09	nach Jeffrey	spektrophotometrisch, 3-Punkt-Verfahren
10	DIN 38412 Teil 16	spektrophotometrisch
11	HELCOM, aber mit 90 % Aceton	spektrophotometrisch, 3-Punkt-Verfahren
12	DIN 38412 Teil 16	spektrophotometrisch

Bei Anwendung der DIN 38412 Teil 16 wichen zwei Laboratorien von den Vorgaben ab. Labor 08 setzte ein Extraktionsvolumen von 100 ml ein und Labor 12 verwendete Küvetten mit 1 cm Schichtdicke.

Das Labor 06 führte keine Bestimmung nach HELCOM durch, führte aber als Ersatz dafür einen zweiten Durchlauf der laborinternen Routinemethode durch (statt Kaltextraktion nach HELCOM wurde das Heißextraktionsverfahren nach DIN 38412 Teil 16 eingesetzt). Diese Daten wurden mit der Laborbezeichnung 06_02, gekennzeichnet.

Das Labor 07 wendete für die Berechnung des Chlorophyll *a*- und des Phaeopigmentgehaltes im Rahmen der laborinternen Routinemethode zwei verschiedene Berechnungsvorschriften an. Die Berechnung nach Strickland & Parsons wurde mit der Labornummer 07 und die Berechnung nach Lorenzen wurde mit der Bezeichnung 07_03 gekennzeichnet. Dadurch wurde gewährleistet, dass diese zusätzlichen Ergebnisse wie die Resultate unterschiedlicher Labore behandelt und einer statistischen Prüfung unterzogen werden konnten. Da von Labor 07 nicht angegeben

wurde, welcher Berechnungsmethode die angegebenen Phaeopigmentgehalte zuzuordnen sind, wurden diese beiden möglichen Berechnungsverfahren zugeordnet.

Trotz der Vorgabe, dass die Ergebnisse nur mit einer Nachkommastelle abzugeben sind, wurden von mehreren Laboren auch Werte mit zwei bis vier Nachkommastellen abgegeben (Labor 02, 04, 07, 08, 09, 10). Für die statistischen Berechnungen wurden diese Daten nachträglich auf eine Nachkommastelle gerundet.

Bei Konzentrationsbestimmungen werden negative Konzentrationen routinemäßig entweder auf den Wert Null gesetzt oder als unter der Nachweisgrenze eingestuft. Die Labore 03, 05, 08, 10 und 12 lieferten negative Ergebnisse ab. Es war aus den Unterlagen der Ringversuchsteilnehmer nicht ersichtlich, ob von einigen Laboren negative Konzentrationen auf Null gesetzt wurden. Labor 08 setzte im Protokollausdruck die negativen Werte ohne Erläuterung in Klammern. Kommentiert wurden negative Daten nur von Labor 04, das darauf hinwies, dass es im Routinebetrieb, wenn entsprechend der DIN 38412 Teil 16 negative Werte für den Phaeopigmentgehalt berechnet werden, nachträglich auf die Phaeopigmentkorrektur verzichtet und die Summe aus Chlorophyll *a* und Phaeopigmenten mit folgender Formel berechnet (Loth und Raschewski 1989):

Chloropyll *a* + Phaeopigmente = $12{,}2 * A_V * [V_E/(V_P * d)]$

A_V: Extinktion des Extraktes vor Ansäuerung, gemessen bei 665 nm
V_E: Volumen des Extraktes, in ml
V_P: Volumen der filtrierten Wasserprobe, in l
d: Schichtdicke der Küvette, in cm

Die von Labor 04 so ermittelten und als Summe Chlorophyll *a* und Phaeopigment bezeichneten Ergebnisse (nach Loth und Raschewski 1989: Chlorophyll *a*-„roh“-Gehalt, der alle störenden Einflüsse anderer Pigmente beinhaltet) lagen ca. 2,2 bis 10,4 % unter den nach DIN 38412 Teil 16 ermittelten Chlorophyll *a*-Gehalten. Für die statistische Bewertung wurden im Fall des Labors 04 die nach DIN 38412 Teil 16 berechneten und angegebenen Werte verwendet, da das Verfahren nach Loth und Raschewski (1989) nur fallweise auf einige Messwerte angewendet wurde.

In der vorliegenden statistischen Auswertung wurde bewusst darauf verzichtet, die negativen Werte zu eliminieren bzw. auf Null zu setzen, weil dadurch die Normalverteilungsvoraussetzung verletzt würde und damit das statistische Auswerteverfahren nach DIN 38402 Teil 42 in Frage gestellt wäre. Ein Vergleich der Messmethoden wäre somit nicht möglich. Auch bei den übrigen statistischen Auswerteverfahren kann die Nullsetzung oder Eliminierung negativer Messwerte

(„Zensierung“) in die Irre führen. Dies wird besonders deutlich, wenn man folgenden Fall betrachtet: Sind mehr als 50 % der Werte negativ, wird durch Nullsetzung der negativen Werte die resultierende Vergleichsstandardabweichung nach der verwendeten Q-Methode gleich Null. Ähnliches ist bei der Cofino-Methode zu erwarten. So ergeben sich bei allen drei statistischen Auswerteverfahren spezifische Probleme, wenn Messwerte „zensiert“ werden. Unabhängig davon verursacht die „Zensierung“ eine ungewollte Verkleinerung der Vergleichsstandard-abweichung und damit des resultierenden Toleranzbereiches.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass unabhängig vom statistischen Auswerteverfahren für die Phaeopigmentbestimmung bei beiden Proben sehr hohe relative Standardabweichungen aufgetreten sind, so dass, wie sich in den Voruntersuchungen bereits abzeichnete, diese Ergebnisse nicht als reproduzierbar angesehen werden können. Die Bewertung der Labore wird daher nur auf Basis der Z_u-Scores der Chlorophyll *a*-Ergebnisse vorgenommen. Trotzdem werden in den folgenden Abschnitten der Vollständigkeit halber auch die Ergebnisse der Phaeopigmentbestimmungen dargestellt.

In den folgenden Abschnitten sind in den grafischen Übersichtsdarstellungen der Z_u-Scores folgende Abkürzungen verwendet worden:

CHLO_DIN: Chlorophyll *a*-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16
CHLO_HEL: Chlorophyll *a*-Bestimmung nach HELCOM
CHLO_INT: Chlorophyll *a*-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode
PHAE_DIN: Phaeopigmentbestimmung nach DIN 38412 Teil 16
PHAE_INT: Phaeopigmentbestimmung mit laborinterner Routinemethode.

Bei Auswertung nach DIN 38402 Teil 42 sind in den Abbildungen und Tabellen die Ausreißer wie folgt gekennzeichnet:

A: kennzeichnet die Labore, bei denen mittels des Grubbs-Tests ein Einzelausreißer ermittelt wurde

B: kennzeichnet die Labore, bei denen der Labormittelwert signifikant von den übrigen Laboren abweicht

C: beschreibt eine signifikant überhöhte laborinterne Standardabweichung

Die Laborkenndaten und Ergebnisse der Auswertung sind für Probe 1 in Tabelle 12 bis Tabelle 16 (Anhang 6.1, S. 40 bis 42) und für Probe 2 in Tabelle 17 bis Tabelle 21 (Anhang 6.1, S. 42 bis 45) zusammengefasst. Die Z_u-Scores sind ebenfalls im Anhang 6.1 in Tabelle 22 bis Tabelle 27

enthalten (S. 46 bis 48). Die Einzewertdarstellungen sind im Anhang 6.2 (Abbildung 16 bis Abbildung 25, ab S. 49) zu finden. Eine Übersicht zu den Details der laborinternen Routinemethoden der einzelnen Ringversuchsteilnehmer enthält die Tabelle 28 (Anhang 6.1, S. 49).

3.1 Auswertung nach DIN 38402 Teil 42

Die Auswertung nach DIN 38402 Teil 42 zeigt für Chlorophyll *a* bei allen drei Analysenmethoden relative Vergleichsstandardabweichungen im Bereich von 14 – 29 %. Sehr viel größere Abweichungen zwischen und innerhalb der Labore sind für die Phaeopigmentgehalte festzustellen. Die relativen Vergleichsstandardabweichungen liegen hier zwischen 87 % und 158 % und damit in den meisten Fällen deutlich oberhalb von 100 %.

Überschreitungen der Toleranzgrenzen ± 2 wurden bei den Z_u-Scores folgender Labore festgestellt:

Probe 1: Labor 04 (Phaeopigmente, laborinterne Routinemethode)
Labor 05 (Chlorophyll *a* und Phaeopigmente, laborinterne Routinemethode)
Labor 08 (Phaeopigmente, laborinterne Routinemethode)
Labor 10 (Phaeopigmente, DIN 38412 Teil 16)

Probe 2: Labor 04 (Chlorophyll *a*, DIN 38412 Teil 16)
Labor 05 (Phaeopigmente, laborinterne Routinemethode)
Labor 08 (Phaeopigmente, DIN 38412 Teil 16 und laborinterne Routinemethode)
Labor 12 (Chlorophyll *a*, DIN 38412 Teil 16)

Bei Einbeziehung eines Korrekturwertes zur Berücksichtigung des möglichen Probenahmeeffektes (siehe Abschnitt 2.2, S. 9) auf die Chlorophyll *a*-Bestimmung der Probe 2 ist festzustellen, dass für Labor 12 keine Überschreitung der Toleranzgrenzen mehr vorliegen würde. Hier handelt es sich also um einen Grenzfall.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass eine ganze Reihe von Ausreißern vom Typ A (Einzelausreißer) und Typ C (überhöhte laborinterne Streuung) ermittelt wurden. Diese Ausreißer werden gemäß DIN 38402 Teil 42 für die Ermittlung der Ringversuchskennwerte und die Bestimmung der Toleranzgrenzen eliminiert. Zur Bestimmung der Z_u-Scores werden Ausreißer von Typ B und C wieder in die Berechnung einbezogen.

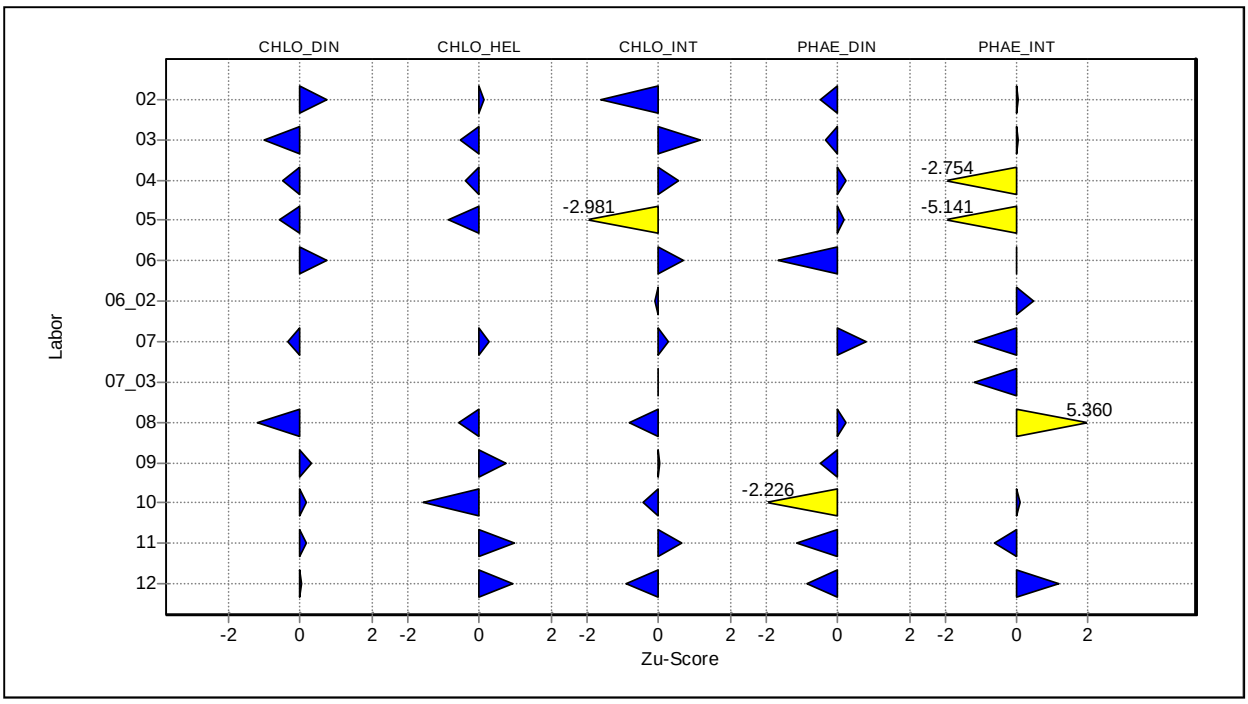

Abbildung 7: Z_u-Scores Probe 1 (DIN 38402 Teil 42)

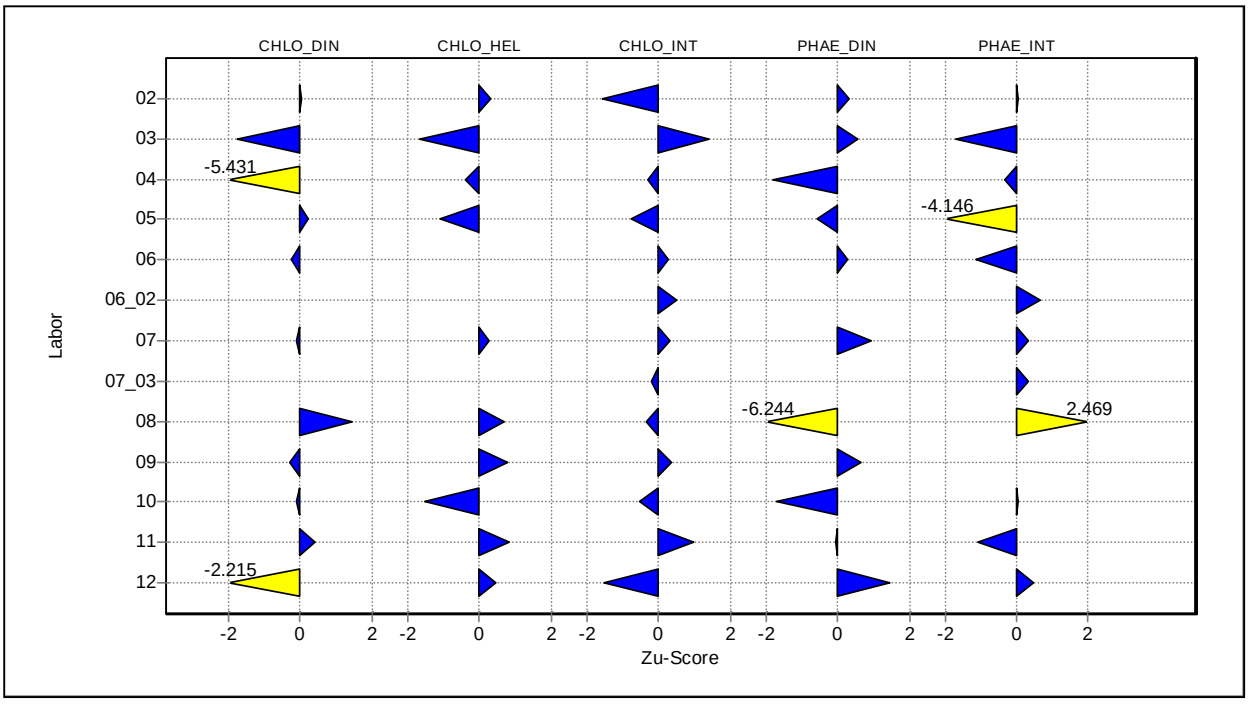

Abbildung 8: Z_u-Scores Probe 2 (DIN 38402 Teil 42)

3.2 Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer

Die Auswertung nach der Q-Methode zeigt für die Chlorophyll *a*-Bestimmung bei allen drei Analysenmethoden relative Vergleichsstandardabweichungen im Bereich von 17 - 30 %. Sehr viel größere Abweichungen zwischen den Laboren sind wiederum auch bei diesem statistischen Auswerteverfahren für die Phaeopigmentbestimmung festzustellen. Sie liegen im Bereich von 110 – 140 %. Auch innerhalb der Labore sind sehr hohe Abweichungen festzustellen. So liegen die relativen Wiederholstandardabweichungen im Bereich von 47 – 81 %.

Es wurden mit Ausnahme von Labor 12 bei den gleichen Laboren und Parametern Überschreitungen des Z_u-Scores von 2 festgestellt, wie bei der Auswertung nach DIN 38402 Teil 42. Die Werte für die Z_u-Scores sind im Vergleich zur Auswertung nach DIN 38402 Teil 42 etwas niedriger. Bei Labor 12 konnte im Unterschied zur DIN 38402 Teil 42 bei Verwendung der Q-Methode keine Überschreitung des Z_u-Scores von 2 bei Probe 2 (Chlorophyll *a*, DIN 38412 Teil 16) festgestellt werden.

Für die nach DIN 38412 Teil 16 ermittelten Daten erfolgte auf Grundlage der von den Ringversuchsteilnehmern mitgelieferten Extinktionswerte eine Nachberechnung der Chlorophyll *a*- und Phaeopigmentgehalte. Beim Vergleich der Ergebnisse fiel auf, dass schon bei der Berechnung Abweichungen zwischen den Angaben der Ringversuchsteilnehmer und den neuberechneten Daten festzustellen waren, die unterschiedlichste Ursachen hatten:

- Schreibfehler/Datenübertragungsfehler,
- Weglassen der Trübungskorrektur,
- methodische Abweichungen zu den Vorgaben,
- Rechenfehler,
- negative Konzentrationen wurden auf Null gesetzt,
- negative Extinktionen wurden auf Null gesetzt,
- unzulässige Rundungen bei Zwischenberechnungen.

Vergleicht man die nach der Neuberechnung mit der Q-Methode ermittelten relativen Vergleichsstandardabweichungen mit den ursprünglichen Werten, so zeigt sich für Chlorophyll *a* eine Verminderung (bei Probe 2 um fast 10 %) und für die Phaeopigmentgehalte eine Erhöhung (bei Probe 1 um fast 54 %). Damit würde es zu Verschiebungen in der Laborbewertung auf Grundlage der Z_u-Scores kommen. So würde beispielsweise bei Chlorophyll *a* bei Probe 2 für das Labor 04 keine Überschreitung mehr festzustellen sein, dafür aber bei Labor 03 und Labor 08, die auffällig niedrigere bzw. höhere Chlorophyll *a*-Gehalte in der Probe 2 ermittelt haben und vorher aufgrund der höheren Gesamtstreuung nicht auffielen. Dies zeigt, dass eine

einheitliche Vorgehensweise bei den Berechnungsschritten zur Ermittlung der Konzentrationswerte einen ganz wesentlicher Bestandteil der analytischen Qualitätssicherung darstellt.

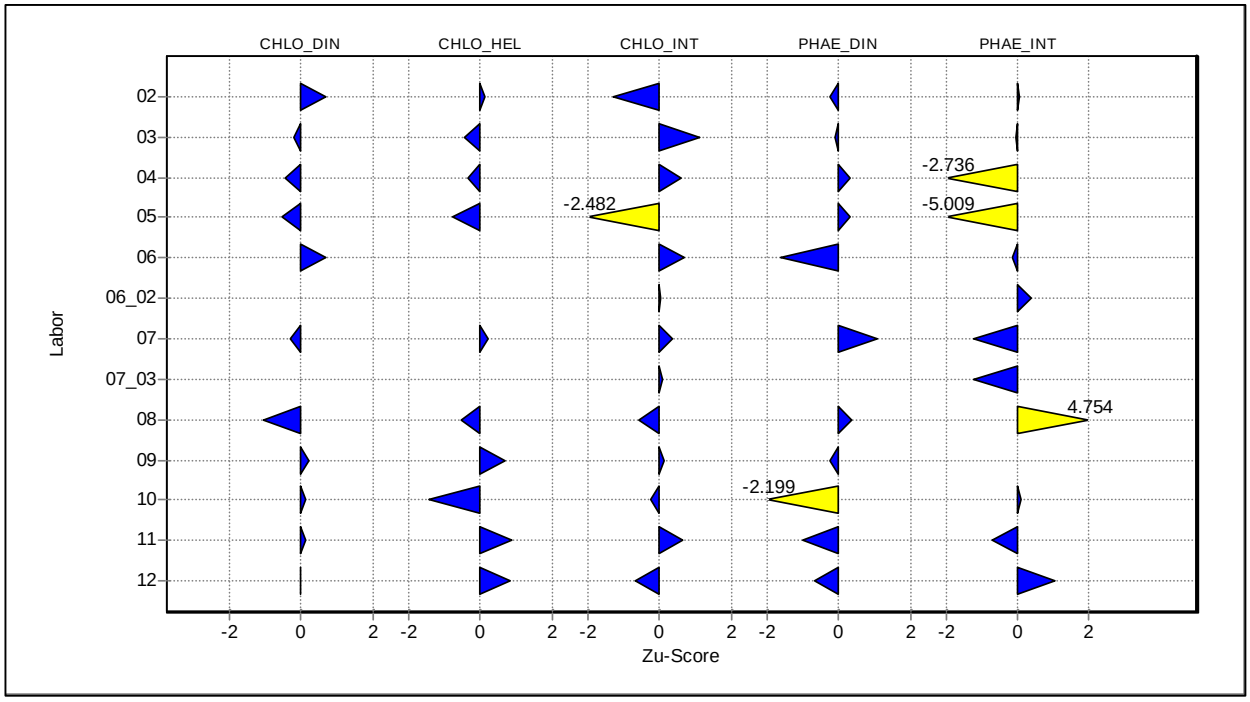

Abbildung 9: Z_u-Scores Probe 1 (Q-Methode, Huber-Schätzer)

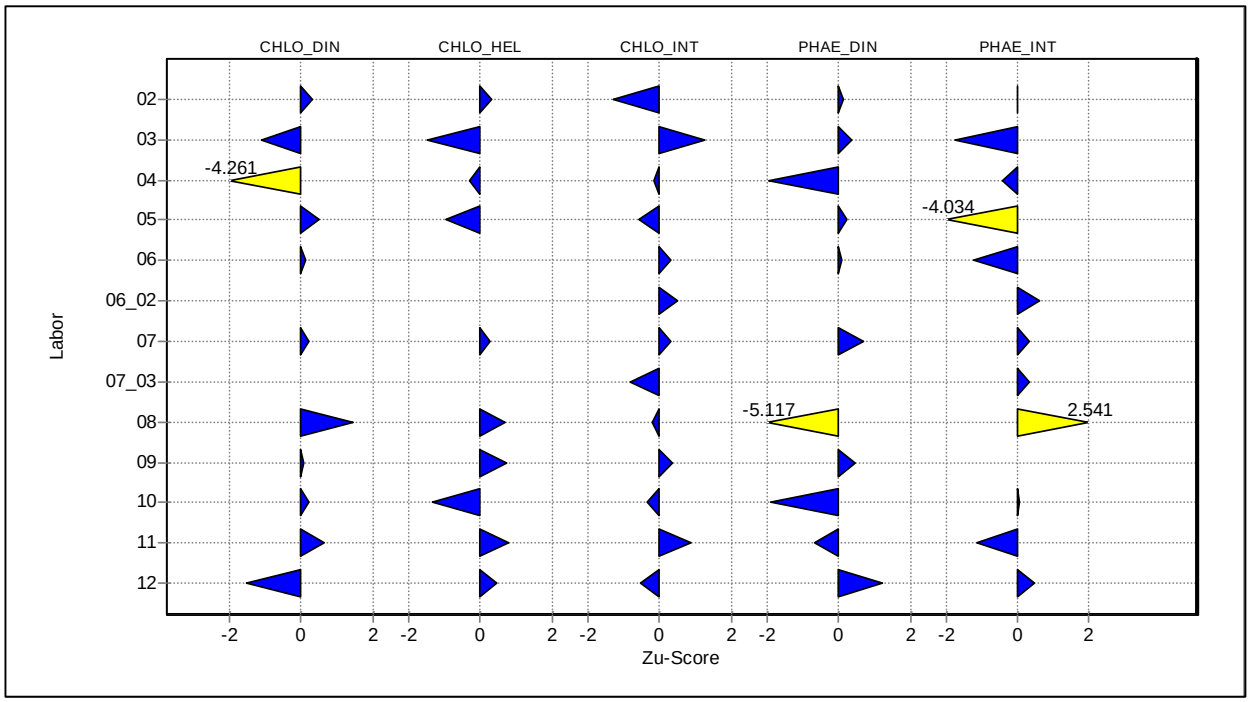

Abbildung 10: Z_u-Scores Probe 2 (Q-Methode, Huber-Schätzer)

Zusätzlich wurde für die nach DIN 38412 Teil 16 gemessenen Extinktionen der Chlorophyll *a*-(„roh“)-Gehalt nach Loth et al. entsprechend der auf S. 20 angegebenen Formel berechnet. Vorteil ist, dass der Ansäuerungsschritt entfällt und sich der Messaufwand damit erheblich verringert. Der relative Vergleichsvariationskoeffizient verringert sich deutlich auf ca. 13 % (Probe 1) bzw. 9 % (Probe 2), d. h. die so berechneten Ergebnisse sind wesentlich besser vergleichbar. Außerdem können diese Werte direkt mit den Ergebnissen der HELCOM-Methode verglichen werden, da hier bei spektrophotometrischer Messung die Phaeopigmentkorrektur von vornherein ausgeschlossen wird. Aus den genannten Gründen sollte eine Überprüfung und Überarbeitung der bestehenden DIN 38412 Teil 16 und der ISO 10260 erfolgen. Zur genaueren Charakterisierung der Pigmentzusammensetzung sollte die HPLC herangezogen werden.

Tabelle 8: Vergleich Labordaten/Neuberechnung sowie Berechnung Chlorophyll a-(„roh“)-Gehalt nach Loth et al., Probe 1 nach DIN 38412 Teil 16

Probe 1, Q-Methode/Huber-Schätzer, |Zu|<2,000										
Labor	**Chlorophyll *a***				**Phaeopigmente**				**Chlorophyll *a*-(„roh“)-Gehalt**	
	Urdaten µg/l	**Z_u-Score**	**neube-rechnet µg/l**	**Z_u-Score neu**	**Urdaten µg/l**	**Z_u-Score**	**neube-rechnet µg/l**	**Z_u-Score neu**	**µg/l nach Loth et al.**	**Z_u-Score**
02	5,8	0,68	5,8	0,64	0,9	-0,27	0,9	0,09	6,3	1,18
03	4,6	-0,21	4,6	-0,36	0,9	-0,08	0,1	-1,94	4,7	-1,04
04	4,3	-0,47	4,3	-0,61	1,6	0,34	1,6	0,48	5,3	-0,14
05	4,2	-0,56	4,9	-0,01	1,6	0,32	-0,1	-2,54	4,9	-0,67
06	5,8	0,68	5,8	0,64	0,3	-1,59	0,1	-2,03	5,8	0,56
07	4,5	-0,33	4,5	-0,46	2,9	1,07	2,9	1,20	6,2	1,02
08	3,7	-1,05	3,9	-1,08	1,6	0,35	0,9	0,13	4,4	-1,45
09	5,1	0,22	5,1	0,15	0,9	-0,27	0,9	0,09	5,6	0,30
10	5,0	0,13	4,9	-0,01	0,1	-2,2	0,1	-2,03	5,0	-0,55
11	5,0	0,13	5,0	0,05	0,6	-0,99	0,6	-0,49	5,3	-0,07
12	4,8	-0,02	5,2	0,19	0,7	-0,69	0,6	-0,49	5,5	0,17
Gesamtmittelwert	**4,8**		**4,9**		**1,0**		**0,7**		**5,4**	
relative Vergleichs-standard-abweichung	**24,48**		**22,47**		**138,77**		**192,37**		**13,25**	
relative Wiederhol-standard-abweichung	**13,10**		**12,79**		**74,07**		**101,41**		**7,84**	
untere Toleranz-grenze	**2,7**		**2,9**		**0,1**		**0,1**		**4,0**	
obere Toleranz-grenze	**7,6**		**7,5**		**4,6**		**4,4**		**6,9**	

Tabelle 9: Vergleich Labordaten/Neuberechnung sowie Berechnung Chlorophyll a-(„roh“)-Gehalt nach Loth et al., Probe 2 nach DIN 38412 Teil 16

Probe 2, Q-Methode/Huber-Schätzer, |Zu|<2,000										
Labor	**Chlorophyll *a***				**Phaeopigmente**				**Chlorophyll *a*-(„roh“)-Gehalt**	
	Urdaten µg/l	**Z_u-Score**	**neube-rechnet µg/l**	**Z_u-Score neu**	**Urdaten µg/l**	**Z_u-Score**	**neube-rechnet µg/l**	**Z_u-Score neu**	**µg/l nach Loth et al.**	**Z_u-Score**
02	19,7	0,33	19,7	0,19	4,4	0,14	4,4	0,16	22,3	0,46
03	13,9	-1,12	13,8	-2,20	5,6	0,36	5,6	0,35	17,1	-2,21
04	1,8	-4,26	20,2	0,37	0,6	-1,92	1,8	-1,09	21,3	-0,04
05	20,5	0,49	20,7	0,54	4,9	0,23	0,6	-1,89	21,0	-0,16
06	18,8	0,14	18,8	-0,16	4,0	0,07	4,2	0,14	21,4	0,02
07	19,1	0,21	19,1	-0,02	7,4	0,7	7,4	0,63	23,5	1,00
08	25,2	1,46	25,2	2,16	-4,4	-5,12	-4,4	-5,36	22,6	0,60
09	18,6	0,09	18,6	-0,25	6,1	0,45	6,1	0,42	22,1	0,38
10	19,3	0,23	18,8	-0,17	0,7	-1,88	1,2	-1,51	19,4	-1,00
11	21,2	0,64	21,2	0,72	2,6	-0,67	2,6	-0,55	22,7	0,65
12	12,3	-1,51	21,0	0,64	10,2	1,21	3,3	-0,01	22,9	0,72
Gesamtmittelwert	**18,1**		**19,2**		**3,6**		**3,3**		**21,3**	
Vergleichsvariationskoeffizient	**23,26**		**13,51**		**110,96**		**139,38**		**9,45**	
Wiederholvariationskoeffizient	**8,13**		**9,06**		**58,50**		**66,13**		**6,05**	
untere Toleranz-grenze	**10,5**		**14,3**		**0,5**		**0,5**		**17,5**	
obere Toleranz-grenze	**27,8**		**24,8**		**14,5**		**16,1**		**25,6**	

3.3 Auswertung nach Cofino

Die Auswertung nach Cofino zeigt für die Chlorophyll *a*-Bestimmung bei Probe 1 für die HELCOM- und die DIN-Methode relative Vergleichstandardabweichungen im Bereich von 22 – 25 %, während mit den laborinternen Routinemethoden ein Wert von nur 12 % festgestellt wird.

Bei Probe 2 zeigt sich jedoch ein auffällig anderes Bild. Hier ergeben sich für Chlorophyll *a* bei allen drei Methoden relative Vergleichstandardabweichungen im Bereich von 14 – 17 %. Diese im Vergleich zu den anderen statistischen Auswerteverfahren deutlich niedrigeren Werte erklären sich daraus, dass bei der Cofino-Methode die Streuung innerhalb der Labore einen erheblichen Einfluss auf die Vergleichsstandardabweichung haben kann, wenn – wie im Falle von Probe 2 – die Streuung innerhalb der Labore wesentlich kleiner ist als zwischen den Laboren.

Für die Phaeopigmentbestimmung sind wiederum sehr hohe relative Vergleichsstandardabweichungen im Bereich von. ca. 90 – 160 % festzustellen.

Zusätzlich zu den gleichen Laboren und Parametern bei denen nach der DIN 38402 Teil 42 Überschreitungen des Z_u-Scores von 2 festgestellt wurden, wurden bei Probe 2 weitere Überschreitungen des Z_u-Scores von 2 festgestellt:

Labor 03 (Chlorophyll *a*, DIN 38412 Teil 16 und HELCOM)

Labor 04 (Phaeopigmente, DIN 38412 Teil 16)

Labor 05 (Chlorophyll *a*, HELCOM)

Labor 08 (Chlorophyll *a*, DIN 38412 Teil 16)

Labor 10 (Chlorophyll *a*, HELCOM)

Bei Berücksichtigung des Probenahmeeffektes auf die Ergebnisse der Chlorophyll *a*-Bestimmung für Probe 2 (siehe Abschnitt 2.2, S. 9) wurde festgestellt, dass auch bei Einbeziehung eines Korrekturwertes für die Labore 03, 05, 08 und 10 keine günstigere Bewertung erfolgen würde. Bei den übrigen Laboren ist eine sehr viel geringere Streuung als bei den genannten Laboren festzustellen, d. h. bei den Methoden nach DIN und HELCOM liegen jeweils eine ganze Reihe von Laboren sehr dicht beieinander, während eine weitere Gruppe deutlichere Abweichungen zeigt. Die Cofino-Methode identifiziert bei Probe 2 offenbar eine sehr homogene Subpopulation (02, 06, 06_02, 07, 07_03, 09, 11), von der die übrigen Labore mehr oder weniger stark abweichen. Ob es sich bei letzteren tatsächlich um statistisch signifikant abweichende Labore handelt, ist jedoch nicht abgesichert.

Da die Cofino-Statistik derzeit nur als deskriptives Verfahren eingesetzt werden kann, kann bei einem Z_u-Score, der betragsmäßig größer als 2 ist, noch nicht mit hoher statistischer Sicherheit angenommen werden, dass bei dem betreffenden Labor ein Problem aufgetreten ist. Dabei ist festzuhalten, dass die Toleranzgrenzen implizit aus der Wiederholstandardabweichung hergeleitet werden. Insbesondere ist davon auszugehen, dass der Anteil der Labore außerhalb der Toleranzgrenzen durch den Quotienten aus Vergleichsstandardabweichung und Wiederholstandardabweichung bestimmt ist. Wenn dieser Quotient sehr groß wird, wird auch der Anteil der nicht erfolgreichen Labore sehr groß. Obgleich dieses Problem grundsätzlich bekannt zu sein scheint, liegt bislang keine praktikable Alternative vor.

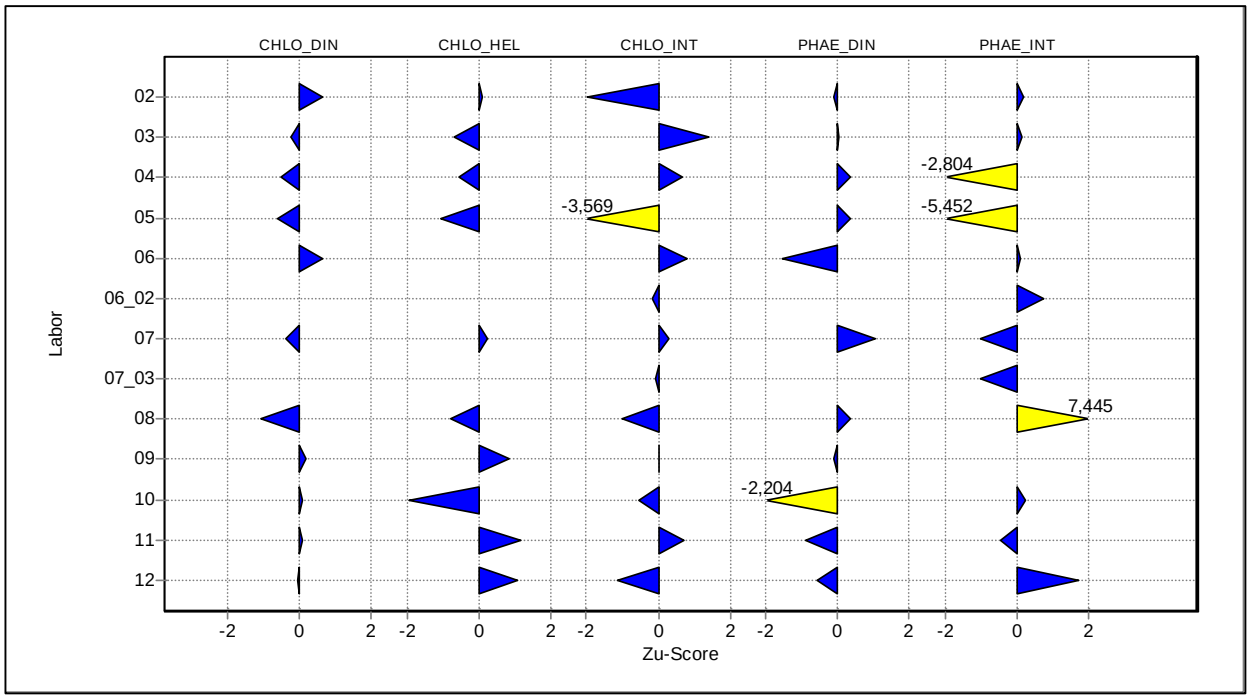

Abbildung 11: Z_u-Scores Probe 1 (nach Cofino)

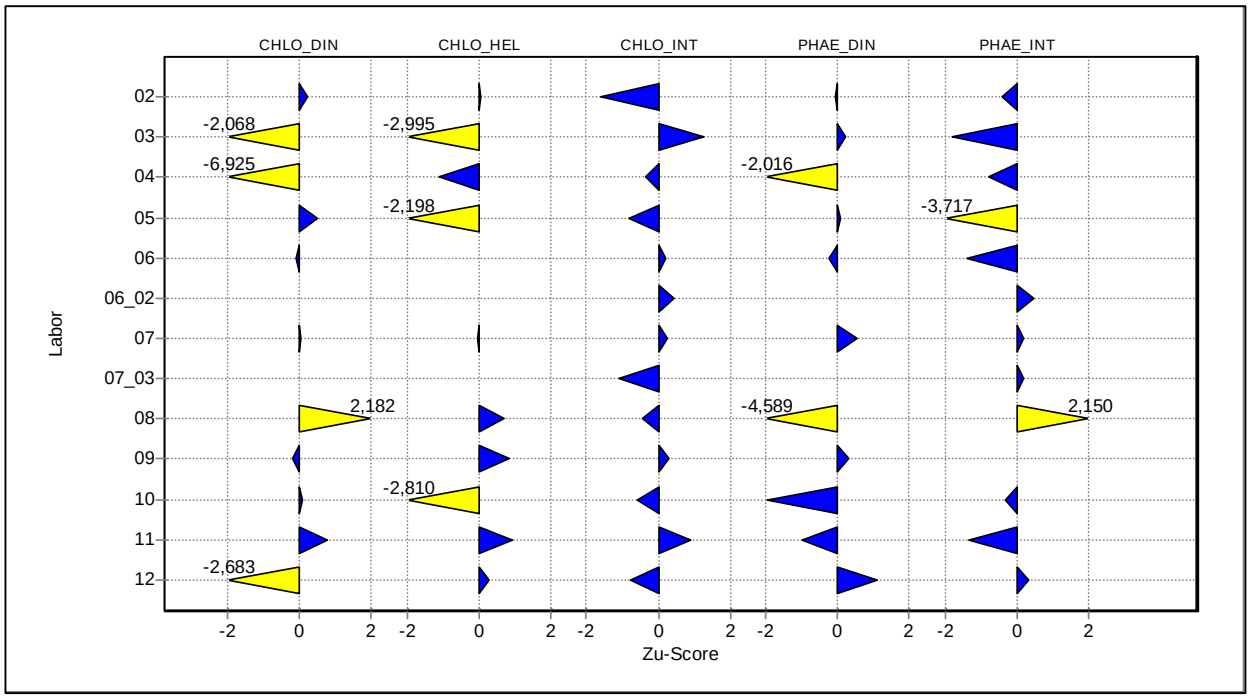

Abbildung 12: Z_u-Scores Probe 2 (nach Cofino)

3.4 Vergleichende Bewertung der verschiedenen Chlorophyll *a*-Bestimmungsmethoden

Vergleicht man die Ergebnisse der drei Analysenmethoden wird deutlich, dass die relative Vergleichsstandardabweichung der Chlorophyll *a*-Bestimmung unabhängig vom statistischen Auswerteverfahren fast immer unterhalb 30 % liegt (DIN-Methode: ca. 24 %, HELCOM-Methode: ca. 30 %, laborinterne Routinemethode: ca. 17 – 20 %). Die HELCOM-Methode weist damit gegenüber den beiden anderen Methoden unabhängig vom verwendeten statistischen Auswerteverfahren eine etwas höhere Streuung auf. Das ist möglicherweise auf mangelnde Erfahrungen mit dieser Methode zurückzuführen, denn nur zwei Labore hatten angegeben, dass sie die HELCOM-Methode in abgewandelter Form als laborinterne Routinemethode einsetzen. Auffällig ist weiterhin, dass die Anwendung der laborinternen Methoden deutlich bessere Resultate als die DIN-Methode liefert. Eine Ursache könnte darin bestehen, dass die Labore mit ihrer eigenen Methode eine längere Erfahrung haben und daher routinierter umgehen. Nur 6 der 11 Labore hatten angegeben, dass sie die DIN-Methode als laborinternes Verfahren einsetzen, diese schneiden jedoch nicht unbedingt besser ab, als die anderen Labore. Ob die beobachteten Unterschiede zwischen den drei Methoden wirklich verfahrensbedingt sind, lässt sich nur mit Hilfe einer Methodenvalidierung ermitteln. Das würde aber voraussetzen, dass alle Laboratorien mit den einzelnen Untersuchungsverfahren gut vertraut sind.

Im Vergleich zur Chlorophyll *a*-Bestimmung erweist sich die Bestimmung der Phaeopigmente als äußerst fehlerbehaftet. Mit einer relativen Vergleichsstandardabweichung von deutlich mehr als 100 % bei allen 3 Analysenverfahren kann keine der drei betrachteten Methoden als praktikables Verfahren zur Phaeopigment-Bestimmung angesehen werden. In diesem Zusammenhang ist auf das Ergebnis der Homogenitätsuntersuchung zu verweisen, in dem sich die sehr hohe Variabilität bereits abgezeichnet hat.

Vergleicht man die relativen Vergleichsstandardabweichungen der beiden Proben, so sind diese sehr ähnlich und in erster Näherung kann davon ausgegangen werden, dass keine wesentlichen Einflüsse der Konzentration zu erwarten sind, d. h. die relativen Abweichungen zwischen den Laboren sind scheinbar unabhängig von den Mittelwerten selbst. Bezüglich der Wiederholstandardabweichung hingegen zeigt sich, das bei einer geringeren Konzentration deutlich höhere relative Fehler auftreten. Dies bedeutet, dass mit geringerer Konzentration die zufälligen Messabweichungen im Vergleich zu den systematischen Abweichungen der Labore von zunehmender Bedeutung sind.

Die Wiederholstandardabweichung liegt bei Probe 1 für Chlorophyll *a* bei allen drei Analysenmethoden und unabhängig von dem verwendeten statistischen Verfahren fast immer

oberhalb von 10 %, wobei das Ergebnis für das DIN-Verfahren nach DIN 38402 Teil 42 mit einem Wert von über 20 % besonders auffällig ist. Hingegen liegt bei Probe 2 die Wiederholstandardabweichung in den meisten Fällen unter 10 %.

Für die Phaeopigment-Bestimmung liegen die Wiederholstandardabweichungen in allen Fällen deutlich über 50 %, was wiederum bestätigt, dass die zugrundeliegende Messmethodik grundsätzlich überdacht werden müsste.

Um Rückschlüsse auf die Präzision und Richtigkeit der Ergebnisse ziehen zu können, kann man auch die Auswertung nach Youden einsetzen und sogenannte Youden-Diagramme erstellen. In diesen Diagrammen werden die ermittelten laborspezifischen Abweichungen jeweils für beide Proben als Streudiagramm grafisch dargestellt. Dies ermöglicht Rückschlüsse über systematische, probenübergreifende Effekte. Solche Effekte lassen sich als Laboreffekte deuten, d. h. als Hinweis darauf, dass die Labore systematisch unterschiedlich vorgehen. Sofern die Messfehler ausschließlich probenübergreifend wirksam sind und keine sonstigen zufälligen Abweichungen auftreten, müssten alle Labore auf einer Geraden liegen. Dies entspräche einer Korrelation von 100 %. In der Realität werden neben probenübergreifenden Messfehlern auch weitere probenspezifische Fehler auftreten, so dass die Korrelation kleiner als 100 % ist. Sofern keinerlei probenübergreifende Fehler wirksam sind, liegt die Korrelation bei 0 %, d. h. im Streudiagramm ist keinerlei systematischer Zusammenhang festzustellen.

Bei der Auswertung der Daten nach Youden waren für die Chlorophyll *a*-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 keine probenübergreifenden Effekte festzustellen. Die Korrelation der Z_u-Scores für beide Proben liegt mit 1,4 % sehr nahe bei 0 % (Abbildung 13). Hingegen ist für die HELCOM-Methode mit einem Korrelationskoeffizienten von 78,5 % eine sehr deutliche Korrelation festzustellen (Abbildung 14). Dies deutet darauf hin, dass ein großer Teil der festgestellten Abweichungen systematischen Ursprungs sind, d. h. die Labore gehen nicht nach einer einheitlichen Methode vor, sondern unterscheiden sich in ihrer Vorgehensweise sehr deutlich, was sowohl auf Probleme in der Methodenbeschreibung als auch auf mangelnde Übung der Labore zurückzuführen sein kann. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den laborinternen Methoden. Hier liegt der Korrelationskoeffizient bei 71,5 % (Abbildung 15), was wiederum auf einen hohen Anteil laborsystematischer Abweichungen hindeutet, Dies ist nicht unbedingt überraschend, da bei unterschiedlichen Methoden auch mit unterschiedlichen systematischen Fehlern zu rechnen ist. Ähnliche Verhältnisse bestehen bei der Bestimmung der Phaeopigmente.

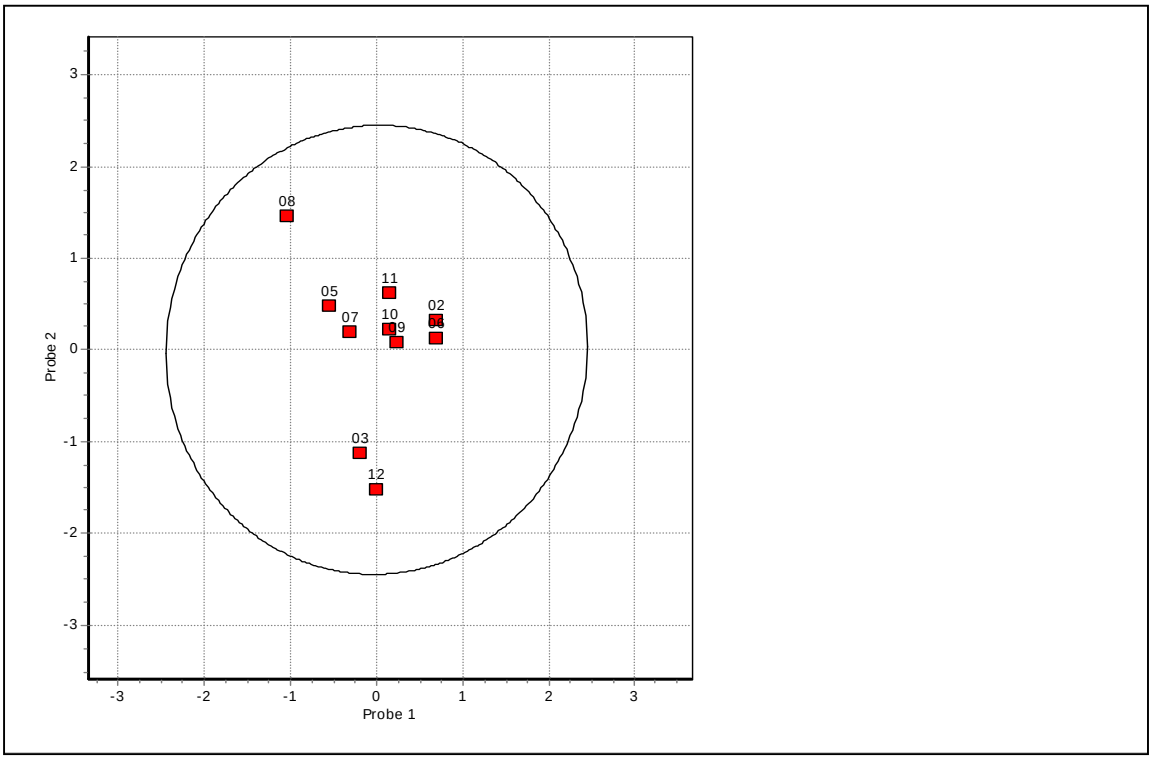

Abbildung 13: Youdenplot, Merkmal Chlorophyll a-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16, Korrelationskoeffizient 1,4 %

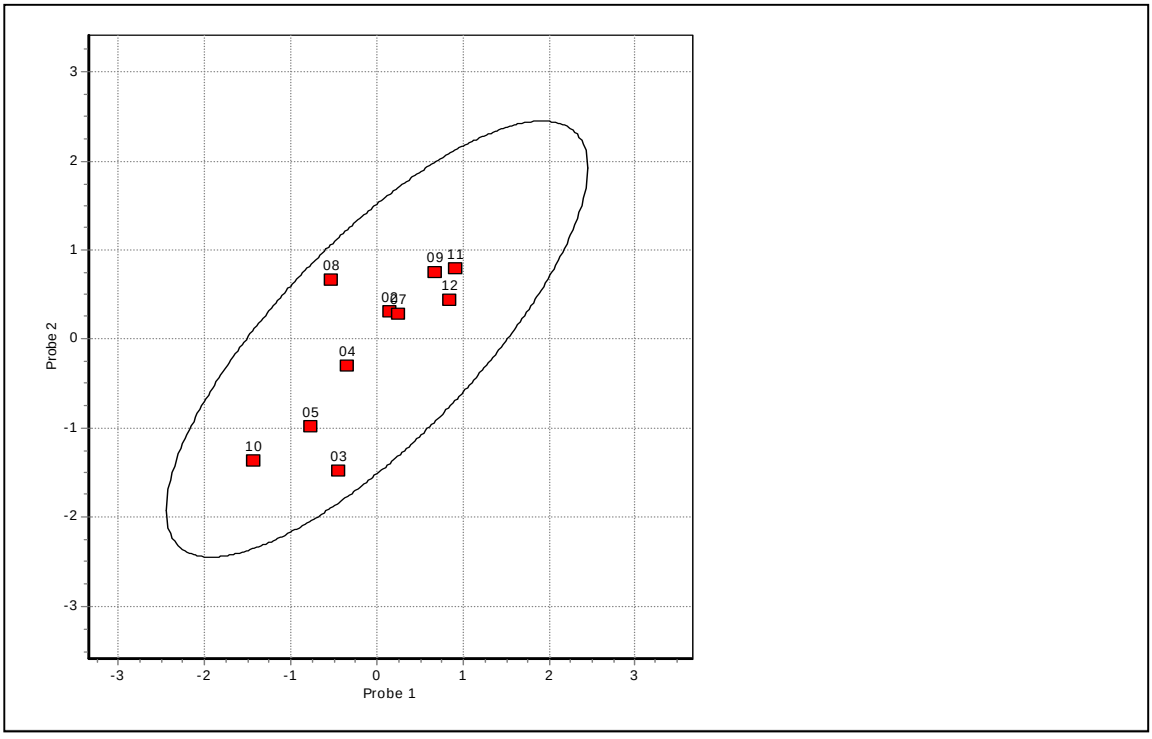

Abbildung 14: Youdenplot, Merkmal Chlorophyll a-Bestimmung nach HELCOM, Korrelationskoeffizient 78,5 %

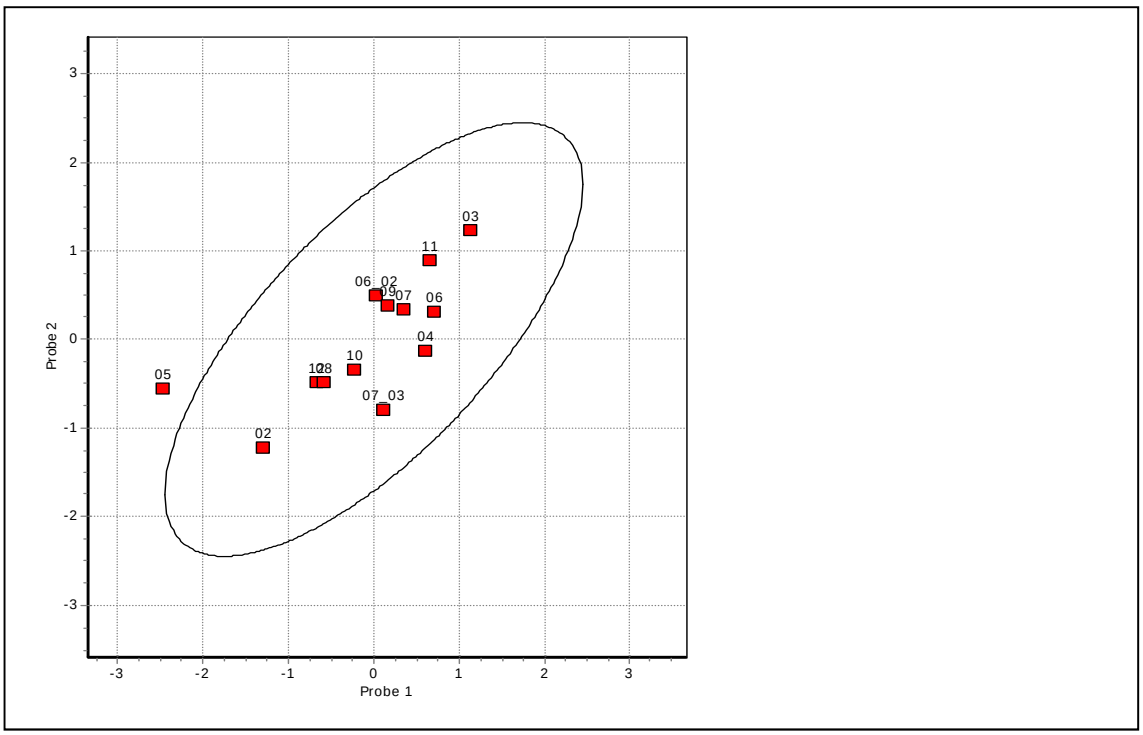

Abbildung 15: Youdenplot, Merkmal Chlorophyll a-Bestimmung mittels laborinterner Routinemethode, Korrelationskoeffizient 71,5 %

3.5 Vergleichende Betrachtung der verschiedenen statistischen Auswerteverfahren

Beim Vergleich der verschiedenen statistischen Auswertemethoden ist festzustellen, dass bei Vorliegen von Ausreißern mit der Methode DIN 38402 Teil 42 erhebliche, scheinbar zufällige, Schwankungen der Resultate auftreten können.

Bei der Cofino-Methode ist kritisch anzumerken, dass sie die Ermittlung von Toleranzgrenzen nicht vorsieht. Die Autoren der Cofino-Methode weisen darauf hin, dass der besondere Vorteil der Methodik gegenüber robusten Verfahren darin besteht, unterschiedliche Teilpopulationen identifizieren zu können und auch bei schiefen, asymmetrischen Verteilungen einsetzbar zu sein. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass mit dieser Methode Pseudopopulationen identifiziert werden. Andere Verfahren wie die Q-Methode sind ebenfalls zur Identifizierung von Teilpopulationen und zum Einsatz bei schiefen Verteilungen in der Lage. Speziell bei starken Diskrepanzen zwischen Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung führt die Cofino-Methode zu einer erheblichen Unterschätzung der Vergleichstandardabweichung. Da dies so ist, diskutieren Cofino et al. diverse Alternativen, die auf dem MAD (Median of Absolute Deviations: Median der Absolutabweichungen), einer robusten Methode, basieren. Auf eine weitergehende Untersuchung dieser Alternativen wurde verzichtet, da anzunehmen ist, dass sich

die ungünstigen Eigenschaften des MAD auch auf die darauf aufbauende Cofino-Statistik übertragen.

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Rahmen der Qualitätssicherung des BLMP wurde 2002 ein Ringversuch zur Vergleichbarkeit verschiedener Methoden zu Chlorophyll *a*-Bestimmung mit Probenmaterial aus der Ostsee durchgeführt, an dem 11 Labore teilnahmen.

Das vorliegende Datenmaterial wurde statistisch ausgewertet und lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

Die Bestimmung des Chlorophyll *a*-Gehaltes ist mit allen drei untersuchten Analysenverfahren durchführbar und weist bei Anwendung der DIN-Methode eine relative Vergleichsstandardabweichung von ca. 24 % auf. Eine Streuung von ca. 30 % ergibt sich bei Anwendung der HELCOM-Methode. Die kleinsten relativen Vergleichsstandardabweichungen konnten bei Anwendung der laborinternen Routinemethoden festgestellt werden (17 – 20 %).

Der robuste Mittelwert (Q-Methode/Huber-Schätzer) für Chlorophyll *a* der Probe 1 liegt bei der laborinternen Routinemethode mit 5,35 µg/l etwas über den Werten der DIN-Methode (4,82 µg/l) und der HELCOM-Methode (4,69 µg/l). Ähnlich verhält es sich bei der Probe 2, hier liegt der robuste Mittelwerte für Chlorophyll *a* bei der laborinterne Routinemethode bei 18,99 µg/l bzw. bei 18,13 µg/l (DIN-Methode) und 17,83 µg/l (HELCOM-Methode). Die beobachteten Unterschiede sind relativ gering, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass nach DIN 38412 Teil 16 die Ergebnisse auf 1 µg/l gerundet angegeben werden sollen.

Bei folgenden Laboren traten bei der Chlorophyll *a*-Bestimmung bei den Z_u-Scores Überschreitungen der Toleranzgrenzen ± 2 auf:

DIN 38404 Teil 42	Q-Methode/Huberschätzer	Cofino-Methode
04 (Probe 2: DIN 38412 Teil 16), **05** (Probe 1: laborinterne Routinemethode), **(12)*** (Probe 2 : DIN 38412 Teil 16) (* siehe Abschnitt 2.4.1, S. 15 und Abschnitt 3.1, S. 23):	**04** (Probe 2: DIN 38412 Teil 16), **05** (Probe 1: laborinterne Routinemethode)	**03** (Probe 2: DIN 38412 Teil 16, HELCOM), **04** (Probe 2: DIN 38412 Teil 16), **05** (Probe 1: laborinterne Routinemethode; Probe 2: HELCOM), **08** (Probe 2: DIN 38412 Teil 16), **10** (Probe 2: HELCOM) **12** (Probe 2: DIN 38412 Teil 16)

Diesen Laboratorien wird empfohlen ihre Verfahrensweise zu überprüfen.

Die sehr hohe Variabilität der Untersuchungsergebnisse bei den Phaeopigmentbestimmungen lässt den Schluss zu, dass keine der drei Messmethoden für die Bestimmung von Phaeopigmenten geeignet ist, da sowohl unter Wiederhol- als auch unter Vergleichsbedingungen die Standardabweichungen teilweise weit oberhalb von 50 % liegen. Daher empfiehlt es sich, die Vorgehensweise bei der Phaeopigmentbestimmung grundsätzlich zu überdenken. Die existierenden Standardverfahren sollten unter diesem Gesichtspunkt geprüft und neu überarbeitet werden.

Die Ergebnisse unterstreichen die Notwendigkeit der regelmäßigen Durchführung von Ringversuchen. Eine Wiederholung in 2- bis 3jährigem Rhythmus sollte angestrebt werden.

5 Literatur

Cofino, W. P.; van Stokkum, I. H. M.; Wells, D. E.; Ariese, F.; Wegener, J.-H. M.; Peerboom, R. A. L. (2000):
A new model for the inference of population characteristics from experimental data using uncertainties. Application to interlaboratory studies. Chemometrics and intelligent laboratory systems 53, 37-55.

DIN 38402 Teil 42 (1984)
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Ringversuche, Auswertung (A42). 45. Lieferung 1999.

DIN 38412 Teil 16 (1985)
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L) – Bestimmung des Chlorophyll-a-Gehaltes von Oberflächenwasser (L42). 16. Lieferung 1986.

Huber, P. J. (1981):
Robust Statistics. John Wiley

Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Programme of HELCOM
ANNEX C-4 PHYTOPLANKTON CHLOROPHYLL-*a*
http://www.helcom.fi/combine_manual/anxc4.html

Loth, P.; Raschewski, U. (1989):
Überarbeitung der Methode Chlorophyll als Diskussionsgrundlage für Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung, Band II. unveröff. Manuskript.

Powilleit, M.; Hübner, Th. (2002):
Dokumentation des Ringversuchsmaterials für den Ringversuch „Vergleichbarkeit von Chlorohyll a-Bestimmungen“ im Rahmen des Bund-Länder-Messprogramms (BLMP) Nord- und Ostsee, F&E-Vorhaben im Auftrag des Umweltbundesamtes, unveröffentlicht.

Uhlig, St. (1998):
ProLab 98, Benutzerhandbuch, Berlin.

Uhlig, St. (2001):
Entwicklung statistischer Verfahren für Ringversuche, Methodenvalidierung und Auswertung von marinen Daten, Teilabschlußbericht I.3: Entwicklung für die Auswertung biologischer Ringversuche, F&E-Vorhaben im Auftrag des Umweltbundesamtes, unveröffentlicht.

Uhlig, St. (2002):
Auswertung des Ringversuchs „Vergleichbarkeit von Chlorophyll a-Bestimmungen“ im Rahmen des Bund/Länder-Messprogramms (BLMP) Nord- und Ostsee, unveröffentlicht.

Uhlig, S. und Lischer, P. (1998):
Statistically based performance characteristics in laboratory performance studies. The Analyst 2, 167-172.

6 Anhang

6.1 Tabellen

Tabelle 10: Alphabetische Liste der Ringversuchsteilnehmer

Institution	**Anschrift**
Berliner Betrieb für Zentrale Gesundheitliche Aufgaben (BBGeS), Institut für Lebensmittel, Arzneimittel und Tierseuchen (ILAT), FB 31: Umwelt- und Gesundheitsschutz	D-10557 Berlin Invalidenstraße 60
BIOBAC GmbH	D-24784 Westerrönfeld Rolandskoppel 13
Biologische Anstalt Helgoland i. d. Stiftung Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung (AWI) Wattenmeerstation Sylt	D-25992 List/Sylt Hafenstraße 43
Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW) an der Universität Rostock	D-18119 Warnemünde Seestraße 15
Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein (LANU)	D-24220 Flintbek Hamburger Chaussee 25
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie (LUNG), Küstenlabor	D-18439 Stralsund Badenstraße 18
Landesuntersuchungsamt für Chemie, Hygiene und Veterinärmedizin, Abt. 5	D-28205 Bremen St. Jürgenstraße Haus 9
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Forschungsstelle Küste (NLÖ-FSK)	D- 26548 Norderney An der Mühle 5
Niedersächsisches Landesbetrieb für Wasserwirtschaft und Küstenschutz, Betriebsstelle Stade	D-21680 Stade Harsefelder Straße 2
Staatliche Umweltbetriebsgesellschaft, Geschäftsbereich Labore	D-01640 Neusörnewitz Prasseweg 9
Umweltbundesamt, II 4.3	D-14195 Berlin PF 330022

Tabelle 11: Ergebnisse der Pigmentanalysen mittels HPLC der Probe 1 (Ostsee) und 2 (Bodden) nach Lagerung der Filter bei – 70 °C

	Probe 1				**Probe 2**			
Lagerung in d	180				152			
Filter Nr.	173		174		381		382	
Nr. der Messung	1	2	1	2	1	2	1	2
Filtrationsvolumen (l)	1	1	1	1	0,3	0,3	0,3	0,3
Extrahiertes Volumen (ml)	4	4	4	4	4	4	4	4
Chlorophyll *c* (µg/l)	1,605	1,557	1,447	1,668	1,288	1,315	1,358	1,324
Peridinin (µg/l)	2,537	2,498	2,479	2,497				
Fucoxanthin (µg/l)	0,5	0,489	0,453	0,494	0,434	0,47	0,494	0,46
Violaxanthin (µg/l)					0,179	0,203	0,227	0,204
Diadinoxanthin (µg/l)	0,5	0,484	0,542	0,518	0,126	0,121	0,041	0,096
Alloxathin (µg/l)	0,242	0,229	0,268	0,271	0,752	0,788	0,823	0,839
Zeaxanthin (µg/l)					2,03	2,245	2,316	2,375
Lutein (µg/l)					0,882	0,739	0,854	0,794
Chlorophyll *b* (µg/l)					0,896	0,783	1,001	0,981
Chlorophyll *a* (µg/l)	2,667	2,157	2,799	3,217	9,941	11,366	10,553	10,431
***ß*-Carotin (µg/l)**			0,038	0,043	0,531	0,355	0,522	0,507

In Tabelle 12 bis Tabelle 21 sind in den Spalten „Ausreißer“ bzw. Bemerkungen folgende Abkürzungen verwendet worden:

A: kennzeichnet die Labore, bei denen mittels des Grubbs-Tests ein Einzelausreißer ermittelt wurde

B: kennzeichnet die Labore, bei denen der Labormittelwert signifikant von den übrigen Laboren abweicht

C: beschreibt eine signifikant überhöhte laborinterne Standardabweichung

E: kennzeichnet Labore, bei denen der Labormittelwert außerhalb des Toleranzintervalls liegt, welches durch die Bedingung $|Z_u| = 2$ bestimmt ist

Tabelle 12: Laborkenndaten Probe 1, Chlorophyll a nach DIN 38412 Teil 16

Labor	Probe 1, Chlorophyll a µg/l nach DIN 38412 Teil 16				SD	Anzahl der Werte	MW nach DIN	Ausreißer-typ	MW nach Q-Methode	Bemerkung	MW nach Cofino	Bemerkung
02	5,6	6,2	5,6	5,6	0,3	4	**5,6**	**A**	**5,8**		**5,8**	
03	3,9	4,1	3,6	6,8	1,3	4	**3,9**	**A**	**4,6**		**4,6**	
04	4,4	5,0	4,1	3,9	0,4	4	**4,3**		**4,3**		**4,3**	
05	3,6	5,6	1,8	5,9	1,7	4	**4,2**		**4,2**		**4,2**	
06	6,2	5,6	5,6	5,6	0,3	4	**5,6**	**A**	**5,8**		**5,8**	
07	5,2	3,8	5,2	3,7	0,7	4	**4,5**		**4,5**		**4,5**	
08	-0,6	3,0	5,9	6,5	2,8	4	**3,7**	**C**	**3,7**		**3,7**	
09	5,2	5,2	5,1	5,0	0,1	4	**5,1**		**5,1**		**5,1**	
10	5,0	5,6	4,1	5,3	0,6	4	**5,0**		**5,0**		**5,0**	
11	5,6	5,0	4,7	4,7	0,4	4	**5,0**		**5,0**		**5,0**	
12	4,4	7,4	3,0	4,4	1,6	4	**4,8**		**4,8**		**4,8**	
Gesamtzahl der Laboratorien							**11**		**11**		**11**	
Gesamtzahl der ausgewerteten Laboratorien							**10**		**11**		**11**	
Gesamtzahl der Einzel-Analysenwerte							**44**					
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte							**37**					
Gesamtmittelwert							**4,8**		**4,8**		**4,9**	
Vergleichsstandardabweichung							**1,00**		**1,18**		**1,20**	
Vergleichsvariationskoeffizient (%)							**20,92**		**24,48**		**24,74**	
Wiederholstandardabweichung							**0,98**		**0,63**		**0,95**	
Wiederholvariationskoeffizient (%)							**20,57**		**13,10**		**19,69**	
untere Toleranzgrenze							**3,0**		**2,7**		**2,7**	
obere Toleranzgrenze							**7,0**		**7,6**		**7,6**	

Tabelle 13: Laborkenndaten Probe 1, Phaeopigmentgehalt nach DIN 38412 Teil 16

Labor	Probe 1, Phaeopigmentgehalt µg/l nach DIN 38412 Teil 16				SD	Anzahl der Werte	MW nach DIN	Ausreißer-typ	MW nach Q-Methode	Bemerkung	MW nach Cofino	Bemerkung
02	0,6	0,4	1,2	1,2	0,4	4	**0,9**		**0,9**		**0,9**	
03	0,9	0,0	1,2	1,6	0,6	4	**0,9**		**0,9**		**0,9**	
04	1,4	1,4	1,9	1,6	0,2	4	**1,6**		**1,6**		**1,6**	
05	1,2	0,0	5,7	-0,7	2,5	4	**1,6**		**1,6**		**1,6**	
06	0,0	0,8	0,2	0,2	0,3	4	**0,3**		**0,3**		**0,3**	
07	2,9	4,4	1,8	2,5	0,9	4	**2,9**		**2,9**		**2,9**	
08	5,6	3,7	-1,8	-1,1	3,1	4	**1,6**		**1,6**		**1,6**	
09	0,3	1,0	1,1	1,0	0,3	4	**0,9**		**0,9**		**0,9**	
10	-0,2	0,0	0,7	-0,3	0,4	4	**0,1**	**E**	**0,1**	**E**	**0,1**	**E**
11	0,4	0,4	0,7	0,7	0,2	4	**0,6**		**0,6**		**0,6**	
12	0,8	-3,2	4,3	0,8	2,7	4	**0,7**		**0,7**		**0,7**	
Gesamtzahl der Laboratorien							**11**		**11**		**11**	
Gesamtzahl der ausgewerteten Laboratorien							**11**		**11**		**11**	
Gesamtzahl der Einzel-Analysenwerte							**44**					
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte							**44**					
Gesamtmittelwert							**1,1**		**1,0**		**0,9**	
Vergleichsstandardabweichung							**1,70**		**1,33**		**1,41**	
Vergleichsvariationskoeffizient							**158,10**		**138,77**		**156,67**	
Wiederholstandardabweichung							**1,74**		**0,71**		**0,97**	
Wiederholvariationskoeffizient							**161,46**		**74,07**		**107,78**	
untere Toleranzgrenze							**0,2**		**0,1**		**0,1**	
obere Toleranzgrenze							**5,7**		**4,6**		**4,8**	

Tabelle 14: Laborkenndaten Probe 1, Chlorophyll a nach HELCOM

Labor	Probe 1, Chlorophyll a µg/l nach HELCOM				SD	Anzahl der Werte	MW nach DIN	Ausreißertyp	MW nach Q-Methode	Bemerkung	MW nach Cofino	Bemerkung
02	4,9	5,5	4,5	4,8	0,4	4	**4,9**		**4,9**		**4,9**	
03	5,8	4,7	2,7	3,3	1,2	4	**4,1**		**4,1**		**4,1**	
04	3,7	4,3	4,1	4,9	0,4	4	**4,3**		**4,3**		**4,3**	
05	3,2	4,9	3,4	3,4	0,7	4	**3,7**		**3,7**		**3,7**	
06						0						
07	5,1	5,1	5,4	4,7	0,2	4	**5,1**		**5,1**		**5,1**	
08	2,3	3,6	4,5	5,7	1,2	4	**4,0**		**4,0**		**4,0**	
09	5,9	5,7	6,4	5,2	0,4	4	**5,8**		**5,8**		**5,8**	
10	2,7	2,8	3,1	3,0	0,2	4	**2,9**		**2,9**		**2,9**	
11	6,5	6,4	6,0	5,8	0,3	4	**6,2**		**6,2**		**6,2**	
12	6,1	6,0	5,8	6,4	0,2	4	**6,1**		**6,1**		**6,1**	
Gesamtzahl der Laboratorien							**10**		**10**		**10**	
Gesamtzahl der ausgewerteten Laboratorien							**10**		**10**		**10**	
Gesamtzahl der Einzel-Analysenwerte							**40**					
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte							**40**					
Gesamtmittelwert							**4,7**		**4,7**		**4,8**	
Vergleichsstandardabweichung							**1,27**		**1,38**		**1,07**	
Vergleichsvariationskoeffizient (%)							**26,89**		**29,54**		**22,43**	
Wiederholstandardabweichung							**0,75**		**0,54**		**0,52**	
Wiederholvariationskoeffizient (%)							**15,89**		**11,61**		**10,90**	
untere Toleranzgrenze							**2,4**		**2,2**		**2,8**	
obere Toleranzgrenze							**7,7**		**8,0**		**7,2**	

Tabelle 15: Laborkenndaten Probe 1, Chlorophyll a laborinterne Routinemethode

Labor	Probe 1, Chlorophyll a µg/l laborinterne Routinemethode				SD	Anzahl der Werte	MW nach DIN	Ausreißertyp	MW nach Q-Methode	Bemerkung	MW nach Cofino	Bemerkung
02	4,0	4,4	4,4	4,2	0,2	4	**4,3**		**4,3**		**4,3**	
03	5,2	5,9	7,4	7,4	1,0	4	**6,5**		**6,5**		**6,5**	
04	5,5	6,2	6,4	5,7	0,4	4	**6,0**		**6,0**		**6,0**	
05	2,2	2,0	5,2	3,6	1,3	4	**3,3**	**C, E**	**3,3**	**E**	**3,3**	**E**
06	5,9	6,2	5,3	6,8	0,5	4	**6,1**		**6,1**		**6,1**	
06_02	5,3	5,0	5,0	6,2	0,5	4	**5,4**		**5,4**		**5,4**	
07	6,1	5,8	5,7	5,2	0,3	4	**5,7**		**5,7**		**5,7**	
07_03	6,0	5,7	5,3	4,8	0,4	4	**5,5**		**5,5**		**5,5**	
08	4,4	5,0	4,7	5,3	0,3	4	**4,9**		**4,9**		**4,9**	
09	6,2	5,3	5,4	5,1	0,4	4	**5,5**		**5,5**		**5,5**	
10	5,3	5,3	4,7	5,3	0,3	4	**5,2**		**5,2**		**5,2**	
11	5,8	5,9	6,3	6,0	0,2	4	**6,0**		**6,0**		**6,0**	
12	4,4	4,4	5,9	4,4	0,7	4	**4,8**		**4,8**		**4,8**	
Gesamtzahl der Laboratorien							**13**		**13**		**13**	
Gesamtzahl der ausgewerteten Laboratorien							**12**		**13**		**13**	
Gesamtzahl der Einzel-Analysenwerte							**52**					
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte							**48**					
Gesamtmittelwert							**5,5**		**5,4**		**5,5**	
Vergleichsstandardabweichung							**0,79**		**0,91**		**0,66**	
Vergleichsvariationskoeffizient (%)							**14,48**		**17,03**		**12,04**	
Wiederholstandardabweichung							**0,55**		**0,55**		**0,51**	
Wiederholvariationskoeffizient (%)							**10,09**		**10,20**		**9,23**	
untere Toleranzgrenze							**4,0**		**3,7**		**4,2**	
obere Toleranzgrenze							**7,2**		**7,4**		**6,9**	

Tabelle 16: Laborkenndaten Probe 1, Phaeopigmentgehalt laborinterne Routinemethode

Labor	Probe 1, Phaeopigmentgehalt µg/l laborinterne Routinemethode				SD	Anzahl der Werte	MW nach DIN	Ausreißertyp	MW nach Q-Methode	Bemerkung	MW nach Cofino	Bemerkung
02	0,6	0,7	0,8	0,8	0,1	4	**0,7**		**0,7**		**0,7**	
03	1,6	0,8	0,4	-0,1	0,6	4	**0,7**		**0,7**		**0,7**	
04	1,0	-0,2	-0,7	-0,6	0,7	4	**-0,1**	**E**	**-0,1**	**E**	**-0,1**	**E**
05				-0,8	0,0	1	**-0,8**	**E**	**-0,8**	**E**	**-0,8**	**E**
06	0,5	1,3	0,5	0,3	0,4	4	**0,7**		**0,7**		**0,7**	
06_02	0,5	0,6	1,6	1,9	0,6	4	**1,2**		**1,2**		**1,2**	
07	0,1	0,0	0,6	0,6	0,3	4	**0,3**		**0,3**		**0,3**	
07_02	0,1	0,0	0,6	0,6	0,3	4	**0,3**		**0,3**		**0,3**	
08	7,4	5,4	6,3	6,7	0,7	4	**6,5**	**B, E**	**6,5**	**E**	**6,5**	**E**
09						0						
10	0,1	0,5	1,1	1,4	0,5	4	**0,8**		**0,8**		**0,8**	
11	0,5	0,3	0,6	0,5	0,1	4	**0,5**		**0,5**		**0,5**	
12	1,8	2,8	0,3	2,8	1,0	4	**1,9**		**1,9**		**1,9**	
Gesamtzahl der Laboratorien							**12**		**12**		**12**	
Gesamtzahl der ausgewerteten Laboratorien							**11**		**12**		**12**	
Gesamtzahl der Einzel-Analysenwerte							**45**					
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte							**41**					
Gesamtmittelwert							**0,7**		**0,7**		**0,6**	
Vergleichsstandardabweichung							**0,79**		**0,89**		**0,58**	
Vergleichsvariationskoeffizient (%)							**121,32**		**129,18**		**98,30**	
Wiederholstandardabweichung							**0,62**		**0,56**		**0,56**	
Wiederholvariationskoeffizient (%)							**94,14**		**81,72**		**94,41**	
untere Toleranzgrenze							**0,1**		**0,1**		**0,1**	
obere Toleranzgrenze							**2,8**		**3,1**		**2,2**	

Tabelle 17: Laborkenndaten Probe 2, Chlorophyll a nach DIN 38412 Teil 16

Labor	Probe 2, Chlorophyll a µg/l nach DIN 38412 Teil 16				SD	Anzahl der Werte	MW nach DIN	Ausreißertyp	MW nach Q-Methode	Bemerkung	MW nach Cofino	Bemerkung
02	20,7	18,8	20,7	18,8	1,0	4	**19,7**		**19,7**		**19,7**	
03	18,8	15,8	10,9	9,9	3,6	4	**13,9**		**13,9**		**13,9**	**E**
04	1,9	1,8	1,8	1,7	0,1	4	**1,8**	**B, E**	**1,8**	**E**	**1,8**	**E**
05	20,7	14,8	21,7	24,7	3,6	4	**20,5**		**20,5**		**20,5**	
06	19,5	17,6	19,5	18,6	0,8	4	**18,8**		**18,8**		**18,8**	
07	18,1	20,3	19,2	18,9	0,8	4	**19,1**		**19,1**		**19,1**	
08	23,7	25,7	25,7	25,7	0,9	4	**25,2**		**25,2**		**25,2**	**E**
09	18,7	17,9	19,3	18,6	0,5	4	**18,6**		**18,6**		**18,6**	
10	17,8	22,7	17,8	18,7	2,0	4	**19,3**		**19,3**		**19,3**	
11	22,7	20,7	20,7	20,7	0,9	4	**21,2**		**21,2**		**21,2**	
12	4,9	9,9	19,7	14,8	5,5	4	**12,3**	**C, E**	**12,3**		**12,3**	**E**
Gesamtzahl der Laboratorien							**11**		**11**		**11**	
Gesamtzahl der ausgewerteten Laboratorien							**9**		**11**		**11**	
Gesamtzahl der Einzel-Analysenwerte							**44**					
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte							**36**					
Gesamtmittelwert							**19,6**		**18,1**		**19,0**	
Vergleichsstandardabweichung							**3,54**		**4,22**		**2,64**	
Vergleichsvariationskoeffizient (%)							**18,07**		**23,26**		**13,91**	
Wiederholstandardabweichung							**2,25**		**1,47**		**1,83**	
Wiederholvariationskoeffizient (%)							**11,49**		**8,13**		**9,64**	
untere Toleranzgrenze							**13,0**		**10,5**		**14,0**	
obere Toleranzgrenze							**27,4**		**27,8**		**24,7**	

Tabelle 18: Laborkenndaten Probe 2, Phaeopigmentgehalt nach DIN 38412 Teil 16

Labor	Probe 2, Phaeopigmentgehalt µg/l nach DIN 38412 Teil 16				SD	Anzahl der Werte	MW nach DIN	Ausreißertyp	MW nach Q-Methode	Bemerkung	MW nach Cofino	Bemerkung
02	2,9	5,5	3,6	5,5	1,2	4	**4,4**		**4,4**		**4,4**	
03	14,5	5,0	0,2	2,6	5,4	4	**5,6**	**C**	**5,6**		**5,6**	
04	0,6	0,7	0,4	0,7	0,1	4	**0,6**		**0,6**		**0,6**	**E**
05	1,5	13,6	1,9	2,4	5,1	4	**1,9**	**A**	**4,9**		**1,9**	
06	3,8	6,4	3,1	2,7	1,4	4	**4,0**		**4,0**		**4,0**	
07	10,7	7,0	5,3	6,6	2,0	4	**7,4**		**7,4**		**7,4**	
08	-2,9	-3,5	-4,9	-6,2	1,3	4	**-4,4**	**E**	**-4,4**	**E**	**-4,4**	**E**
09	7,4	6,8	5,3	4,8	1,1	4	**6,1**		**6,1**		**6,1**	
10	2,3	-2,6	1,6	1,4	1,9	4	**0,7**		**0,7**		**0,7**	
11	1,6	4,2	2,2	2,2	1,0	4	**2,6**		**2,6**		**2,6**	
12	19,3	14,4	1,1	6,0	7,1	4	**10,2**	**C**	**10,2**		**10,2**	
Gesamtzahl der Laboratorien							**11**		**11**		**11**	
Gesamtzahl der ausgewerteten Laboratorien							**9**		**11**		**11**	
Gesamtzahl der Einzel-Analysenwerte							**44**					
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte							**35**					
Gesamtmittelwert							**2,6**		**3,6**		**4,5**	
Vergleichsstandardabweichung							**3,76**		**3,99**		**3,92**	
Vergleichsvariationskoeffizient							**145,04**		**110,96**		**87,11**	
Wiederholstandardabweichung							**1,52**		**2,11**		**2,55**	
Wiederholvariationskoeffizient							**58,69**		**58,50**		**56,67**	
untere Toleranzgrenze							**0,4**		**0,5**		**0,6**	
obere Toleranzgrenze							**12,9**		**14,5**		**15,1**	

Tabelle 19: Laborkenndaten Probe 2, Chlorophyll a nach HELCOM

Labor	Probe 2, Chlorophyll a µg/l nach HELCOM				SD	Anzahl der Werte	MW nach DIN	Ausreißertyp	MW nach Q-Methode	Bemerkung	MW nach Cofino	Bemerkung
02	21,0	20,0	19,5	19,4	0,6	4	**20,0**		**20,0**		**20,0**	
03	11,2	8,0	15,7	7,2	3,3	4	**10,5**		**10,5**		**10,5**	**E**
04	14,0	17,0	16,2	18,2	1,5	4	**16,4**		**16,4**		**16,4**	
05	11,5	16,2		11,3	2,3	3	**13,0**		**13,0**		**13,0**	**E**
06						0						
07	19,6	19,1	20,2	20,2	0,5	4	**19,8**		**19,8**		**19,8**	
08	19,7	21,3	26,1	22,5	2,4	4	**22,4**		**22,4**		**22,4**	
09	23,3	23,6	22,7	22,2	0,5	4	**23,0**		**23,0**		**23,0**	
10	11,3	10,2	11,3	11,6	0,5	4	**11,1**		**11,1**		**11,1**	**E**
11	24,1	23,3	23,2	22,6	0,5	4	**23,3**		**23,3**		**23,3**	
12	21,7	22,5	19,3	20,1	1,3	4	**20,9**		**20,9**		**20,9**	
Gesamtzahl der Laboratorien							**10**		**10**		**10**	
Gesamtzahl der ausgewerteten Laboratorien							**10**		**10**		**10**	
Gesamtzahl der Einzel-Analysenwerte							**39**					
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte							**39**					
Gesamtmittelwert							**18,2**		**17,8**		**19,8**	
Vergleichsstandardabweichung							**5,18**		**5,61**		**3,34**	
Vergleichsvariationskoeffizient (%)							**28,54**		**31,46**		**16,86**	
Wiederholstandardabweichung							**1,89**		**1,18**		**1,39**	
Wiederholvariationskoeffizient (%)							**10,43**		**6,61**		**7,02**	
untere Toleranzgrenze							**8,9**		**7,9**		**13,5**	
obere Toleranzgrenze							**30,5**		**31,4**		**27,2**	

Tabelle 20: Laborkenndaten Probe 2, Chlorophyll *a* laborinterne Routinemethode

Labor	Probe 2, Chlorophyll a µg/l laborinterne Routinemethode				SD	Anzahl der Werte	MW nach DIN	Ausreißertyp	MW nach Q-Methode	Bemerkung	MW nach Cofino	Bemerkung
02	14,9	14,8	14,8	14,4	0,2	4	**14,7**		**14,7**		**14,7**	
03	22,2	27,1	22,2	24,7	2,0	4	**24,1**		**24,1**		**24,1**	
04	27,2	19,5	13,6	13,6	5,6	4	**18,5**	**C**	**18,5**		**18,5**	
05	16,1	18,2	18,0	15,8	1,1	4	**17,0**		**17,0**		**17,0**	
06	21,5	19,5	19,5	20,5	0,8	4	**20,3**		**20,3**		**20,3**	
06_02	20,5	19,5	20,5	23,4	1,5	4	**21,0**		**21,0**		**21,0**	
07	21,4	20,9	19,4	19,6	0,8	4	**20,3**		**20,3**		**20,3**	
07_02	8,8	19,6	18,2	18,2	4,3	4	**18,7**	**A**	**16,2**		**16,2**	
08	19,7	17,8	13,8	21,7	2,9	4	**18,3**		**18,3**		**18,3**	
09	21,0	19,9	20,1	21,0	0,5	4	**20,5**		**20,5**		**20,5**	
10	15,8	17,8	19,7	17,8	1,4	4	**17,8**		**17,8**		**17,8**	
11	22,1	23,8	22,3	22,3	0,7	4	**22,6**		**22,6**		**22,6**	
12	14,8	14,8	24,7	14,8	4,3	4	**14,8**	**A**	**17,3**		**17,3**	
Gesamtzahl der Laboratorien							**13**		**13**		**13**	
Gesamtzahl der ausgewerteten Laboratorien							**12**		**13**		**13**	
Gesamtzahl der Einzel-Analysenwerte							**52**					
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte							**46**					
Gesamtmittelwert							**19,3**		**19,0**		**19,5**	
Vergleichsstandardabweichung							**3,13**		**3,65**		**3,22**	
Vergleichsvariationskoeffizient (%)							**16,26**		**19,24**		**16,49**	
Wiederholstandardabweichung							**1,55**		**1,74**		**2,09**	
Wiederholvariationskoeffizient (%)							**8,03**		**9,15**		**10,71**	
untere Toleranzgrenze							**13,4**		**12,3**		**13,5**	
obere Toleranzgrenze							**26,1**		**27,2**		**26,6**	

Tabelle 21: Laborkenndaten Probe 2, Phaeopigmentgehalt laborinterne Routinemethode

Labor	Probe 2, Phaeopigmentgehalt µg/l laborinterne Routinemethode				SD	Anzahl der Werte	MW nach DIN	Ausreißertyp	MW nach Q-Methode	Bemerkung	MW nach Cofino	Bemerkung
02	3,9	4,5	4,4	4,2	0,2	4	**4,3**		**4,3**		**4,3**	
03	3,8	-2,9	3,8	-0,4	2,9	4	**1,1**		**1,1**		**1,1**	
04	-4,8	3,3	6,8	8,4	5,1	4	**3,4**		**3,4**		**3,4**	
05	-3,1	-3,3	-3,6	-2,6	0,4	4	**-3,2**	**E**	**-3,2**	**E**	**-3,2**	**E**
06	0,5	2,4	3,8	1,4	1,2	4	**2,0**		**2,0**		**2,0**	
06_02	6,3	7,2	6,9	15,7	3,9	4	**9,0**		**9,0**		**9,0**	
07	21,8	1,6	1,3	1,5	8,8	4	**6,6**		**6,6**		**6,6**	
07_02	21,8	1,6	1,3	1,5	8,8	4	**6,6**		**6,6**		**6,6**	
08	19,1	23,1	34,0	17,8	6,4	4	**23,5**	**B, E**	**23,5**	**E**	**23,5**	**E**
09						0						
10	6,4	4,4	2,5	4,4	1,4	4	**4,4**		**4,4**		**4,4**	
11	2,4	1,6	2,1	2,4	0,3	4	**2,1**		**2,1**		**2,1**	
12	9,5	12,9	-0,4	9,5	5,0	4	**7,9**		**7,9**		**7,9**	
Gesamtzahl der Laboratorien							**12**		**12**		**12**	
Gesamtzahl der ausgewerteten Laboratorien							**11**		**12**		**12**	
Gesamtzahl der Einzel-Analysenwerte							**48**					
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte							**44**					
Gesamtmittelwert							**4,0**		**4,2**		**5,2**	
Vergleichsstandardabweichung							**5,77**					
Vergleichsvariationskoeffizient (%)							**143,57**		**130,74**		**120,66**	
Wiederholstandardabweichung							**5,31**					
Wiederholvariationskoeffizient (%)							**132,23**		**47,14**		**91,70**	
untere Toleranzgrenze							**0,6**		**0,6**		**0,7**	
obere Toleranzgrenze							**19,8**		**19,4**		**22,2**	

Tabelle 22: Z_u-Scores Probe 1, Auswertung nach DIN 38402 Teil 42

Labor	Chlorophyll *a* nach DIN 38412 Teil 16	Phaeopigment nach DIN 38412 Teil 16	Chlorophyll *a* nach HELCOM	Chlorophyll *a*, laborinterne Routine-methode	Phaeopigment, laborinterne Routine-methode
02	0,72	-0,49	0,15	-1,63	0,07
03	-1,00	-0,33	-0,51	1,18	0,02
04	-0,50	0,21	-0,40	0,57	-2,75
05	-0,61	0,20	-0,86	-2,98	-5,14
06	0,72	-1,68		0,69	-0,01
06_02				-0,11	0,46
07	-0,34	0,78	0,25	0,28	-1,16
07_03				-0,01	-1,16
08	-1,18	0,23	-0,60	-0,82	5,36
09	0,30	-0,49	0,73	0,05	
10	0,19	-2,23	-1,59	-0,42	0,11
11	0,19	-1,14	0,99	0,63	-0,63
12	0,01	-0,87	0,92	-0,92	1,18

Tabelle 23: Z_u-Scores Probe 2, Auswertung nach DIN 38402 Teil 42

Labor	Chlorophyll *a* nach DIN 38412 Teil 16	Phaeopigment nach DIN 38412 Teil 16	Chlorophyll *a* nach HELCOM	Chlorophyll *a*, laborinterne Routine-methode	Phaeopigment, laborinterne Routine-methode
02	0,03	0,34	0,30	-1,56	0,03
03	-1,75	0,58	-1,65	1,39	-1,70
04	-5,43	-1,79	-0,39	-0,27	-0,34
05	0,23	-0,59	-1,11	-0,77	-4,15
06	-0,24	0,27		0,29	-1,15
06_02				0,50	0,63
07	-0,14	0,93	0,26	0,31	0,32
07_03				-0,21	0,32
08	1,43	-6,24	0,69	-0,35	2,47
09	-0,31	0,67	0,78	0,36	
10	-0,10	-1,72	-1,52	-0,51	0,05
11	0,41	-0,04	0,83	0,98	-1,09
12	-2,22	1,48	0,45	-1,53	0,49

Tabelle 24: Z_u-Scores Probe 1, Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer

Labor	Chlorophyll *a* nach DIN 38412 Teil 16	Phaeopigment nach DIN 38412 Teil 16	Chlorophyll *a* nach HELCOM	Chlorophyll *a*, laborinterne Routine-methode	Phaeopigment, laborinterne Routine-methode
02	0,68	-0,27	0,14	-1,30	0,03
03	-0,21	-0,08	-0,46	1,12	-0,04
04	-0,47	0,34	-0,35	0,60	-2,74
05	-0,56	0,32	-0,78	-2,48	-5,01
06	0,68	-1,59		0,70	-0,12
06_02				0,02	0,38
07	-0,33	1,07	0,23	0,35	-1,22
07_03				0,10	-1,22
08	-1,05	0,35	-0,54	-0,59	4,75
09	0,22	-0,27	0,67	0,15	
10	0,13	-2,20	-1,45	-0,24	0,07
11	0,13	-0,99	0,9	0,65	-0,71
12	-0,02	-0,69	0,84	-0,68	1,02

Tabelle 25: Z_u-Scores Probe 2, Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer

Labor	Chlorophyll *a* nach DIN 38412 Teil 16	Phaeopigment nach DIN 38412 Teil 16	Chlorophyll *a* nach HELCOM	Chlorophyll *a*, laborinterne Routine-methode	Phaeopigment, laborinterne Routine-methode
02	0,33	0,14	0,31	-1,27	
03	-1,12	0,36	-1,47	1,24	-1,73
04	-4,26	-1,92	-0,30	-0,15	-0,45
05	0,49	0,23	-0,97	-0,58	-4,03
06	0,14	0,07		0,31	-1,21
06_02				0,49	0,63
07	0,21	0,7	0,29	0,33	0,30
07_03				-0,83	0,30
08	1,46	-5,12	0,67	-0,22	2,54
09	0,09	0,45	0,75	0,37	
10	0,23	-1,88	-1,36	-0,36	0,02
11	0,64	-0,67	0,80	0,89	-1,16
12	-1,51	1,21	0,45	-0,51	0,48

Tabelle 26: Z_u-Scores Probe 1, Auswertung nach Cofino

Labor	Chlorophyll *a* nach DIN 38412 Teil 16	Phaeopigment nach DIN 38412 Teil 16	Chlorophyll *a* nach HELCOM	Chlorophyll *a*, laborinterne Routine-methode	Phaeopigment, laborinterne Routine-methode
02	0,65	-0,13	0,13	-1,97	0,17
03	-0,23	0,01	-0,66	1,41	0,11
04	-0,48	0,35	-0,53	0,67	-2,80
05	-0,58	0,34	-1,07	-3,57	-5,45
06	0,65	-1,56		0,81	0,08
06_02				-0,17	0,71
07	-0,35	1,03	0,25	0,31	-1,04
07_03				-0,05	-1,04
08	-1,06	0,36	-0,76	-1,01	7,45
09	0,20	-0,13	0,84	0,03	
10	0,11	-2,20	-1,92	-0,53	0,24
11	0,11	-0,91	1,15	0,74	-0,45
12	-0,05	-0,58	1,07	-1,13	1,70

Tabelle 27: Z_u-Scores Probe 2, Auswertung nach Cofino

Labor	Chlorophyll *a* nach DIN 38412 Teil 16	Phaeopigment nach DIN 38412 Teil 16	Chlorophyll *a* nach HELCOM	Chlorophyll *a*, laborinterne Routine-methode	Phaeopigment, laborinterne Routine-methode
02	0,25	-0,08	0,04	-1,60	-0,42
03	-2,07	0,20	-3,00	1,29	-1,83
04	-6,93	-2,02	-1,12	-0,34	-0,78
05	0,52	-1,33	-2,20	-0,83	-3,72
06	-0,07	-0,26		0,21	-1,41
06_02				0,42	0,45
07	0,05	0,55	-0,01	0,23	0,16
07_03				-1,10	0,16
08	2,18	-4,59	0,70	-0,42	2,15
09	-0,16	0,29	0,85	0,28	
10	0,09	-1,98	-2,81	-0,58	-0,34
11	0,78	-1,01	0,95	0,89	-1,36
12	-2,68	1,07	0,29	-0,74	0,32

Tabelle 28: Zusammenstellung der Details der laborinternen Routinemethoden

Labor	**03**	**04**	**06**	**08**	**10**	**12**	**02**	**11**	**05**	**07**	**09**
Methode	DIN 38412 Teil 16	DIN 38412 Teil 16	DIN 38412 Teil 16	DIN 38412 Teil 16	DIN 38412 Teil 16	DIN 38412 Teil 16	HELCOM (aber mit 90 % Aceton)	HELCOM (aber mit 90 % Aceton)	nach Jeffrey u.Humphrey, Lorenzen; mit 90 % Aceton	nach Stickland u. Parsons, Lorenzen; mit 90 % Aceton	nach Jeffrey; mit 90 % Aceton
Probevolumen	500 ml	bis 1000 ml		1000 ml	1000 ml	2000 ml	200 - 500 ml	250 -1000 ml	500 - 1000 ml	250 ml	100 - 200 ml
Filter für die Algenanreicherung	Whatman Glasfaserfilter (GF/C, 47 mm)	Schleicher & Schüll Glasfaserfilter (GF6, 50 mm)	Schleicher & Schüll Glasfaserfilter (GF6, 45 mm)	Schleicher & Schüll Glasfaserfilter (GF6, 50 mm)	Satorius Cellulose-Nitrat-Membranfilter (Porengröße: 3 µm)	Whatman Glasfaserfilter (GF/C, 47 mm, Porengröße: 1,2 µm)	Whatman Glasfaserfilter (GF/F, 25 mm)	Whatman Glasfaserfilter (GF/F, 47 mm)	Schleicher & Schüll Glasfaserfilter (GF6, 47 mm)	Satorius Cellulose-Nitrat-Filter (55 mm, Porengröße: 0,45 µm)	Whatman Glasfaserfilter (GF/C, 47 mm, Porengröße: 1 µm)
Extraktionsmittel	99 % Ethanol mit MEK vergällt	96 % Ethanol reinst, unvergällt	90 % Ethanol mit MEK vergällt und 90 % Ethanol rein	90 % Ethanol, vergällt	90 % Ethanol mit MEK vergällt	90 % Ethanol mit MEK vergällt	90 % Aceton p. A.	90 % Aceton p. A.	90 % Aceton	90 % Aceton	90 % Aceton
Heißextraktion	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein	nein	nein	nein	nein
Homogenisator	Potters-Homogenisator (Fa. B. Brauer)	keine Homogenisation	IKA-Ultraturrax T25	Mörser ohne Quarzsand	Polytron PT 3000	IKA-Ultraturrax T25+18G	Ultraturrax (Multifix), rotierender Teflonstab (3000 U/min)	Mörser, ohne Quarzsand	Potters-Homogenisator (Fa. B. Brauer)	IKA-Ultraturrax T25	keine Homogenisation
Homogenisierdauer	2 min		2 - 3 min	2 min	45 - 60 sec	2 min	1 - 2 min	2 - 3 min	30 sec	20 sec.	

Labor	03	04	06	08	10	12	02	11	05	07	09
Extraktions-dauer	1 h	24 h	21 h	17 h	24 h	24 h	3 - 4 h	2 h	4 h	2 h	18 h
Temperatur während der Extraktion	20 °C (im Dunkeln)	Raumtempe-ratur (im Dunkeln)	3 h bei Raum-temperatur, dann 18 h Kühlschrank (4 °C)	Raumtempe-ratur (im Dunkeln)	23 °C, (Raumtempe ratur, im Dunkeln)	ca. 20 °C (Raumtempe ratur, im Dunkeln)	ca. 20 - 22 °C (Raum-temperatur, im Dunkeln)	Raumtempe-ratur (im Dunkeln)	Raumtempe-ratur (im Dunkeln)	ca. 5 °C (im Dunkeln)	4 °C (im Dunkeln)
Extraktklärung mittels Zentrifugation	ja	ja	nein	nein	nein	nein	ja	ja	ja	ja	ja
Zentrifugentyp	Heraeus Labofuge GL	Heraeus Minifuge RF					Hettich Universal 30 R	Hettich Universal 32	KENDRO Labofuge 4DO	Heraeus-Digifuge GL	Beckmann TJ-6
Zentrifugationszeit	15 min	20 min					10 min	20 min	13 min	10 min	15 min
Kühlung	nein	nein					10 - 15 °C	nein	nein	nein	nein
U/min	5000	5000					3500	4500	3500	4000	3000
Extraktklärung mittels Filtration	nein	nein	ja	ja	ja	ja	nein	nein	nein	nein	nein
Filter			Schleicher & Schüll (Blauband-filter 589/3, 55 mm)	Schleicher & Schüll (Blauband-filter, 45 mm)	Satorius Cellulose-Nitrat-Membran-filter (Poren-größe: 0,45 µm)	Whatman Glasfaser-filter (GF/C, 47 mm, Porengröße: 1,2 µm)					
Pumpentyp			Welabo, Typ N 010	Wasserstrahl pumpe	TOM-Jet Fa. Genser	Wasserstrahl pumpe				Vacuubrand Typ RZ 2	
Extraktions-volumen	25 ml	30 ml	50 ml	100 ml	100 ml	50 ml	10 ml	10 ml	12 ml	15 ml	10 ml

Labor	03	04	06	08	10	12	02	11	05	07	09
Messprinzip	spektrophotometrisch	spektrophotometrisch	spektrophotometrisch	spektrophotometrisch	spektrophotometrisch	spektrophotometrisch	fluorometrisch	spektrophotometrisch (3-Punkt-Verfahren)	spektrophotometrisch (3-Punkt-Verfahren)	spektrophotometrisch	spektrophotometrisch
Messgerät	Hitachi 150-20 Spektrophotometer	HITACHI U-2000 Spectrophotometer	Specord 50, Analytik Jena AG	BECKMAN DU 70	UNICAM UV/VIS 2	Varian Cary 50	Turner-Fluorometer 10-AU-005	CADAS 200 (Fa. B. Lange)	Perkin Elmer, Lambda 2	Perkin Elmer, Lambda 5 auf Lambda 16 aufgerüstet	Bio-Tek UVIKON XL
Schichtdicke der Küvetten	1 cm	5 cm	5 cm	1 cm	5 cm	1 cm	Angabe nicht möglich	2 - 5 cm	5 cm	5 cm	5 cm
Messwellenlängen (nm)	665 nm	665 nm	665 nm	665 nm	665 nm	665 nm	670 nm	665, 647, 630 nm	663, 647, 630 nm	665, 645, 630 nm	663, 645, 630 nm
Messwellenlänge Trübungskorrektur	750 nm	750 nm	750 nm	750 nm	750 nm	750 nm	keine Trübungskorrektur	750 nm	750 nm	750 nm	750 nm
Ansäuerung in Küvette?	nein, im Reagenzglas	nein, in Braunglasflasche	nein, Gesamtvolumen (50 ml Extrakt)	nein	nein, in 100 ml-Maßkolben	nein	ja	nein	nein, im Probenröhrchen	ja	keine Phaeopigment-Bestimmung
Wartezeit nach Ansäuerung	60 min	5 min	10 - 15 min	3 min	10 min	10 min	1 min	2 min	5 min	0,5 min	
Ansäuerung der Extrakte	60 µl 1 N HCl pro 5 ml Extrakt	100 µl 2 m HCl pro 30 ml Extrakt	150 µl 2 N HCl pro 50 ml Extrakt	150 µl 2 m HCl pro 50 ml Extrakt	300 µl 2 N HCl pro 100 ml Extakt	300 µl 1 mol/l HCl	100 µl 1 N HCL pro 8 ml Extrakt	60 µl 1N HCl pro 5 ml Extrakt	75 µl 1 m HCl pro 12 ml Extrakt	3 Tropfen 1,2 N HCl	
HCl-Molarität	0,012 mol/l	0,0067 mol/l	0,006 mol/l	0,003 mol/l	0,006 mol/l	0,006 mol/l	0,0125 mol/l	0,012 mol/l	0,0062 mol/l	ca. 0,004 mol/l	

6.2 Abbildungen

6.2.1 Probe 1 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

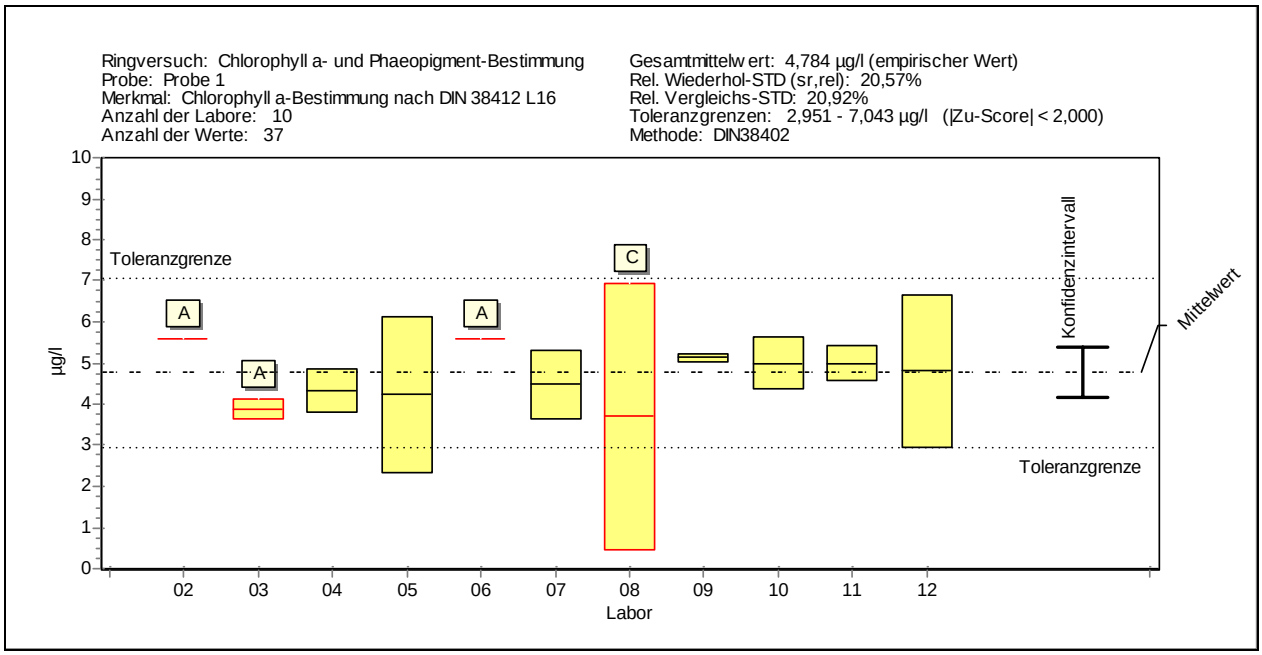

Abbildung 16: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

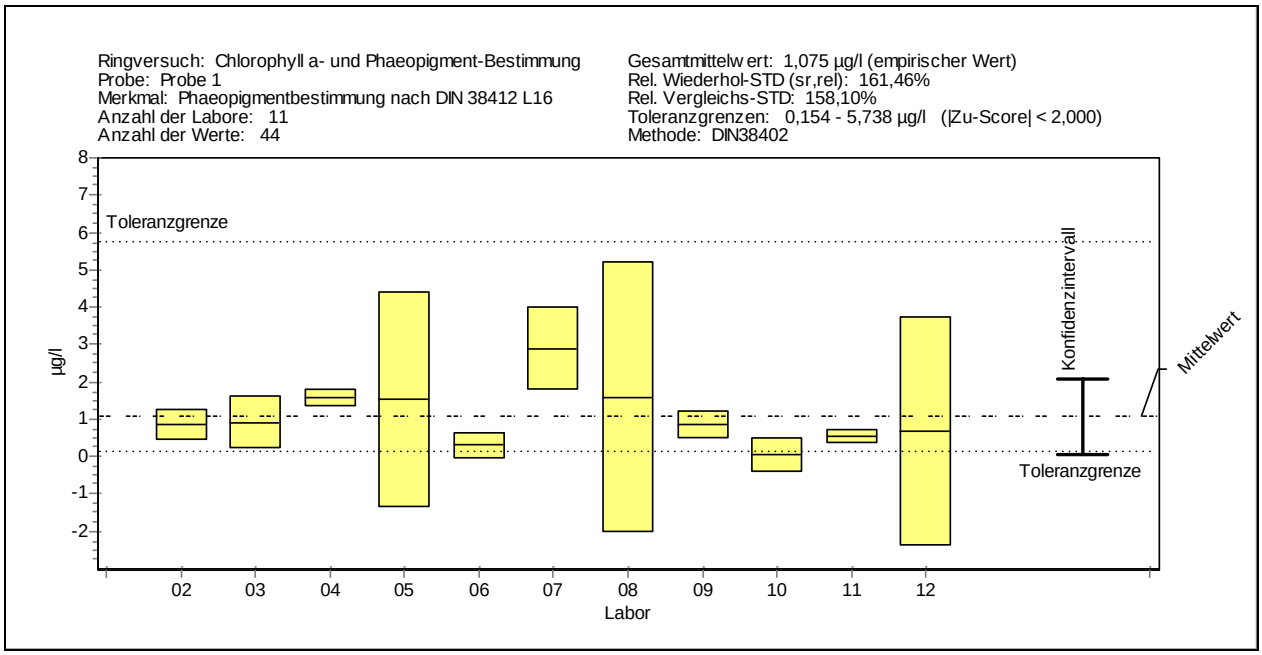

Abbildung 17: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

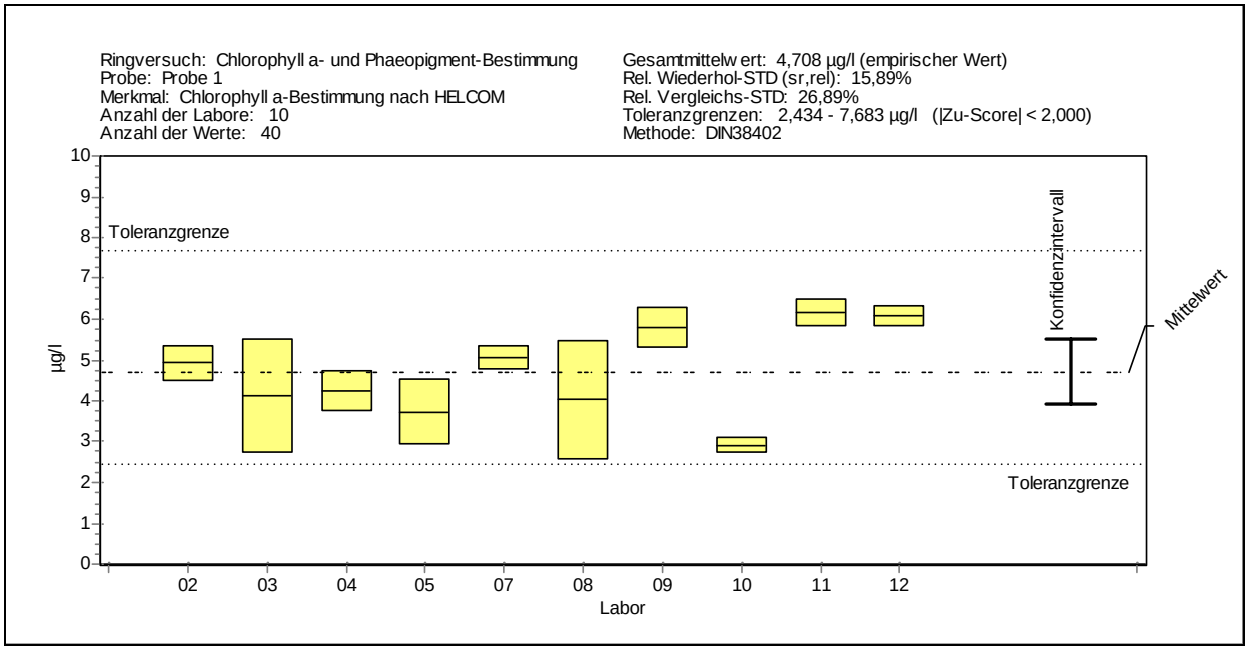

Abbildung 18: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach HELCOM (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

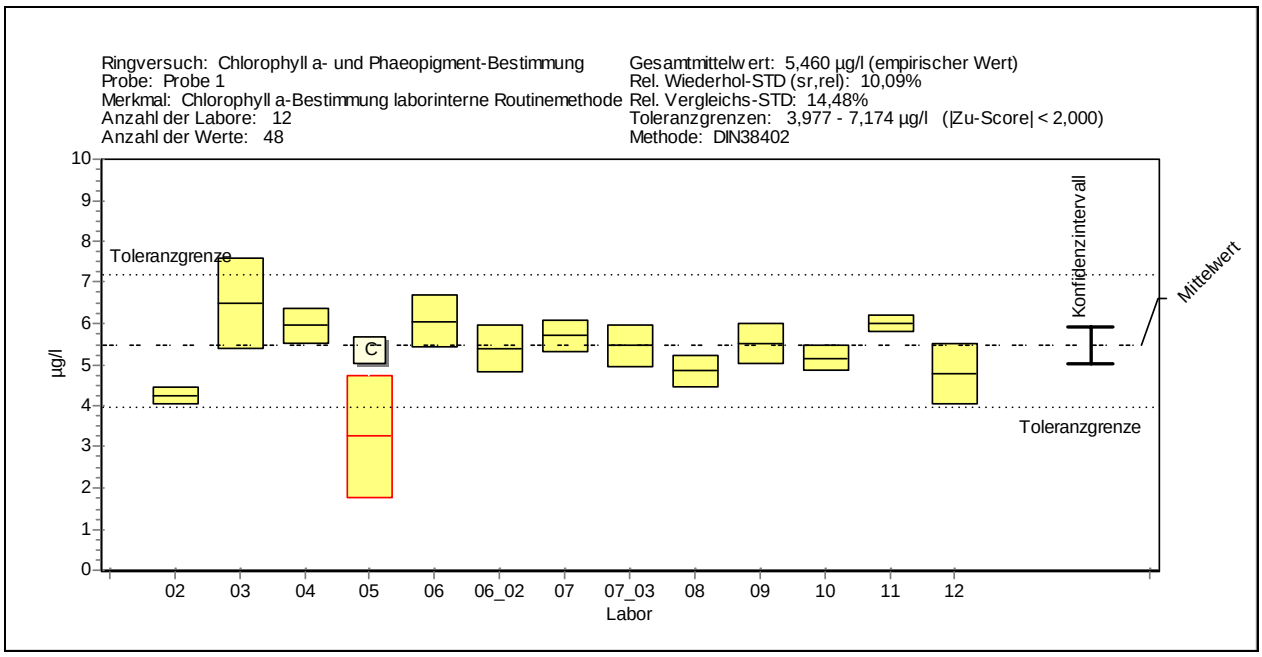

Abbildung 19: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll *a*-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

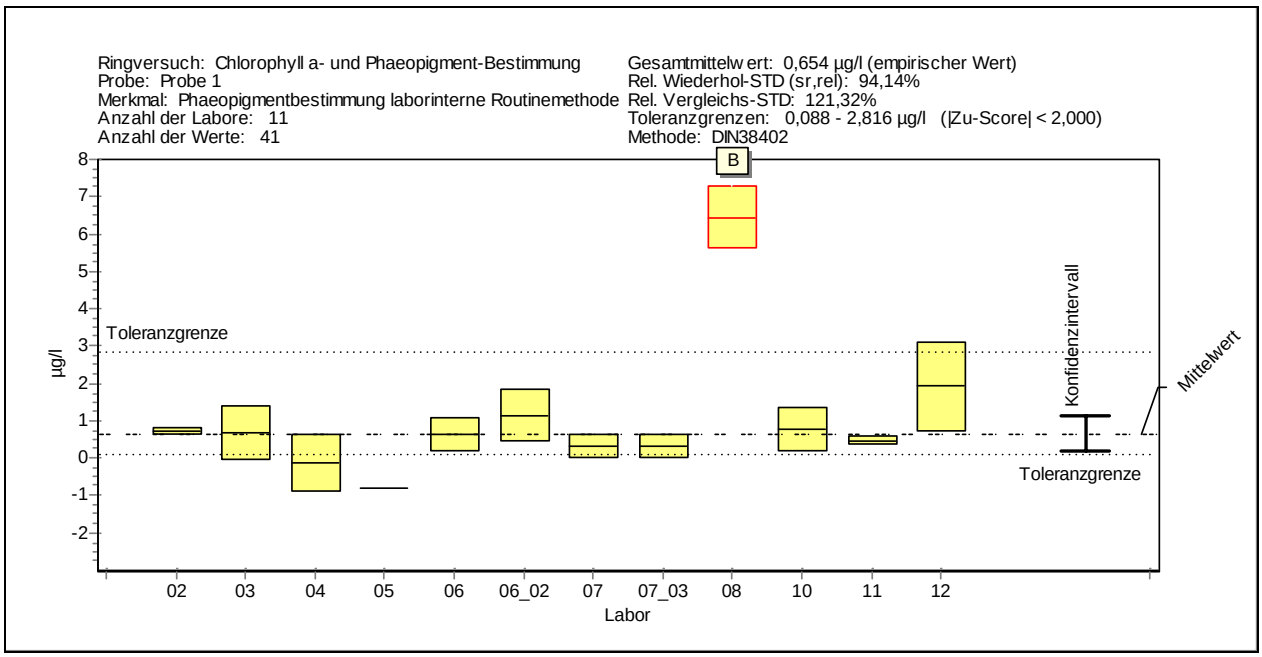

Abbildung 20: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

6.2.2 Probe 2 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

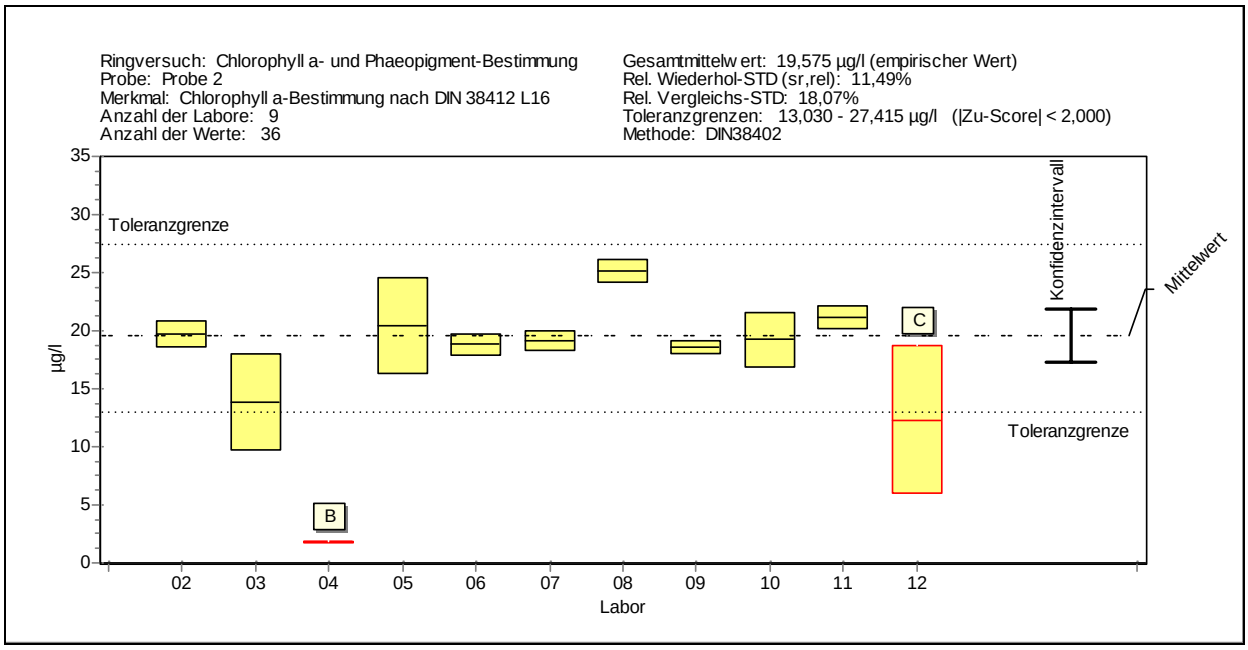

Abbildung 21: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

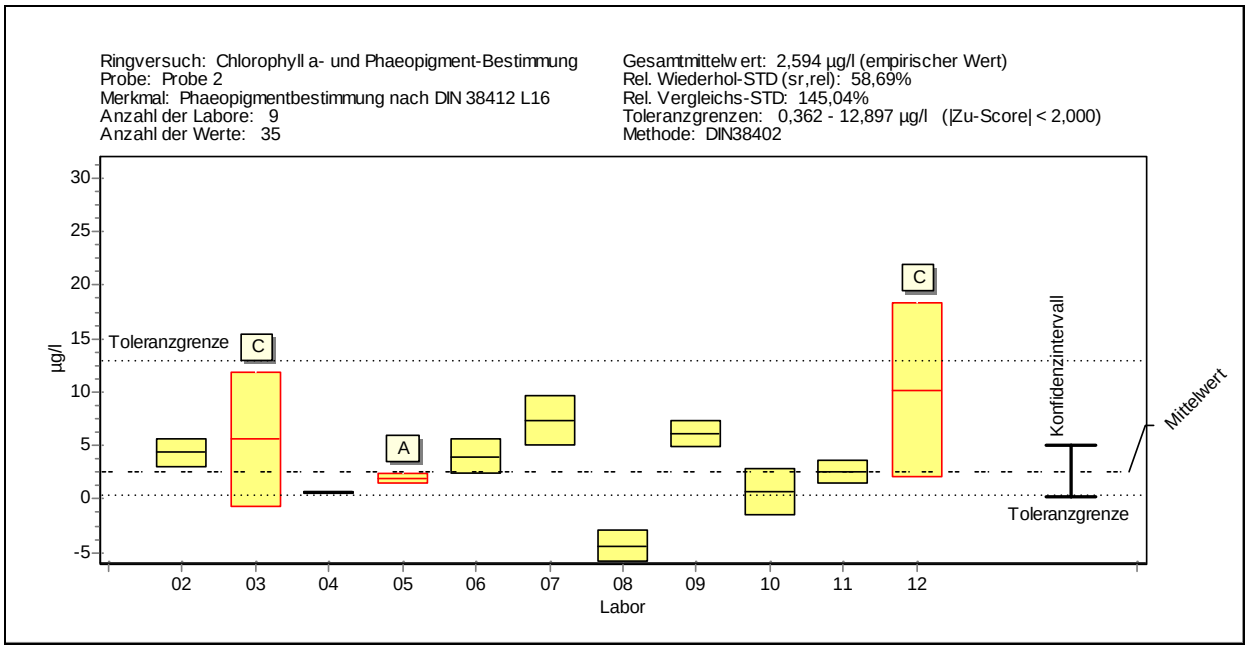

Abbildung 22: Einzelwertdarstellung Probe 2, Phaeopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

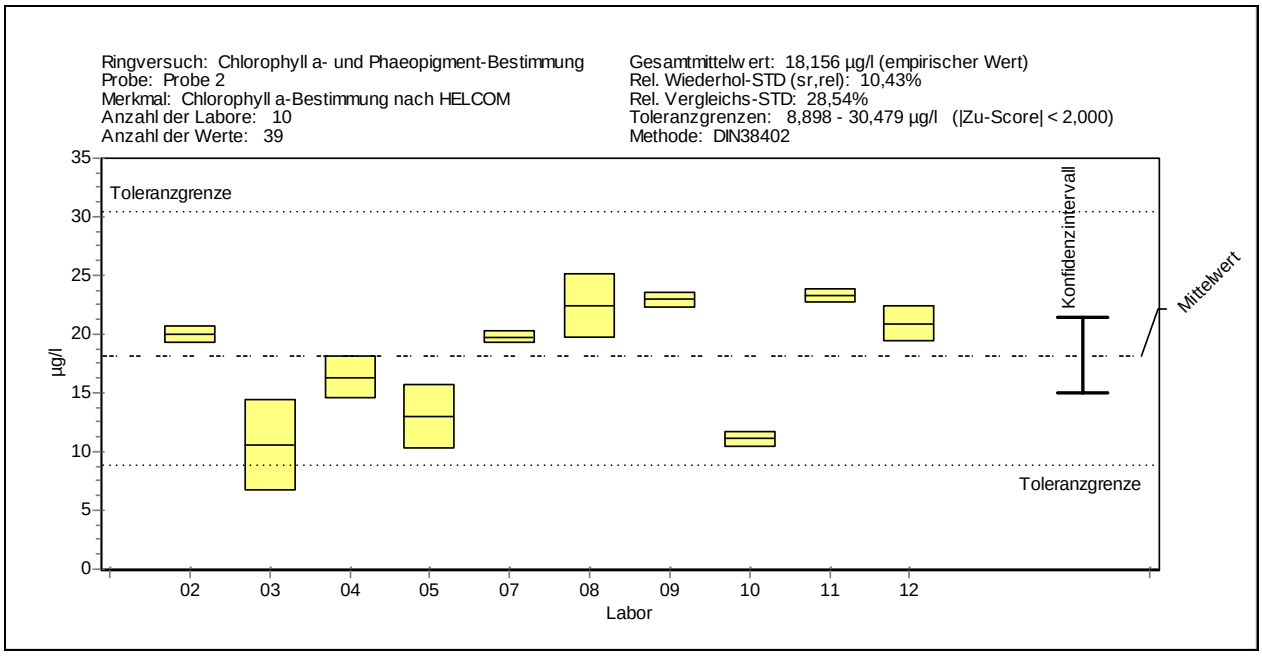

Abbildung 23: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach HELCOM (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

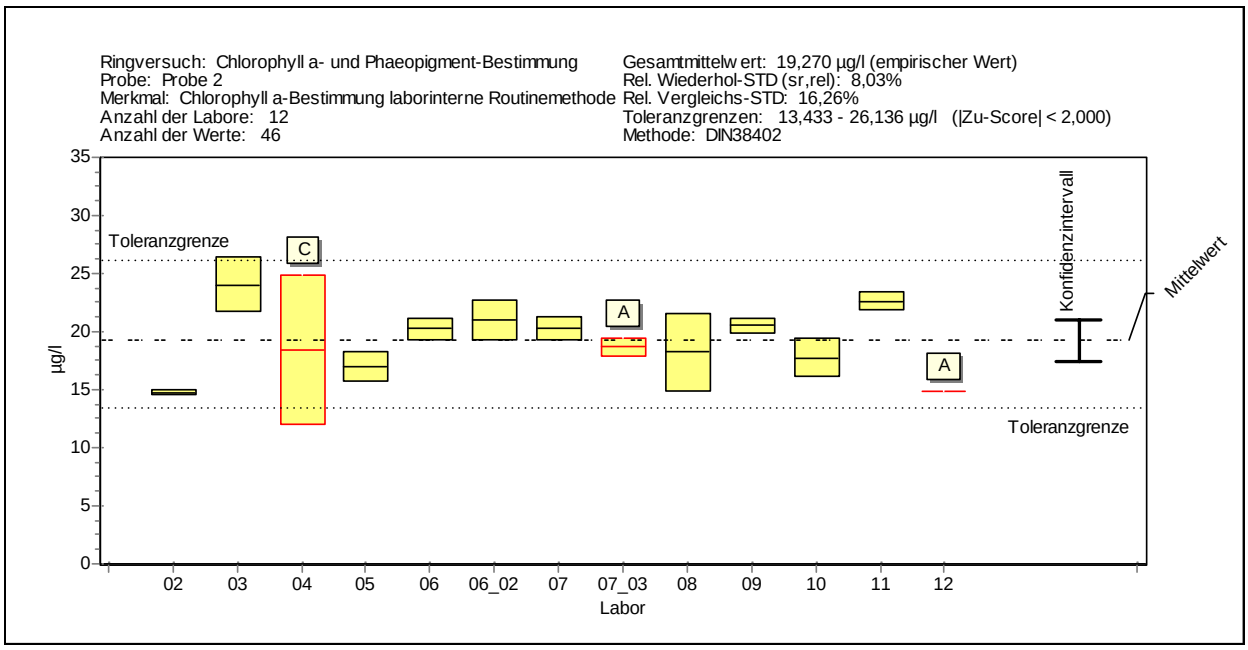

Abbildung 24: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll *a*-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

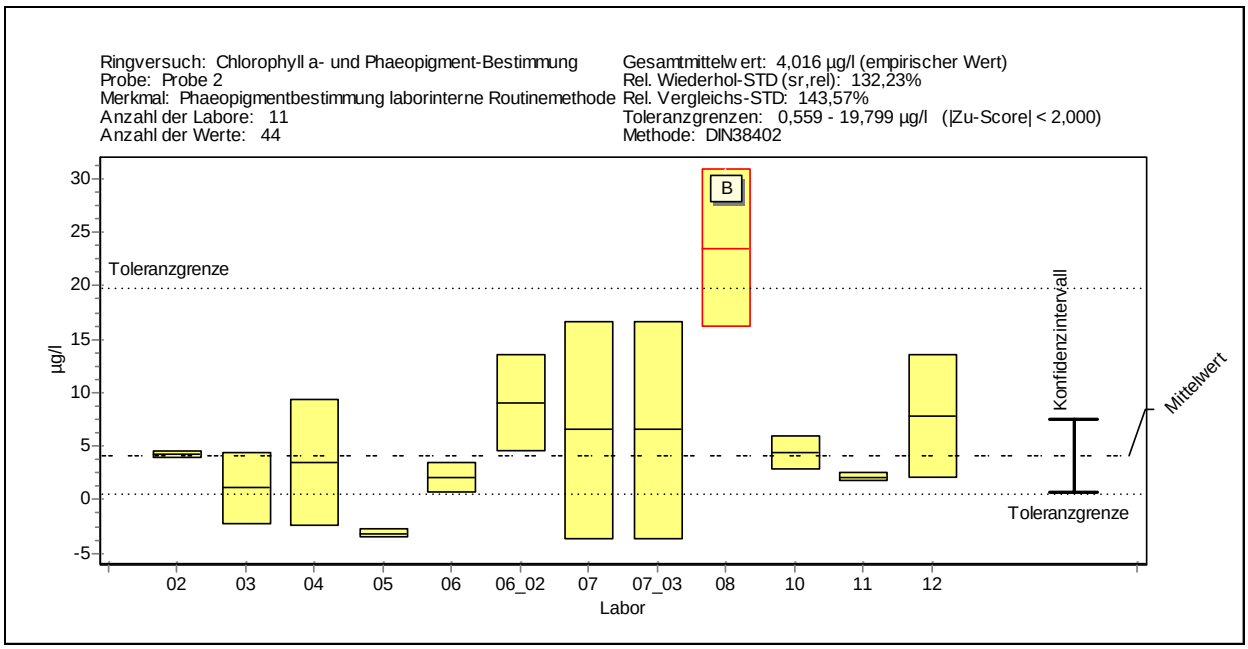

Abbildung 25: Einzelwertdarstellung Probe 2, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42)

6.2.3 Probe 1 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

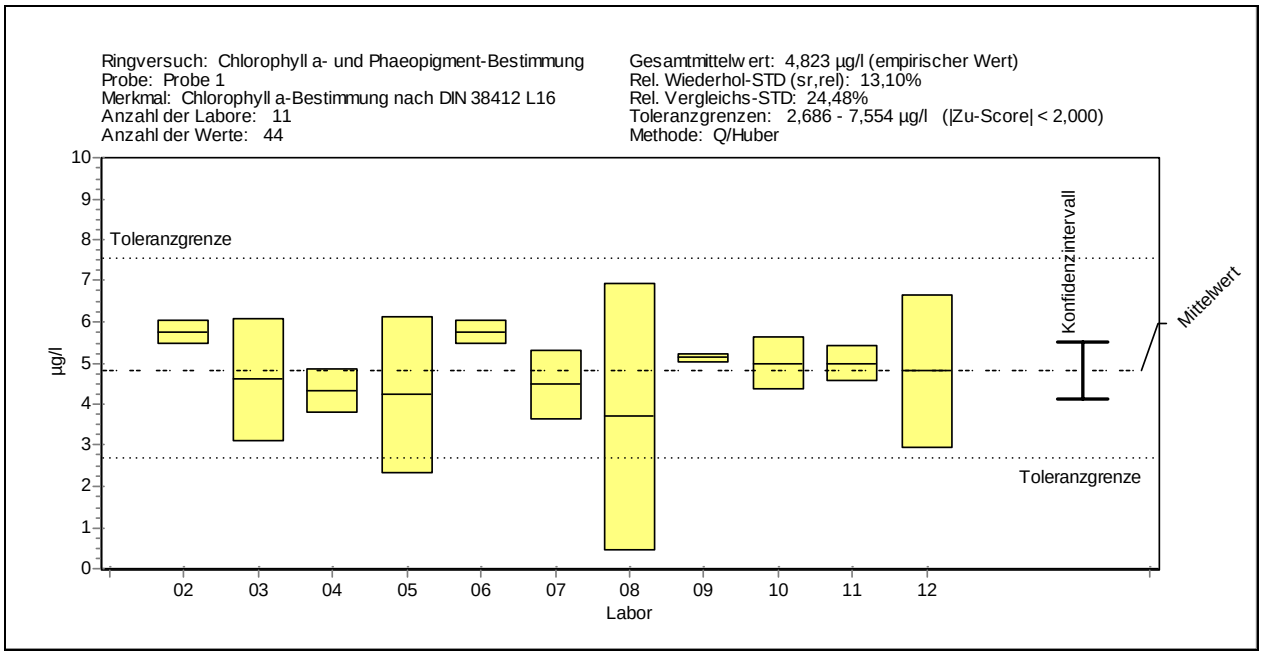

Abbildung 26: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

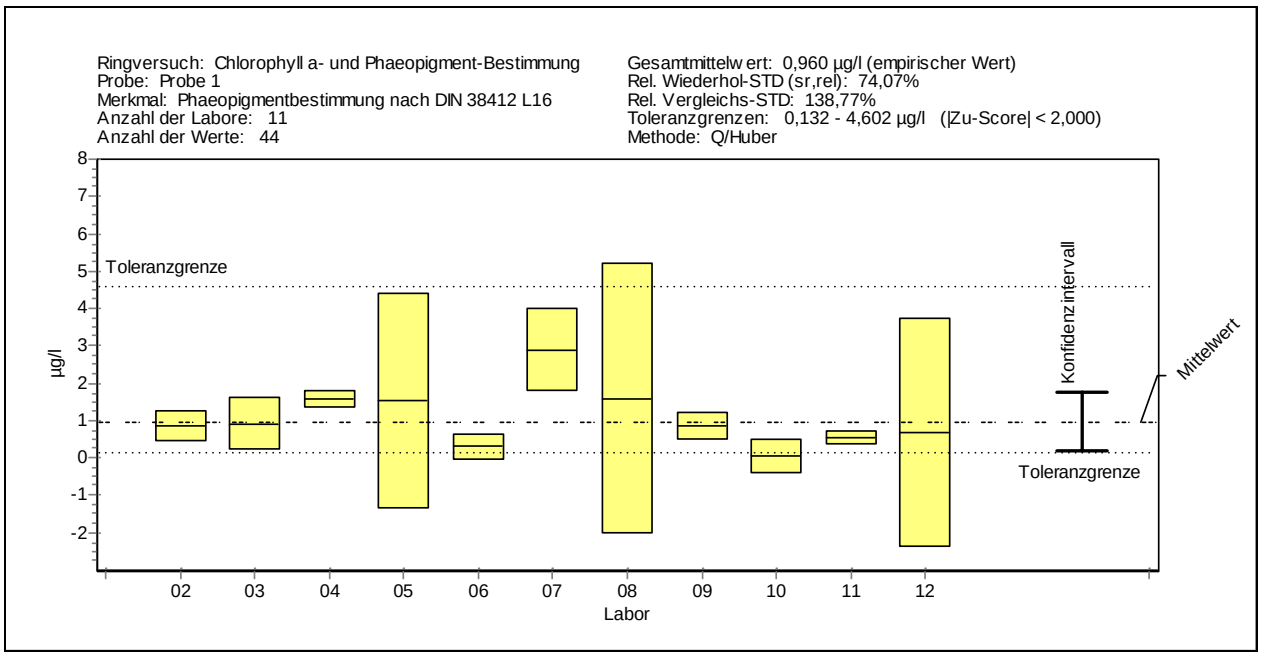

Abbildung 27: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

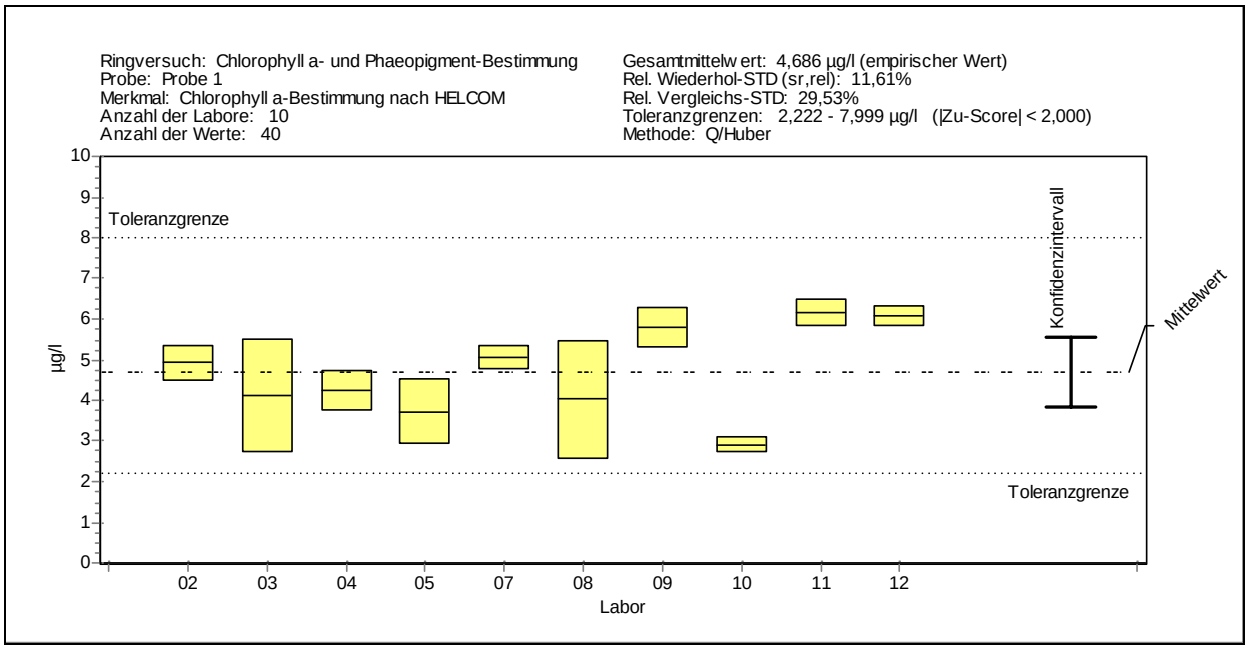

Abbildung 28: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach HELCOM (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

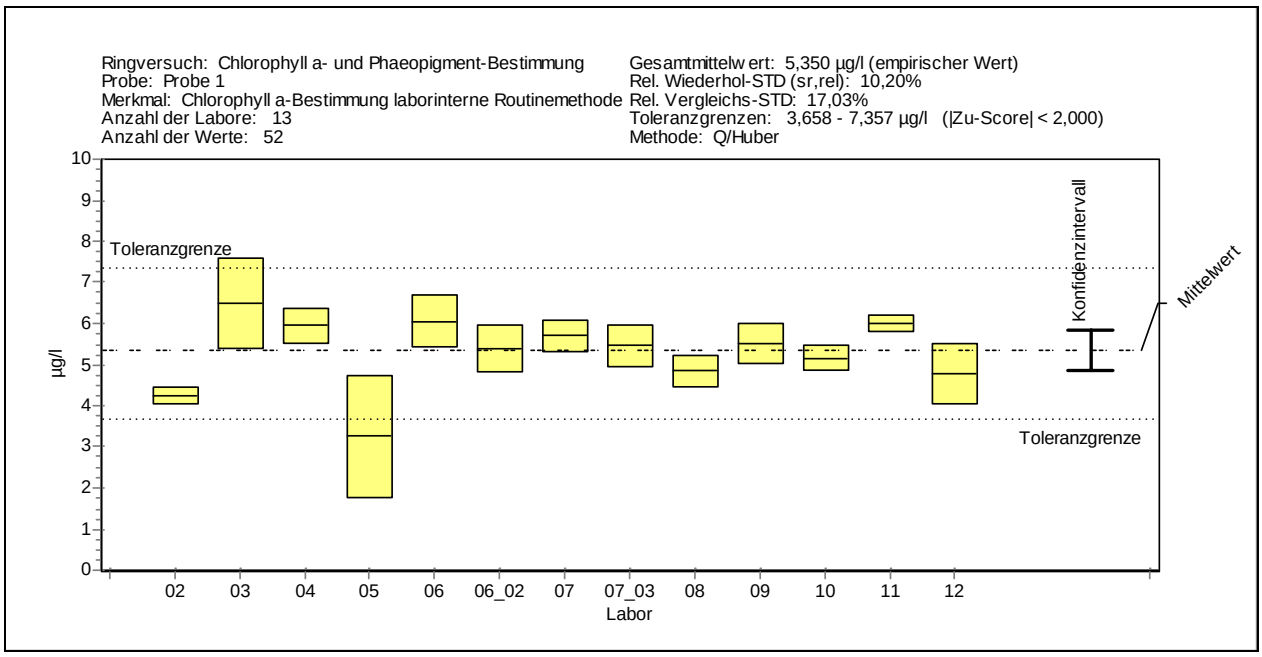

Abbildung 29: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll *a*-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

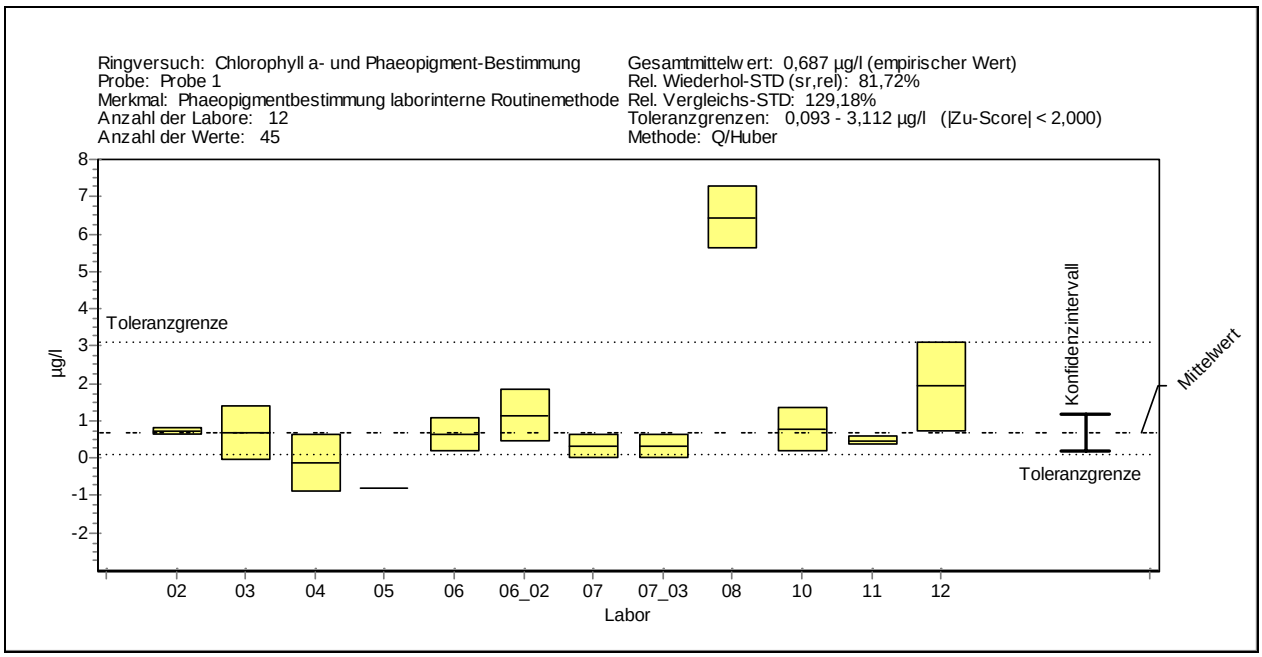

Abbildung 30: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

6.2.4 Probe 2 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

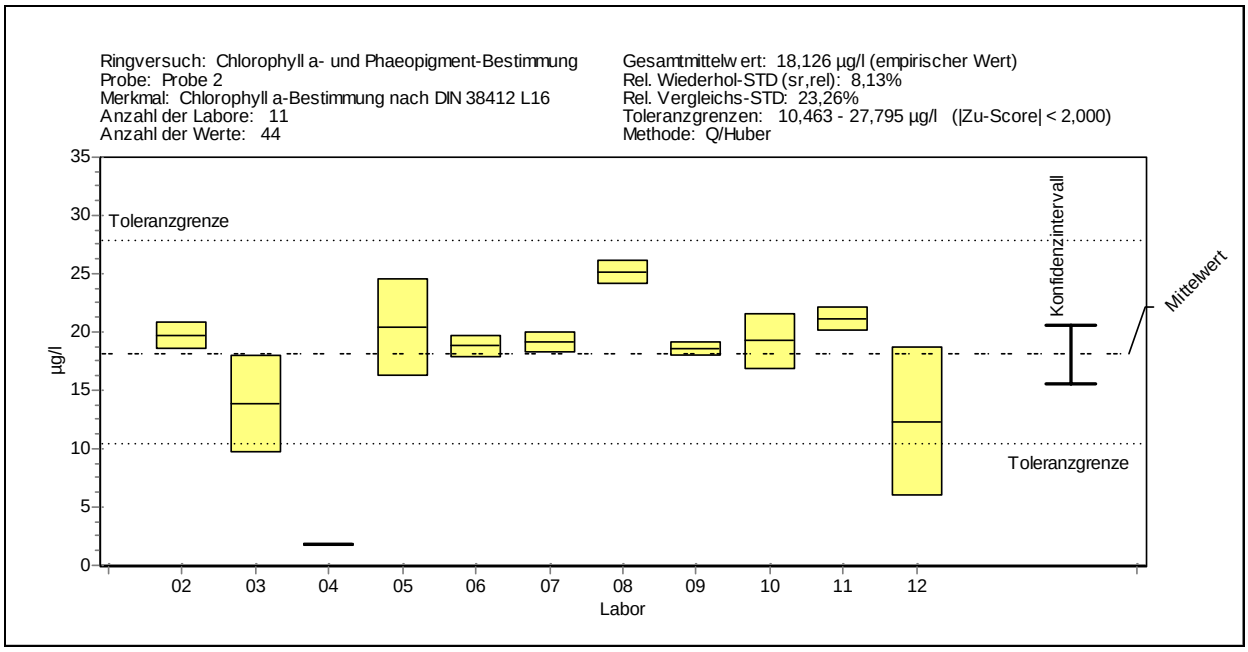

Abbildung 31: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

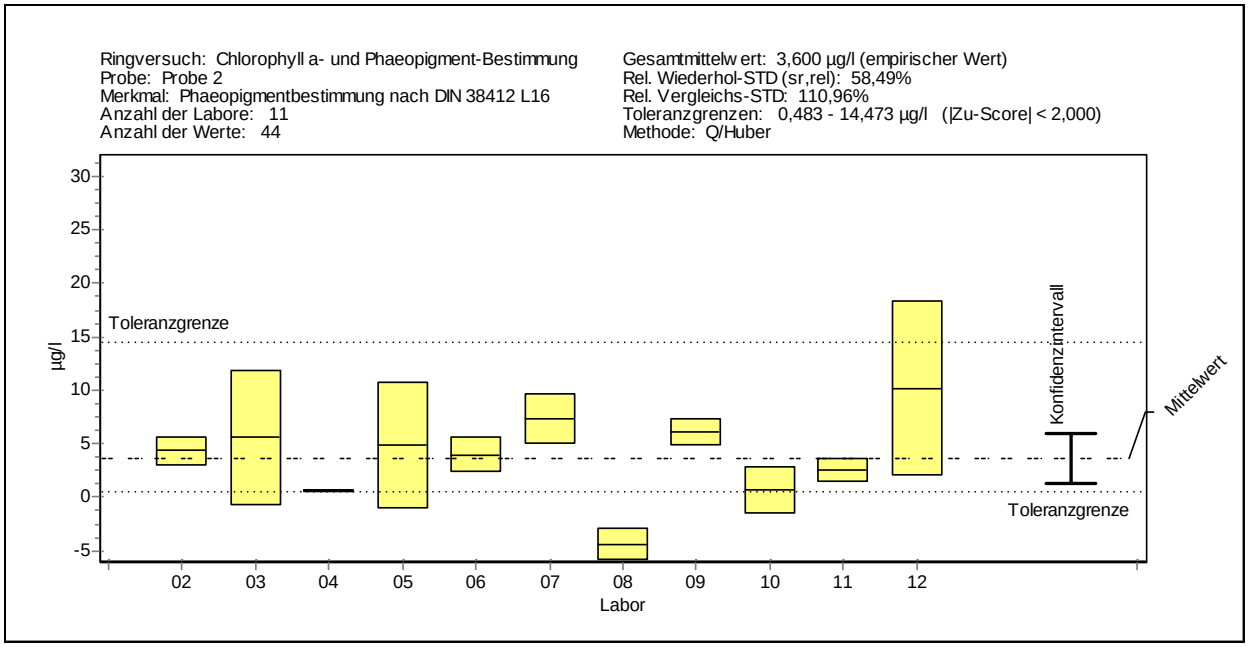

Abbildung 32: Einzelwertdarstellung Probe 2, Phaeopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

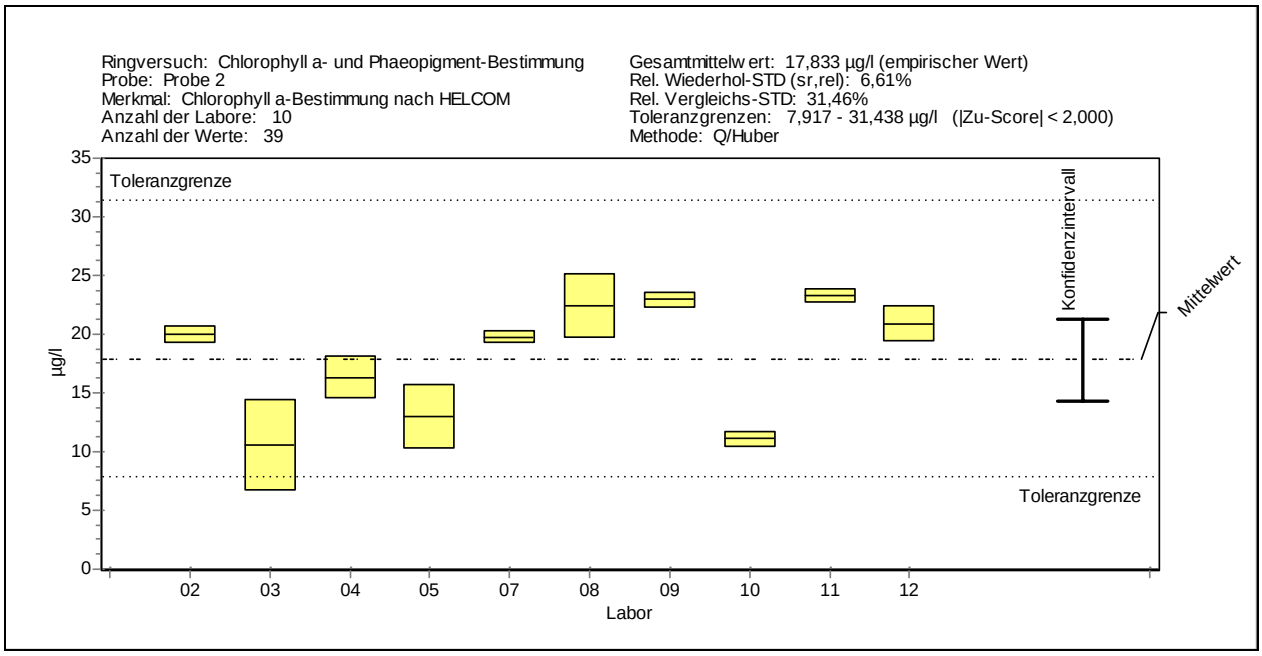

Abbildung 33: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach HELCOM(statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

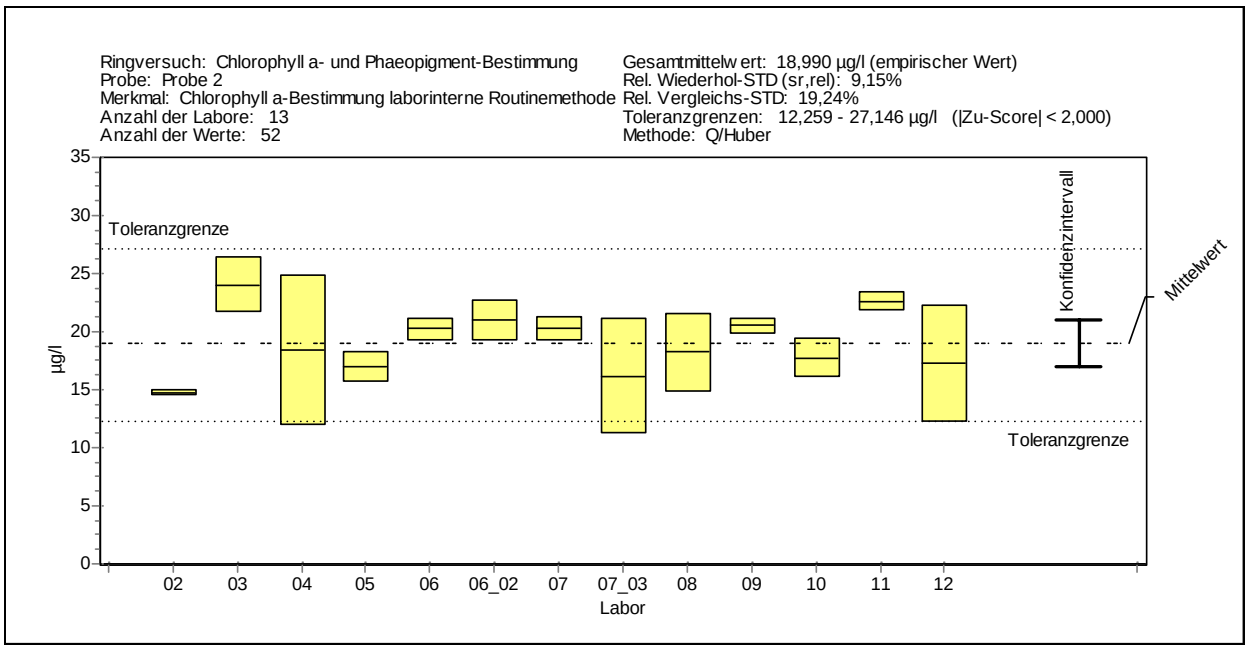

Abbildung 34: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll *a*-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

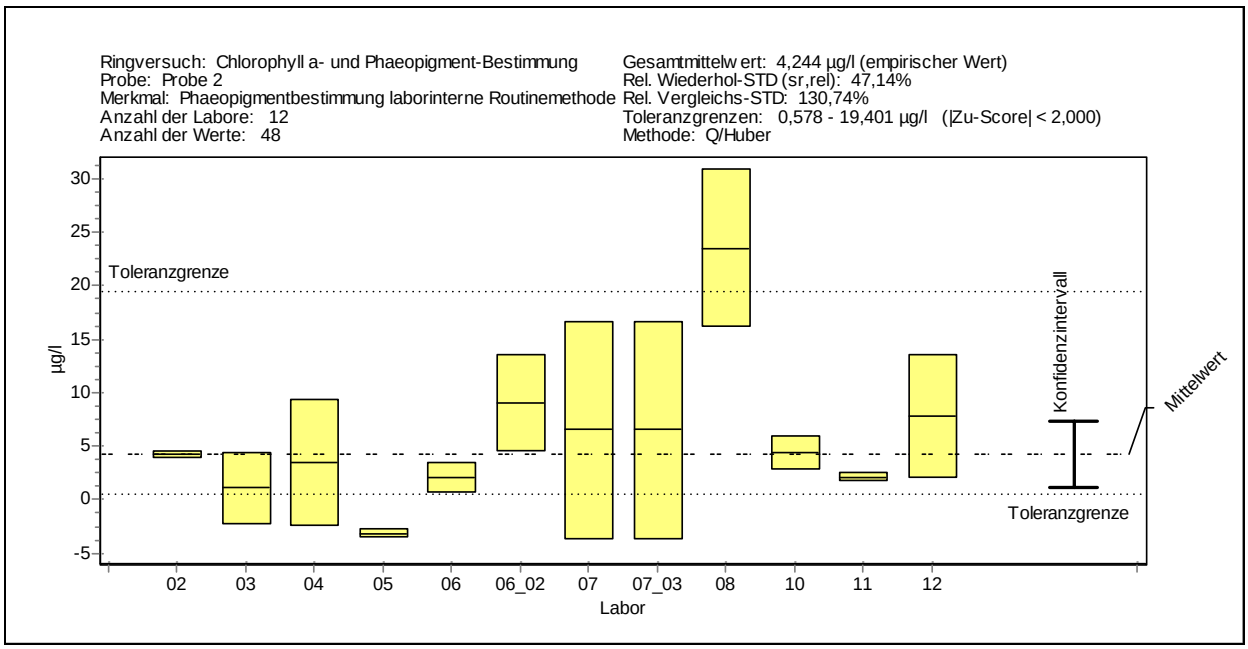

Abbildung 35: Einzelwertdarstellung Probe 2, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer)

6.2.5 Probe 1 (statistische Auswertung nach Cofino)

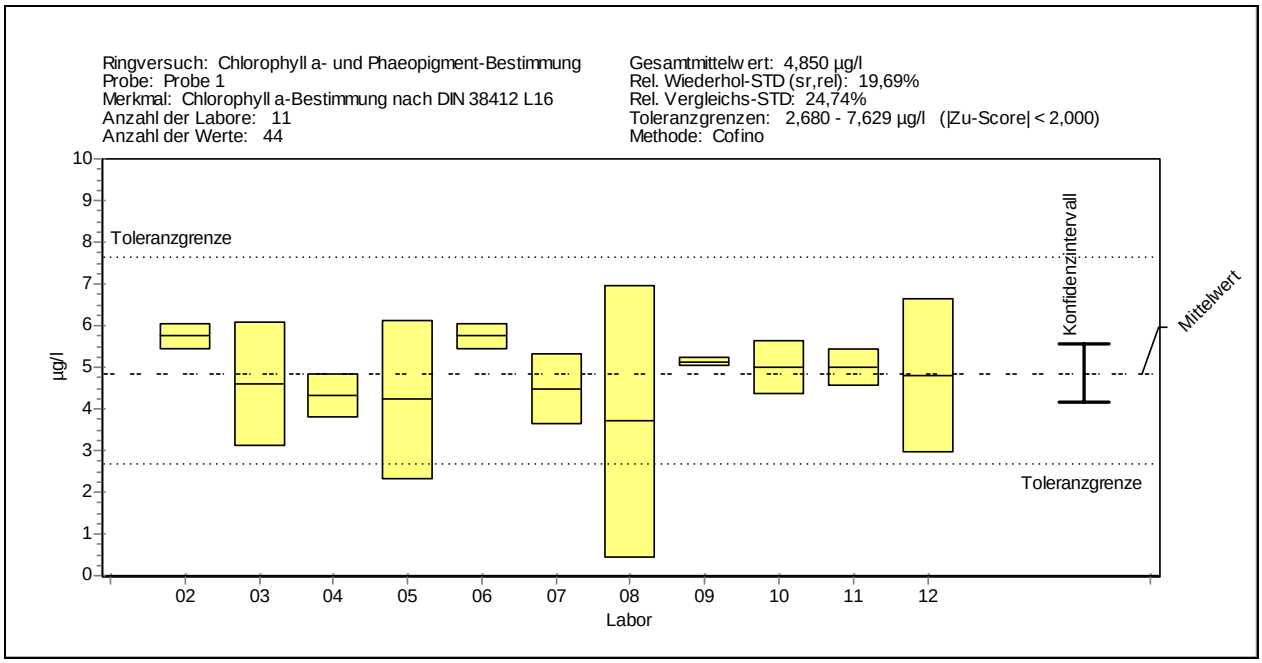

Abbildung 36: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Cofino)

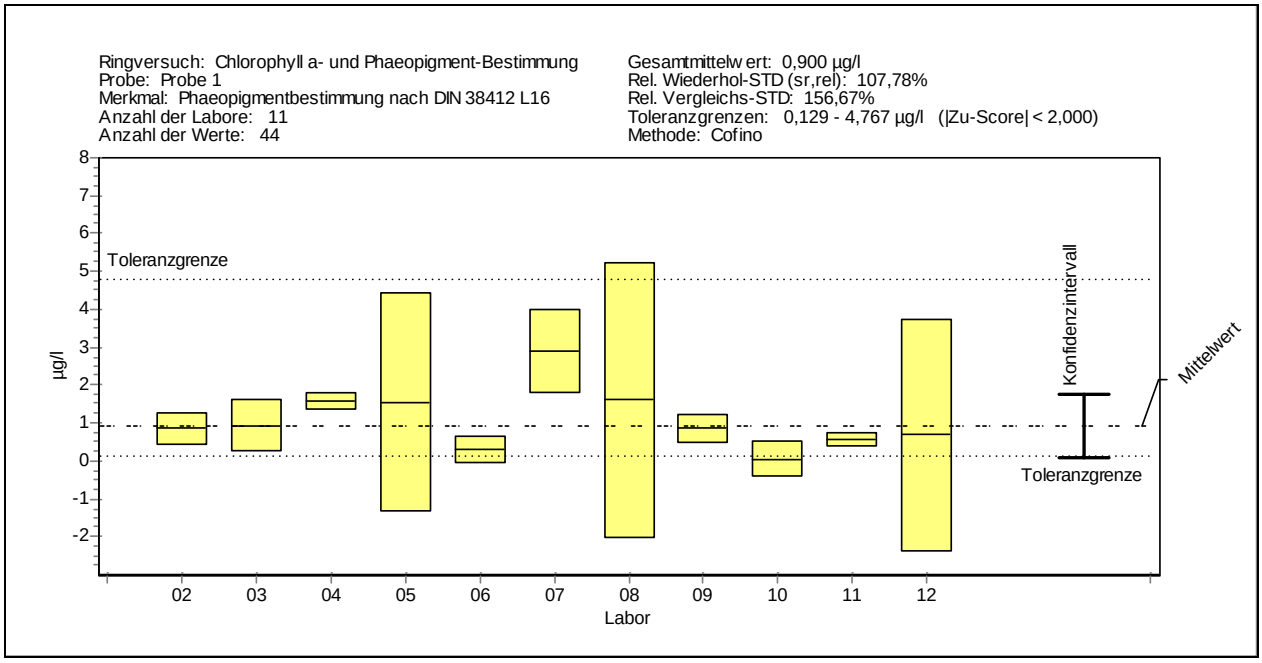

Abbildung 37: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Cofino)

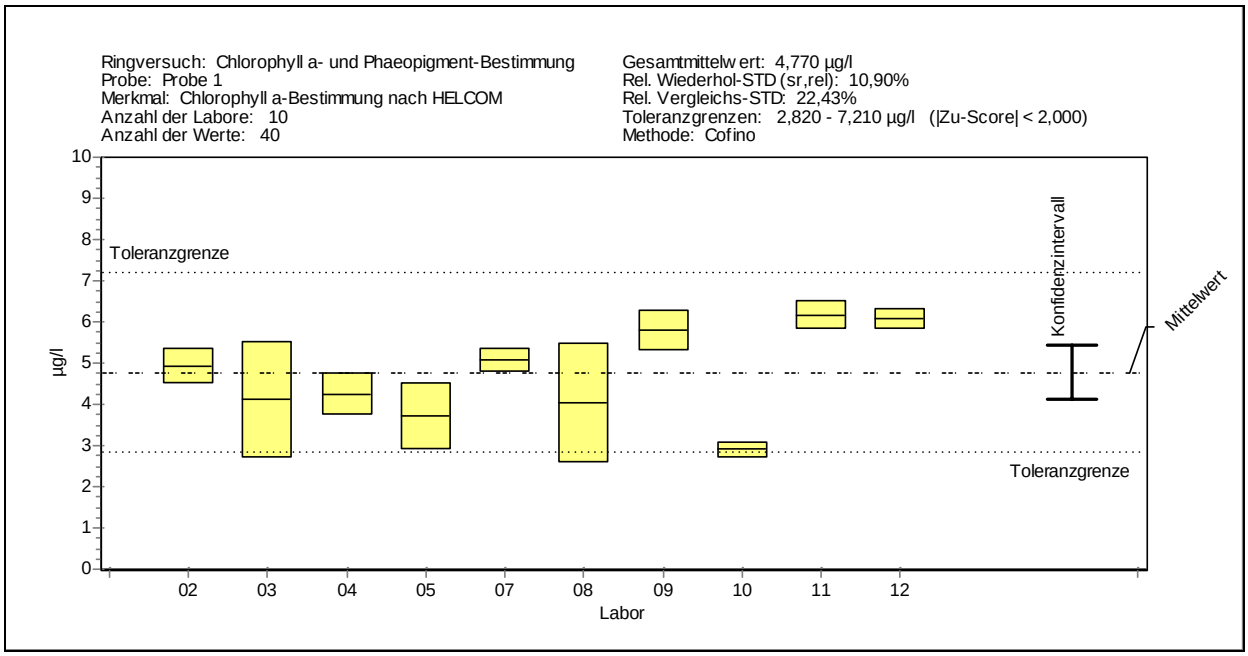

Abbildung 38: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach HELCOM (statistische Auswertung nach Cofino)

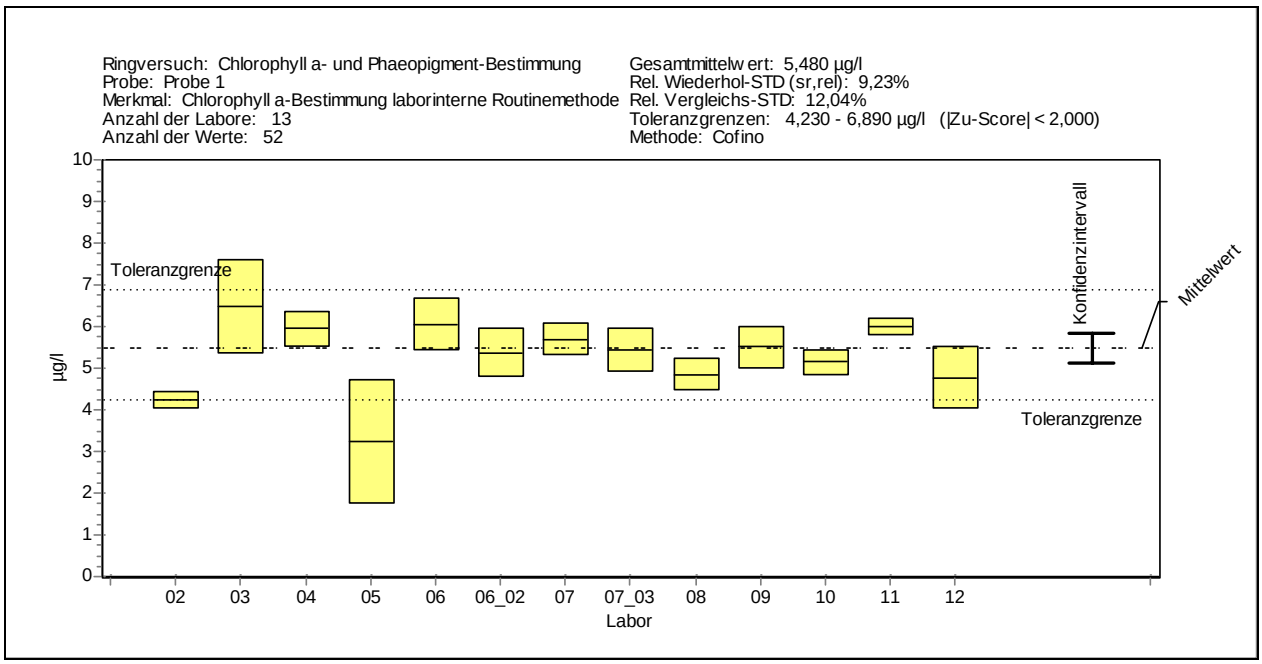

Abbildung 39: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll *a*-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Cofino)

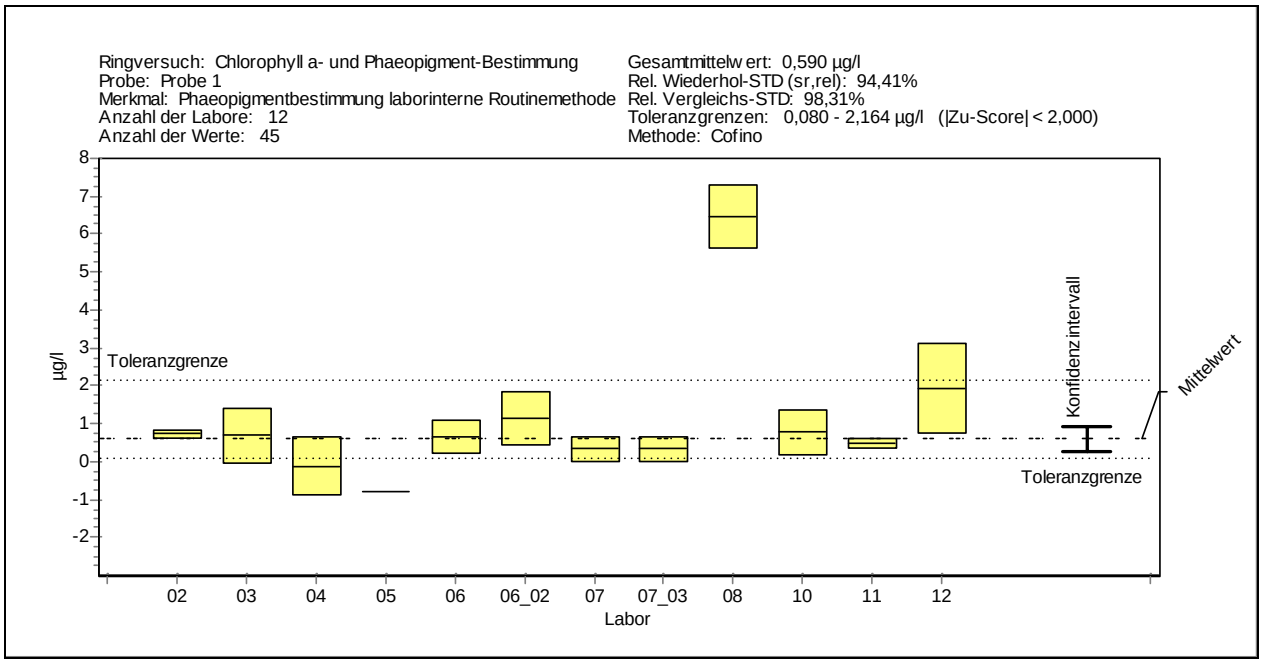

Abbildung 40: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Cofino)

6.2.6 Probe 2 (statistische Auswertung nach Cofino)

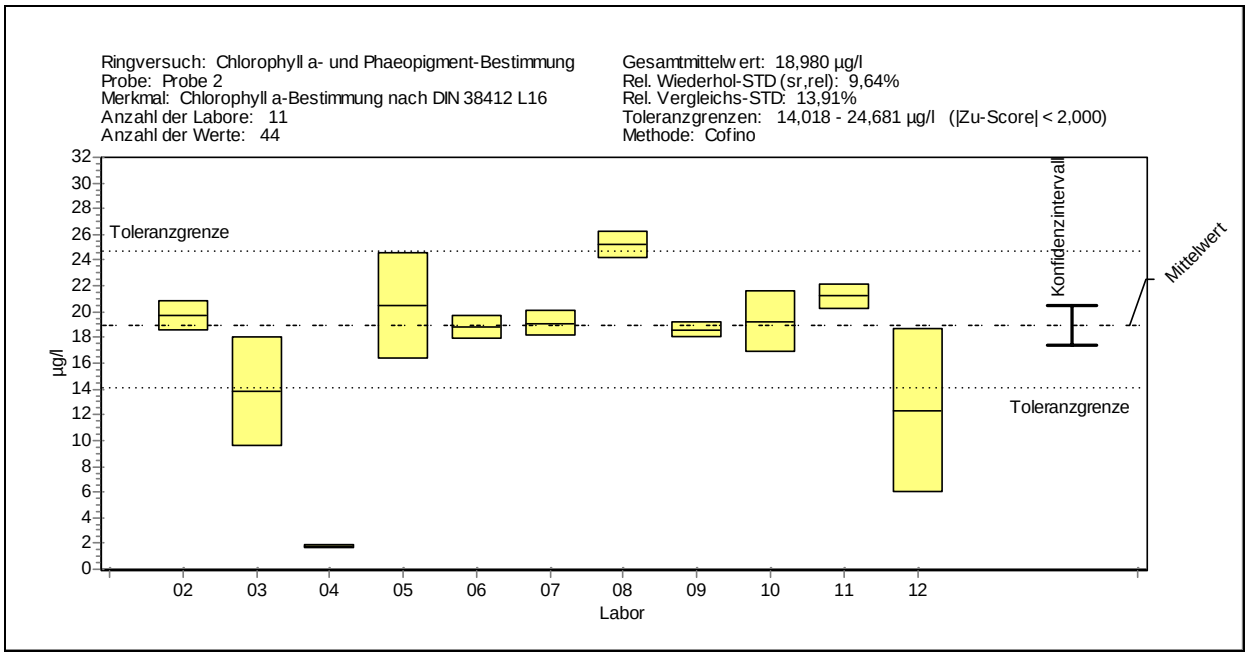

Abbildung 41: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Cofino)

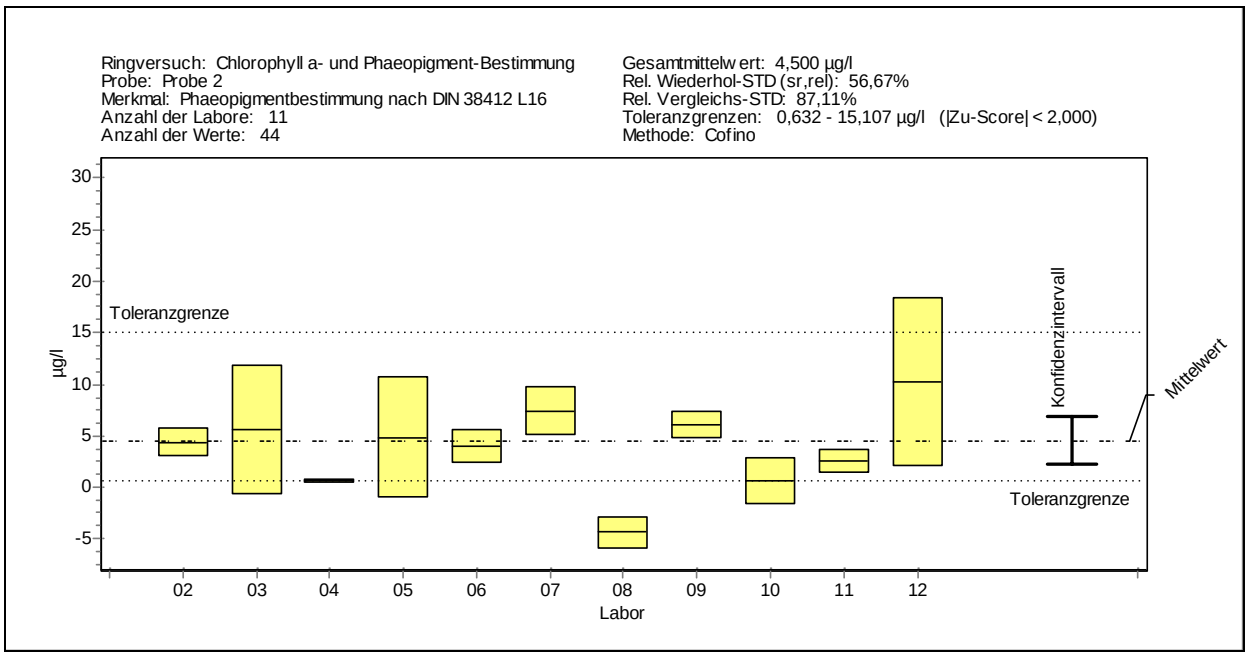

Abbildung 42: Einzelwertdarstellung Probe 2, Pheopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Cofino)

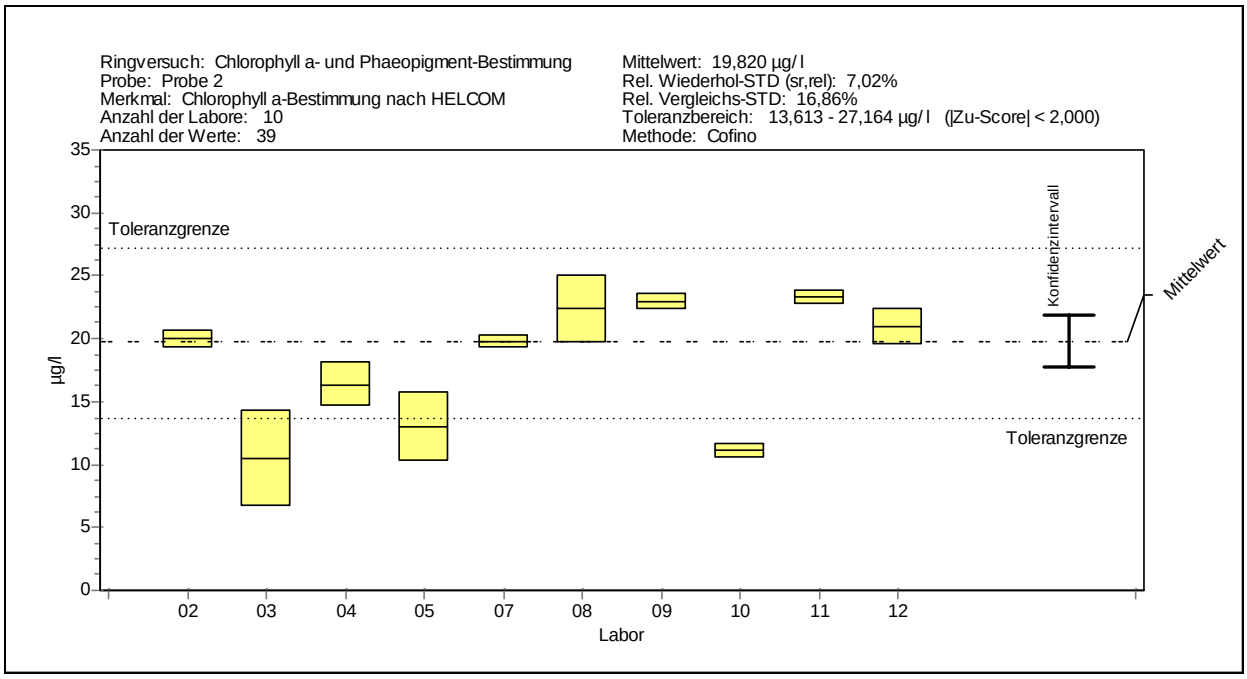

Abbildung 43: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll *a*-Bestimmung nach HELCOM (statistische Auswertung nach Cofino)

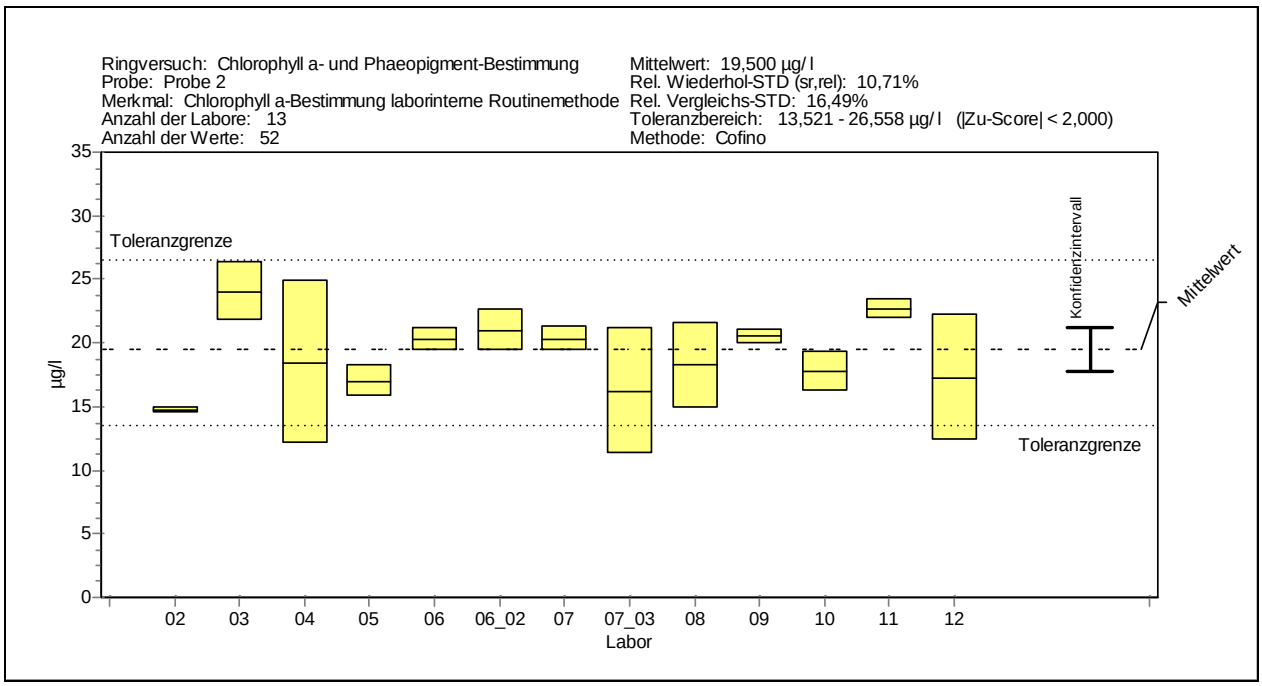

Abbildung 44: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll *a*-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Cofino)

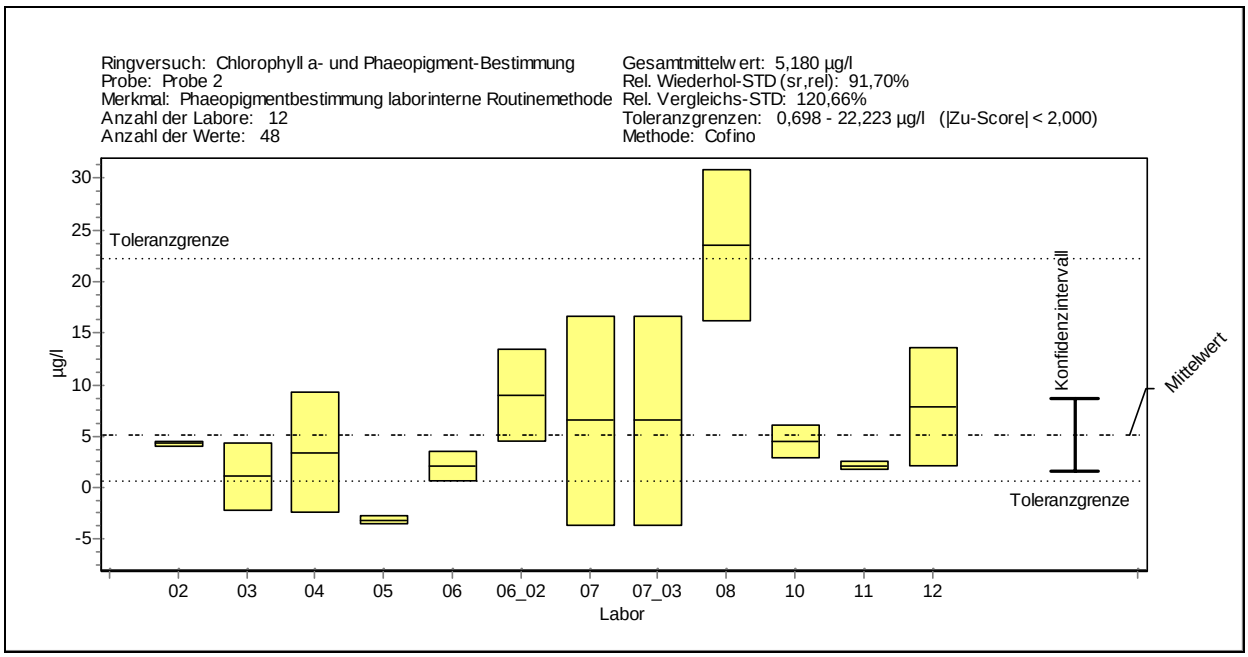

Abbildung 45: Einzelwertdarstellung Probe 2, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Cofino)

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zeitlicher Ablauf des 1. Chlorophyll *a*-Ringversuches ... 5
Tabelle 2: Herkunft der Ringversuchsproben und Angaben zur Probenahme ... 6
Tabelle 3: Artenmäßige Algenzusammensetzung der Ringversuchsproben ... 7
Tabelle 4: Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchungen ... 10
Tabelle 5: Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen ... 14
Tabelle 6: Bearbeitungszeiten für die Analyse und die Dateneingabe ... 19
Tabelle 7: Übersicht zu den laborinternen Routinemethoden ... 20
Tabelle 8: Vergleich Labordaten/Neuberechnung sowie Berechnung Chlorophyll a-(„roh“)-Gehalt nach Loth et al., Probe 1 nach DIN 38412 Teil 16 ... 27
Tabelle 9: Vergleich Labordaten/Neuberechnung sowie Berechnung Chlorophyll a-(„roh“)-Gehalt nach Loth et al., Probe 2 nach DIN 38412 Teil 16 ... 28
Tabelle 10: Alphabetische Liste der Ringversuchsteilnehmer ... 38
Tabelle 11: Ergebnisse der Pigmentanalysen mittels HPLC der Probe 1 (Ostsee) und 2 (Bodden) nach Lagerung der Filter bei – 70 °C ... 39
Tabelle 12: Laborkenndaten Probe 1, Chlorophyll a nach DIN 38412 Teil 16 ... 40
Tabelle 13: Laborkenndaten Probe 1, Phaeopigmentgehalt nach DIN 38412 Teil 16 ... 40
Tabelle 14: Laborkenndaten Probe 1, Chlorophyll a nach HELCOM ... 41
Tabelle 15: Laborkenndaten Probe 1, Chlorophyll a laborinterne Routinemethode ... 41
Tabelle 16: Laborkenndaten Probe 1, Phaeopigmentgehalt laborinterne Routinemethode ... 42
Tabelle 17: Laborkenndaten Probe 2, Chlorophyll a nach DIN 38412 Teil 16 ... 42
Tabelle 18: Laborkenndaten Probe 2, Phaeopigmentgehalt nach DIN 38412 Teil 16 ... 43
Tabelle 19: Laborkenndaten Probe 2, Chlorophyll a nach HELCOM ... 43
Tabelle 20: Laborkenndaten Probe 2, Chlorophyll *a* laborinterne Routinemethode ... 44
Tabelle 21: Laborkenndaten Probe 2, Phaeopigmentgehalt laborinterne Routinemethode ... 45
Tabelle 22: Z_u-Scores Probe 1, Auswertung nach DIN 38402 Teil 42 ... 46
Tabelle 23: Z_u-Scores Probe 2, Auswertung nach DIN 38402 Teil 42 ... 46
Tabelle 24: Z_u-Scores Probe 1, Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer ... 47
Tabelle 25: Z_u-Scores Probe 2, Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer ... 47
Tabelle 26: Z_u-Scores Probe 1, Auswertung nach Cofino ... 48
Tabelle 27: Z_u-Scores Probe 2, Auswertung nach Cofino ... 48
Tabelle 28: Zusammenstellung der Details der laborinternen Routinemethoden ... 49

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: HPLC-Chromatogramm der Probe 1 (westliche Ostsee) vom 18.10.01 ... 8
Abbildung 2: HPLC-Chromatogramm der Probe 2 (Bodden) vom 15.11.01 ... 8

Abbildung 3: Homogenitätsprüfung Probe 1 (3wöchige Lagerung). Die Abfolge der Filter ergibt sich aus der Reihenfolge der Messung. 11
Abbildung 4: Homogenitätsprüfung Probe 2 (1- bis 2wöchige Lagerung). Die Abfolge der Filter ergibt sich aus der Reihenfolge der Probenahme. 12
Abbildung 5: Homogenitätsprüfung Probe 2 (1- bis 2wöchige Lagerung). Die Abfolge der Filter ergibt sich aus der Reihenfolge der Messung. 12
Abbildung 6: Chlorophyll a- und Phaeopigmentgehalte der Probe 1 nach 21, 54 und 137-tägiger und der Probe 2 nach 12, 26, und 109-tägiger Lagerung bei – 70°C (n = 4), Stabilitätsprüfung. 14
Abbildung 7: Zu-Scores Probe 1 (DIN 38402 Teil 42) 24
Abbildung 8: Zu-Scores Probe 2 (DIN 38402 Teil 42) 24
Abbildung 9: Zu-Scores Probe 1 (Q-Methode, Huber-Schätzer) 26
Abbildung 10: Zu-Scores Probe 2 (Q-Methode, Huber-Schätzer) 26
Abbildung 11: Zu-Scores Probe 1 (nach Cofino) 30
Abbildung 12: Zu-Scores Probe 2 (nach Cofino) 30
Abbildung 13: Youdenplot, Merkmal Chlorophyll a-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16, Korrelationskoeffizient 1,4 % 33
Abbildung 14: Youdenplot, Merkmal Chlorophyll a-Bestimmung nach HELCOM, Korrelationskoeffizient 78,5 % 33
Abbildung 15: Youdenplot, Merkmal Chlorophyll a-Bestimmung mittels laborinterner Routinemethode, Korrelationskoeffizient 71,5 % 34
Abbildung 16: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll a-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 52
Abbildung 17: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 52
Abbildung 18: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll a-Bestimmung nach HELCOM (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 53
Abbildung 19: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll a-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 54
Abbildung 20: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 54
Abbildung 21: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll a-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 55
Abbildung 22: Einzelwertdarstellung Probe 2, Phaeopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 55
Abbildung 23: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll a-Bestimmung nach HELCOM (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 56
Abbildung 24: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll a-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 57
Abbildung 25: Einzelwertdarstellung Probe 2, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach DIN 38402 Teil 42) 57

Abbildung 26: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll a-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) ... 58
Abbildung 27: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) ... 58
Abbildung 28: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll a-Bestimmung nach HELCOM (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) ... 59
Abbildung 29: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll a-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) ... 60
Abbildung 30: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) ... 60
Abbildung 31: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll a-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) ... 61
Abbildung 32: Einzelwertdarstellung Probe 2, Phaeopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) ... 61
Abbildung 33: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll a-Bestimmung nach HELCOM(statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) ... 62
Abbildung 34: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll a-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) ... 63
Abbildung 35: Einzelwertdarstellung Probe 2, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Q-Methode/Huber-Schätzer) ... 63
Abbildung 36: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll a-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Cofino) ... 64
Abbildung 37: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Cofino) ... 64
Abbildung 38: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll a-Bestimmung nach HELCOM (statistische Auswertung nach Cofino) ... 65
Abbildung 39: Einzelwertdarstellung Probe 1, Chlorophyll a-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Cofino) ... 66
Abbildung 40: Einzelwertdarstellung Probe 1, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Cofino) ... 66
Abbildung 41: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll a-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Cofino) ... 67
Abbildung 42: Einzelwertdarstellung Probe 2, Pheopigment-Bestimmung nach DIN 38412 Teil 16 (statistische Auswertung nach Cofino) ... 67
Abbildung 43: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll a-Bestimmung nach HELCOM (statistische Auswertung nach Cofino) ... 68
Abbildung 44: Einzelwertdarstellung Probe 2, Chlorophyll a-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Cofino) ... 69
Abbildung 45: Einzelwertdarstellung Probe 2, Phaeopigment-Bestimmung mit laborinterner Routinemethode (statistische Auswertung nach Cofino) ... 69