

Ringtest Phytoplankton 2007

Abschlussbericht Juli 2008

Andreas Meybohm, Jan Trübsbach und Tilo Ihle

INHALT

1. ORGANISATION	2
1.1. Ausrichter	2
1.2. Teilnehmer	3
1.3. Ringversuchsdesign	4
1.4. Ringversuchsablauf	4
1.5. Probenherstellung	5
1.5.1. Synthetische Proben	5
1.5.2. Natürliche Phytoplanktonproben	5
2. HOMOGENITÄTSTEST	5
2.1. Synthetische Proben	6
2.2. Natürliche Proben	8
2.3. Ergänzende Statistik	9
3. ERGEBNISSE	11
3.1. Komponente 1: Synthetische Proben	11
3.2. Komponente 2: Natürliche Proben	18
3.2.1. Zellzahlen	18
3.2.2. Gesamtbiovolumen und Biovolumenanteile der Algenklassen	29
3.3. Komponente 3: Taxonomische Bestimmung / Videoclips	39
4. DISKUSSION	45
4.1. Komponente 1: synthetische Proben	45
4.1.1. Betrachtungen zum statistischen Zählfehler	46
4.1.2. Vermessung der Mikropartikel	48
4.1.3. Zusammenhang zwischen Zählstrategie und Ergebnis	48
4.2. Komponente 2: Natürliche Proben	51
4.2.1. Quantitative Aspekte	51
4.2.2. Qualitative Aspekte	51
4.2.3. Zellvolumina	56
4.3. Komponente 3: Taxonomie	56
4.4. Messunsicherheitsbetrachtung anhand von Ringversuchsdaten	57
4.5. Gruppenübergreifende Effekte – systematische vs. zufällige Fehler bei Abundanz und Biovolumen	72
5. ZUSAMMENFASSUNG	73

1. Organisation

1.1. Ausrichter

EQAT Phytoplankton ist eine gemeinsame Aktivität der Arbeitsgemeinschaft Trinkwassertalsperren e.V. (ATT) und der Landestalsperrenverwaltung des Freistaates Sachsen (LTV). Die ATT ist ein eine gemeinnützige Vereinigung von rund 40 Wasserversorgungsunternehmen, Wasserverbänden, Talsperrenbetrieben und -verwaltungen, Hochschul-, Untersuchungs- und Forschungsinstituten in der Bundesrepublik Deutschland und im Großherzogtum Luxemburg (www.trinkwassertalsperren.de). Die LTV ist ein Staatsbetrieb im Geschäftsbereich des Sächsischen Staatsministeriums für Umwelt und Landwirtschaft. Sie betreibt, bewirtschaftet und überwacht die 115 landeseigenen Talsperren und Speicher mit einem Gesamtstauraum von 523 Mio. m³ zur Bereitstellung von Rohwasser für die Trink- und Brauchwasserversorgung, zum Hochwasserschutz und zur Niedrigwasseraufhöhung und ist verantwortlich für die Unterhaltung und Ausbau von ca. 3000 km Gewässer I. Ordnung und der Grenzgewässer (www.talsperren-sachsen.de). Der Biologiearbeitskreis der ATT führt für seine Mitgliedunternehmen seit Anfang der 90er Jahre Phytoplankton-Ringversuche durch. Der Ringversuch EQAT Phytoplankton 2007 ist der erste Ringversuch, der weltweit allen interessierten Laboren offen stand. Die Organisation, Durchführung und Auswertung lagen federführend in der Hand der LTV. Die durchführenden Untersuchungsstellen der LTV sind für die Probenahme sowie Identifizierung und Zählung von Phytoplankton nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiert. Die folgende Übersicht gibt einen Einblick in die Aufgabenverteilung bei der Durchführung des Ringversuchs.

Tabelle 1: Aufgabenverteilung

Ringversuchsleitung	Andreas Meybohm	LTV	Planung / Durchführung Auswertung, Bericht
Experten Gremium	Anita Nienhüser	ATT	Beratung
	Dr. Gabriele Packroff	ATT	Beratung
	Jan Trübsbach	LTV	Probenherstellung, Videos, Taxonomie
	Dr. Tilo Ihle	LTV	Statistik, Auswertung
im Auftrag	Dr. Regine Jahn	BGBM, FU Berlin	Taxonomie
	Wolf-Henning Kusber	BGBM, FU Berlin	Taxonomie

Kontaktperson: Andreas Meybohm

Email: andreas.meybohm@ltv.smul.sachsen.de

1.2. Teilnehmer

Insgesamt meldeten sich 66 Teilnehmer für den Phytoplankton-Ringversuch an. Allen angemeldeten Laboren wurden die Ringversuchs-Proben zugestellt. 64 Teilnehmer sendeten vollständige Ergebnisdatensätze zurück. Ein Labor schickte lediglich Zählergebnisse der synthetischen Proben, ein weiteres Labor schickte auf Grund personeller Engpässe keine Daten. Die Anmeldungen kamen von privaten Laboren, Wasserversorgungsunternehmen, staatlichen Behörden sowie Universitäten und Forschungseinrichtungen. Einen Überblick über die Herkunft der Teilnehmer gibt Abbildung 1.

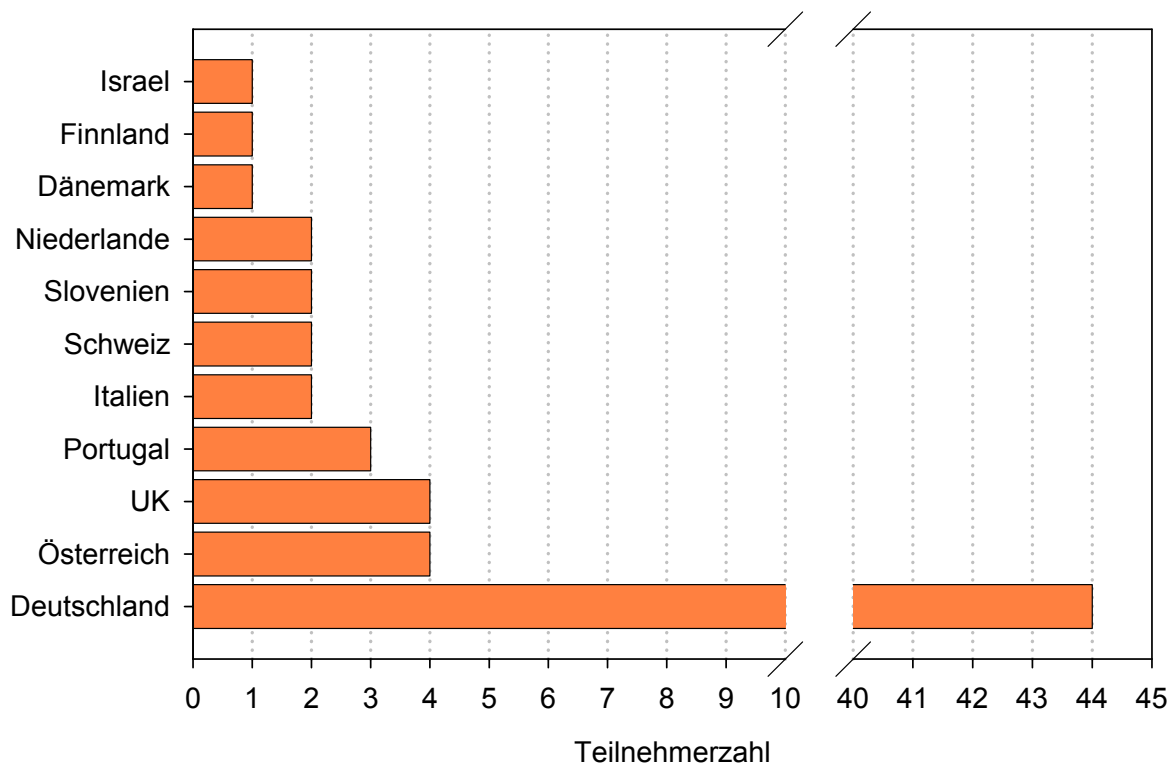


Abbildung 1: Herkunft der teilnehmenden Labore nach Ländern

1.3. Ringversuchsdesign

Laborvergleichsuntersuchungen können durch eine breite Beteiligung einen wertvollen Beitrag zur Verbesserung der Qualität und der Vergleichbarkeit der produzierten Daten leisten. Dieses Potenzial wird jedoch nur dann optimal ausgeschöpft, wenn der Aufbau des Ringversuchs weitgehend an dem zu prüfenden Verfahren ausgerichtet ist. Im Fall der Phytoplanktonanalyse betrifft das die Bearbeitung kompletter Proben mit den einzelnen Schritten: Abfüllung in die Sedimentationskammern, Festlegung der Zählstrategie, Erfassen der Organismen, Berechnung der Abundanz, Vermessung der Organismen, Berechnung des Zellvolumens, Ermittlung des Gesamtbiovolumens, taxonomische Bestimmung und Zuordnung zu den Phytoplanktonklassen.

Tabelle 2 visualisiert das Ringversuchsdesign. Mit dieser Struktur wurde versucht, den Ringversuch weitgehend an den praktischen Anforderungen der Phytoplanktonanalyse auszurichten.

Tabelle 2: Struktur des Phytoplankton Ringversuchs.

Komponente 1	Komponente 2	Komponente 3
Synthetische Probe	Natürliche Phytoplanktonprobe	Videoclips
Zählung, Bestimmung der Konzentration und Vermessung von Mikropartikeln	Zählung, Bestimmung von Abundanz und Biovolumen Zuordnung zu den Phytoplanktonklassen	taxonomische Bestimmung anhand von Videoclips

1.4. Ringversuchsablauf

Die Ankündigung des Ringversuchs erfolgte ab Anfang April 2007. Bis zum 29. Juni 2007 konnten sich Interessenten zur Teilnahme anmelden. Am 28. September 2007 wurden die Proben und Videoclips an die Teilnehmer verschickt. Für die Bearbeitung der Proben wurde den Teilnehmern ein Bearbeitungszeitraum bis zum 30. November 2007 eingeräumt. Bis zu diesem Zeitpunkt mussten die Ergebnisse beim Ringversuchsausrichter eingegangen sein. Die sich anschließende Auswertung der Ergebnisse wurde Ende März abgeschlossen. Der Bericht steht seit Ende Juli unter www.planktonforum.eu zum Download bereit.

1.5. Probenherstellung

1.5.1. Synthetische Proben

Für die Herstellung der synthetischen Probe wurden Mikropartikel drei verschiedener Größenfraktionen verwendet. Für die größten Mikropartikel wurde die Zielkonzentration bei ca. 100.000 L^{-1} festgelegt. Mit sinkendem Durchmesser der Mikropartikel wurden die Zielkonzentrationen um jeweils eine Größenordnung angehoben.

Entsprechend der festgelegten Pipettierolumina aus den Hersteller- und Stammsuspensionen sowie der Verdünnungsstufen ergaben sich in den versandfertigen Proben die in Tabelle 3 dargestellten theoretischen Konzentrationen.

Tabelle 3: Theoretische Konzentration der Mikropartikel in den synthetischen Proben (Partikeldurchmesser entsprechend Herstellerangabe).

Partikeldurchmesser	Konzentration
20,02 μm	110.000 L^{-1}
13,84 μm	$1.150.00 \text{ L}^{-1}$
5,84 μm	$11.300.000 \text{ L}^{-1}$

1.5.2. Natürliche Phytoplanktonproben

Im Fall der natürlichen Probe war es das Ziel, eine frische, klar strukturierte und verhältnismäßig einfach auszuwertende Planktonprobe zur Verfügung zu stellen. Zu diesem Zweck wurden Proben mehrerer Gewässer mikroskopisch untersucht, um geeignete Phytoplanktongesellschaften zu finden. Im Ergebnis wurde die im Ringtest verwendete Probe nach Filtration, Einengung bzw. Verdünnung von Proben aus drei unterschiedlichen Gewässern zusammengestellt.

2. Homogenitätstest

Testmaterialien, die für Ringversuche verwendet werden, sollten eine „ausreichende“ Homogenität (d.h. die Variabilität der mittleren Zusammensetzung des Testmaterials sollte geringer sein als die analytische Variabilität) aufweisen. Nur so kann sichergestellt werden, dass sich die Variabilität der Testergebnisse ausschließlich aus zufälligen, sub-

jektiven und methodischen Fehlern ergibt. Generell erfüllen Testmaterialien - ausgenommen es handelt sich um „echte Lösungen“ - diesen Anspruch nur hinreichend (Fearn & Thomson 2001).

Im Fall der in diesem Ringversuch verwendeten Testmaterialien handelt es sich um Mikropartikel und Algen, die in suspendierter Form zur Verfügung gestellt wurden. Ihre Grundeigenschaften der Sedimentation und Agglomeration im wässrigen Medium führen zu Ungleichverteilungen im Medium. Diese Eigenschaften wurden bei der Herstellung und Abfüllung der Proben bestmöglich berücksichtigt. Die Überprüfung der homogenen Verteilung der Testmaterialien auf die Probenflaschen erfolgte stichprobenartig für die Mikropartikel $20,02 \mu\text{m}$ (Synthetische Probe) und für *Trachelomonas* sp. (Natürliche Probe). Es wurde dabei ganz bewusst auf die Testmaterialien zurückgegriffen, welche auf Grund ihrer Konzentration verteilungsunabhängig mit vertretbarem Aufwand erfasst werden konnten (Zählung ganzer Sedimentationskammern). Zu diesem Zweck wurden dem jeweiligen Probenpool 10 Probenflaschen entnommen. Aus diesen 10 Probenflaschen der synthetischen und der natürlichen Proben wurden jeweils fünf 2 ml Sedimentationskammern befüllt und nach entsprechender Sedimentationszeit komplett ausgezählt.

2.1. Synthetische Proben

Abbildung 2 visualisiert die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung für die synthetischen Proben. Die Einzelergebnisse schwanken zwischen 101.000 und 131.500 Mikropartikel $20,02 \mu\text{m l}^{-1}$. Die in Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse der durchgeführten Varianzanalyse (ANOVA) belegen eine homogene Verteilung der Testmaterialien auf die Probenflaschen.

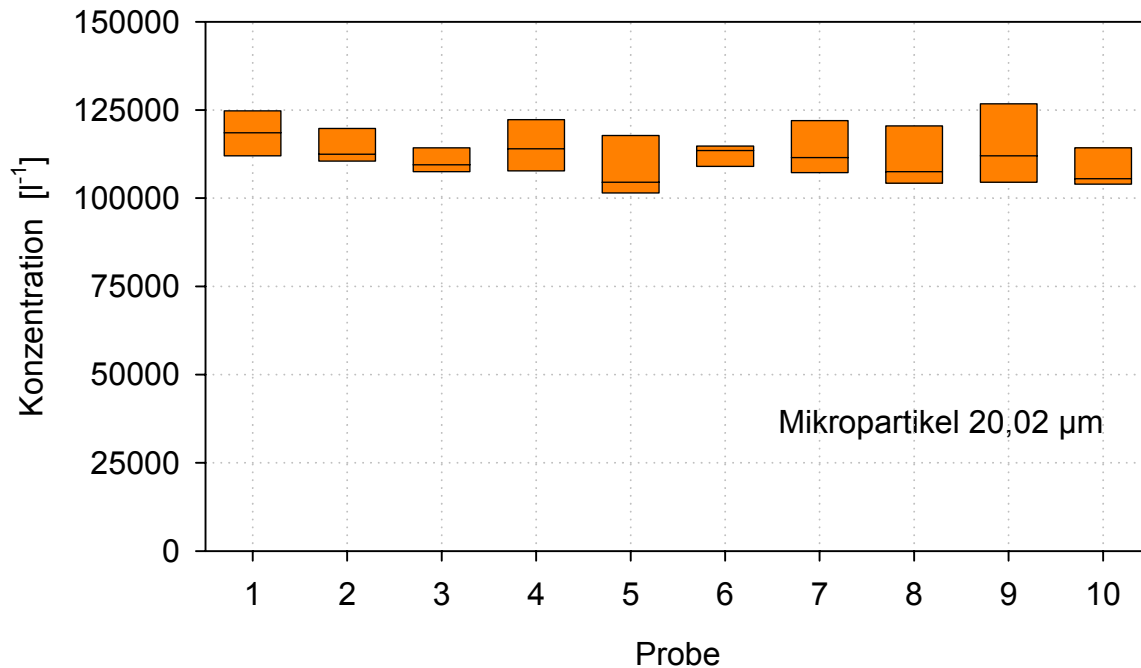


Abbildung 2: Homogenitätsuntersuchung der Mikropartikel 20,02 µm (je Probe N=5).

Tabelle 4: Homogenitätsuntersuchung der Mikropartikel 20,02, Ergebnisse ANOVA.

Mikropartikel 20,02 µm	Quadratsumme	df	Mittel der Quadrate	F	Signifikanz
Zwischen den Gruppen	443.000.000	9	49.230.000	0,722	0,686
Innerhalb der Gruppen	2.727.000.000	40	68.180.000		
Gesamt	3.170.000.000	49			

Neben der Beantwortung der wichtigen Frage der Homogenität war darüber hinaus von Interesse, inwieweit die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchungen und die Ergebnisse der Ringversuchsteilnehmer bei diesem Testmaterial übereinstimmten. Die Ergebnisse eines Mann-Whitney Tests zeigen, dass mit $p=0,202$, beide Stichproben aus der gleichen Grundgesamtheit stammen (Tabelle 4). Die Abbildung 3 visualisiert die Ergebnisse dieses Vergleichs in Form von Boxplots.

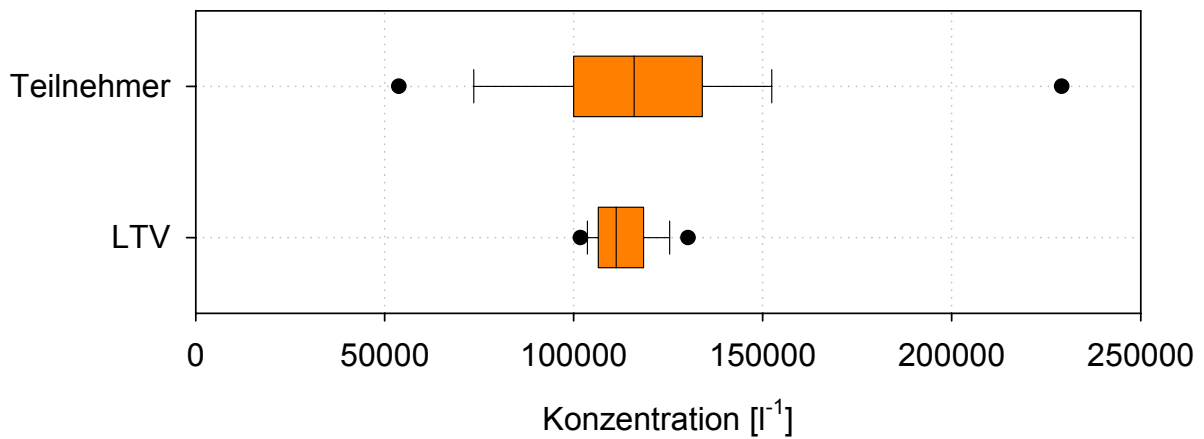


Abbildung 3: Mikropartikel 20,02 µm, Vergleich der Zählergebnisse zwischen den Teilnehmern und den Ergebnissen der Homogenitätzählung.

2.2. Natürliche Proben

Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung sind analog zu den synthetischen Proben grafisch dargestellt (Abbildung 4). Die Ergebnisse für *Trachelomonas sp.* schwanken zwischen 116.500 und 165.500 Zellen l⁻¹. Mit p=0,699 wurde auch bei diesem Testmaterial eine homogene Verteilung auf die Probenflaschen festgestellt.

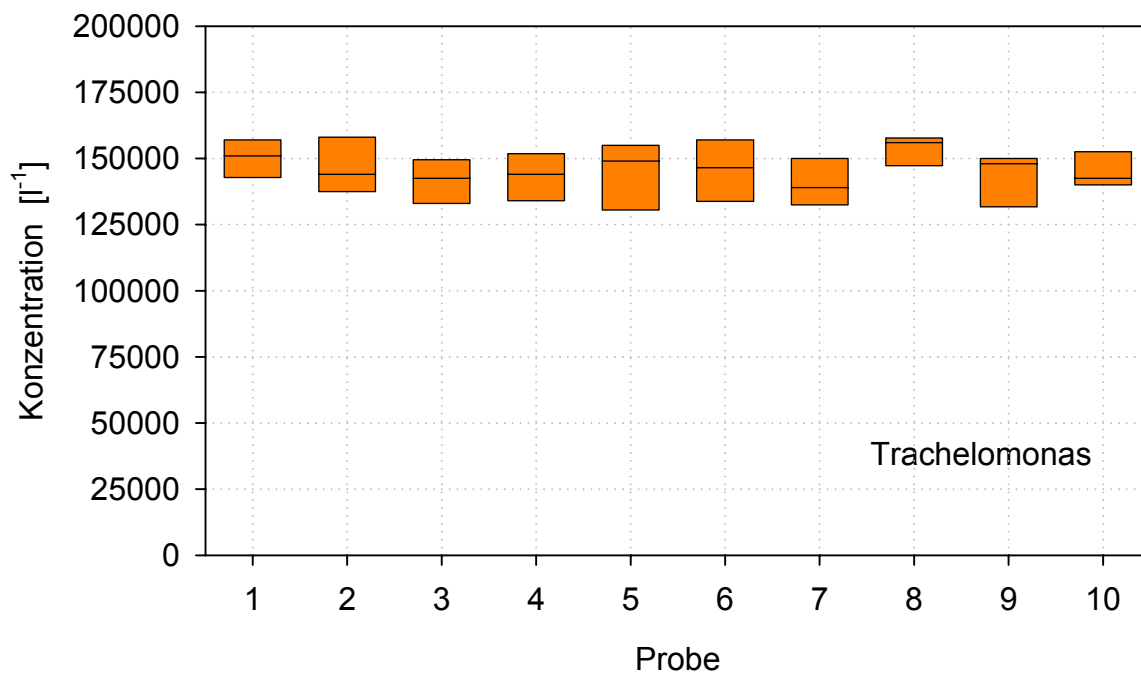


Abbildung 4: Homogenitätsuntersuchung der natürlichen Probe (je Probe N=5).

Tabelle 5: Homogenitätsuntersuchung natürlichen Probe, Ergebnisse ANOVA.

Trachelomonas	Quadratsumme	df	Mittel der Quadrate	F	Signifikanz
Zwischen den Gruppen	693.400.000	9	77.050.000	0,706	0,699
Innerhalb der Gruppen	4.362.000.000	40	109.100.000		
Gesamt	5.056.000.000	49			

Analog zu den Mikropartikeln 20,02 µm wurde auch für die ermittelten Zellzahlen von *Trachelomonas* ein Mann-Whitney Test durchgeführt. Dieser zeigt, dass mit $p=0,169$ beide Stichproben aus der gleichen Grundgesamtheit stammen (Tabelle 5). Die Abbildung 5 visualisiert die Ergebnisse dieses Vergleichs in Form von Boxplots.

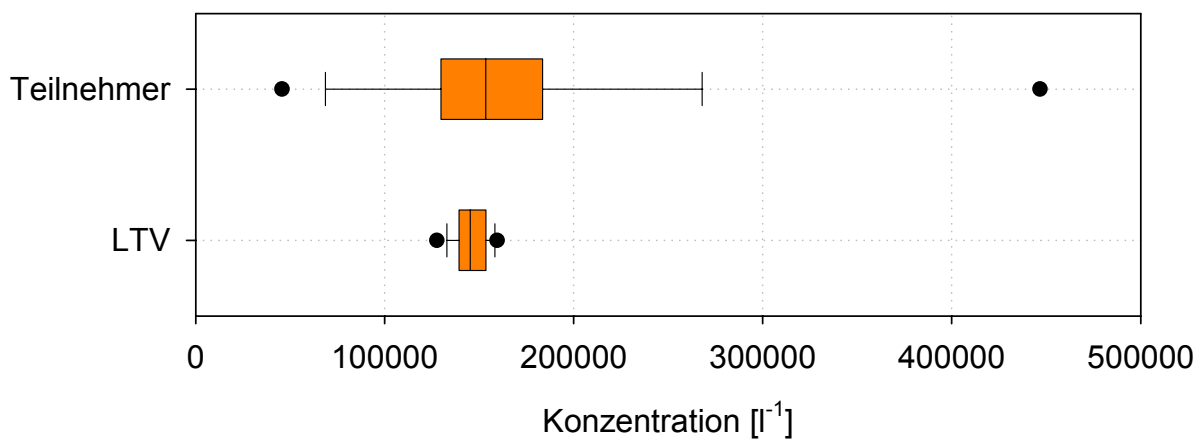


Abbildung 5: Natürliche Probe (*Trachelomonas*), Vergleich der Zählergebnisse zwischen den Teilnehmern und den Ergebnissen der Homogenitätszählung.

2.3. Ergänzende Statistik

Einfache Varianzanalysen sind zur Homogenitätsüberprüfung unter Umständen – d.h. bei zu geringer als auch bei zu hoher analytischer Präzision – problematisch. Des Weiteren wird die Zwischen-Proben-Varianz aufgrund der relativ hohen Anzahl von Freiheitsgraden oft nicht ausreichend genau ermittelt. Darüber hinaus liegt die Präzision eines einzelnen Labors oft bei ca. 30%, welche entsprechend Protocol for Proficiency Testing (Thomson et al. 2006) als Zielstandardabweichung gefordert ist. Die Ergebnisse der Homogenitätszählungen wurden deshalb zusätzlich mit dem Fearn-Test überprüft

(Fearn & Thomson 2001), der dieser Problematik entsprechend Rechnung trägt. Die zugrunde gelegte Zielstandardabweichung wurde aus einer vorangegangenen Laborvergleichsuntersuchungen ermittelt (Meybohm et al. 2005). Im Ergebnis dieser Analyse zeigte sich, dass die geschätzten Varianzen zwischen den Proben sowohl bei den synthetischen als auch bei den natürlichen Proben geringer als der jeweils kritische Wert der Testvariablen nach Fearn & Thomson (2001) waren. Insofern bestätigen auch die Ergebnisse des Fearn-Tests eine ausreichende Homogenität sowohl der synthetischen als auch der natürlichen Proben.

3. Ergebnisse

3.1. Komponente 1: Synthetische Proben

Nachfolgende Abbildungen zeigen die Ergebnisse der synthetischen Proben. Die Abbildung 6 gibt einen visuellen Eindruck über die Testmaterialien. Im Fall der Konzentration der drei Größenfraktionen der Mikropartikel werden jeweils der Labormittelwert und die Standardabweichung abgebildet. In die Abbildungen sind jeweils die obere und untere Toleranzgrenze sowie der robuste Mittelwert eingetragen. Im Fall der Größmessungen sind jeweils der Labormittelwert sowie die Einzelmessungen visualisiert. Analog zur Konzentration sind hier der Referenzwert und die Toleranzgrenzen dargestellt.

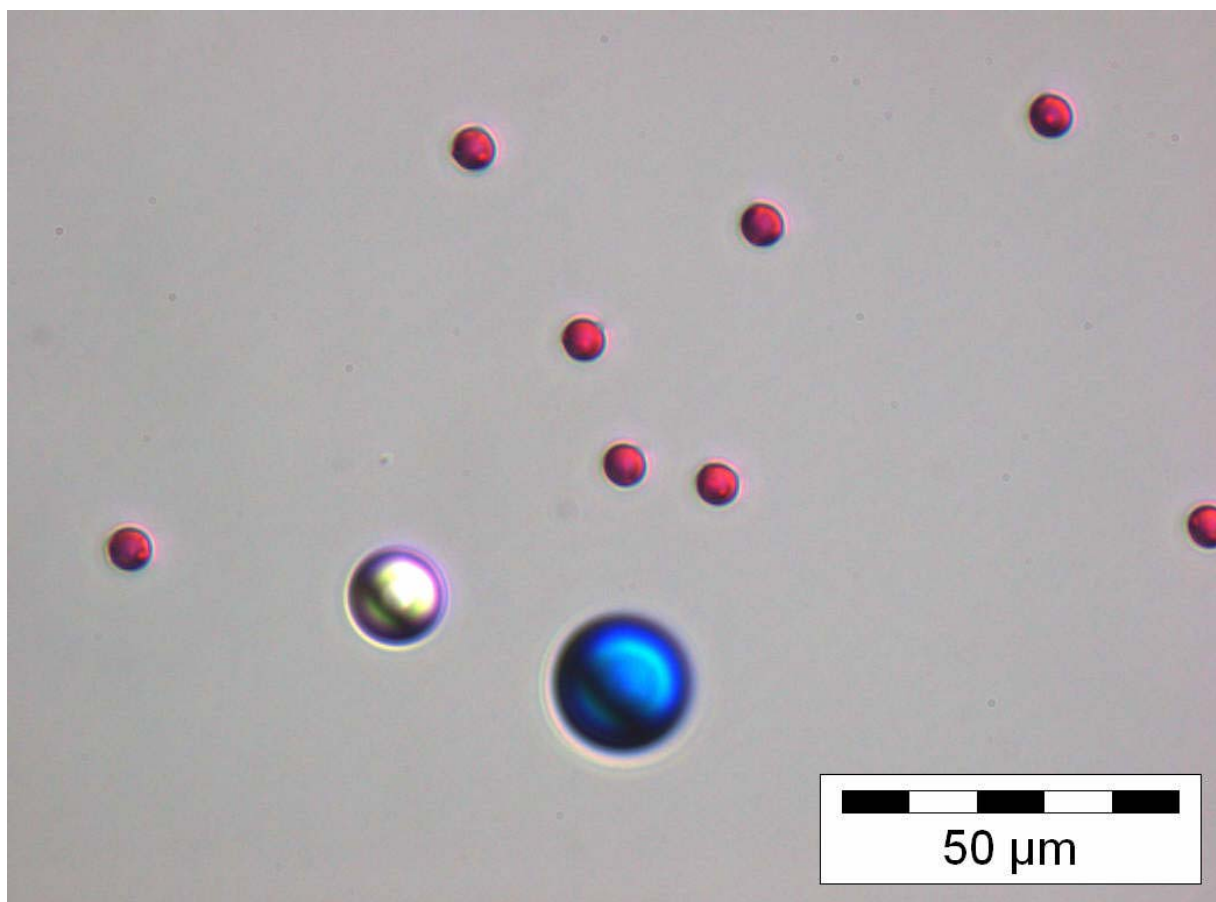


Abbildung 6: Synthetische Proben und deren Testmaterialien.

Probe:	Synthetische Probe	Robuster Mittelwert:	113.252 Partikel/l
Merkmal:	Mikropartikel 20,02 µm	Rel. Vergleichs - STD:	23,80%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	9,41%
Anzahl der Teilnehmer:	65	Toleranzgrenzen ($ Zu\text{-score} < 2,0$):	64.370 - 175.248 Partikel/l

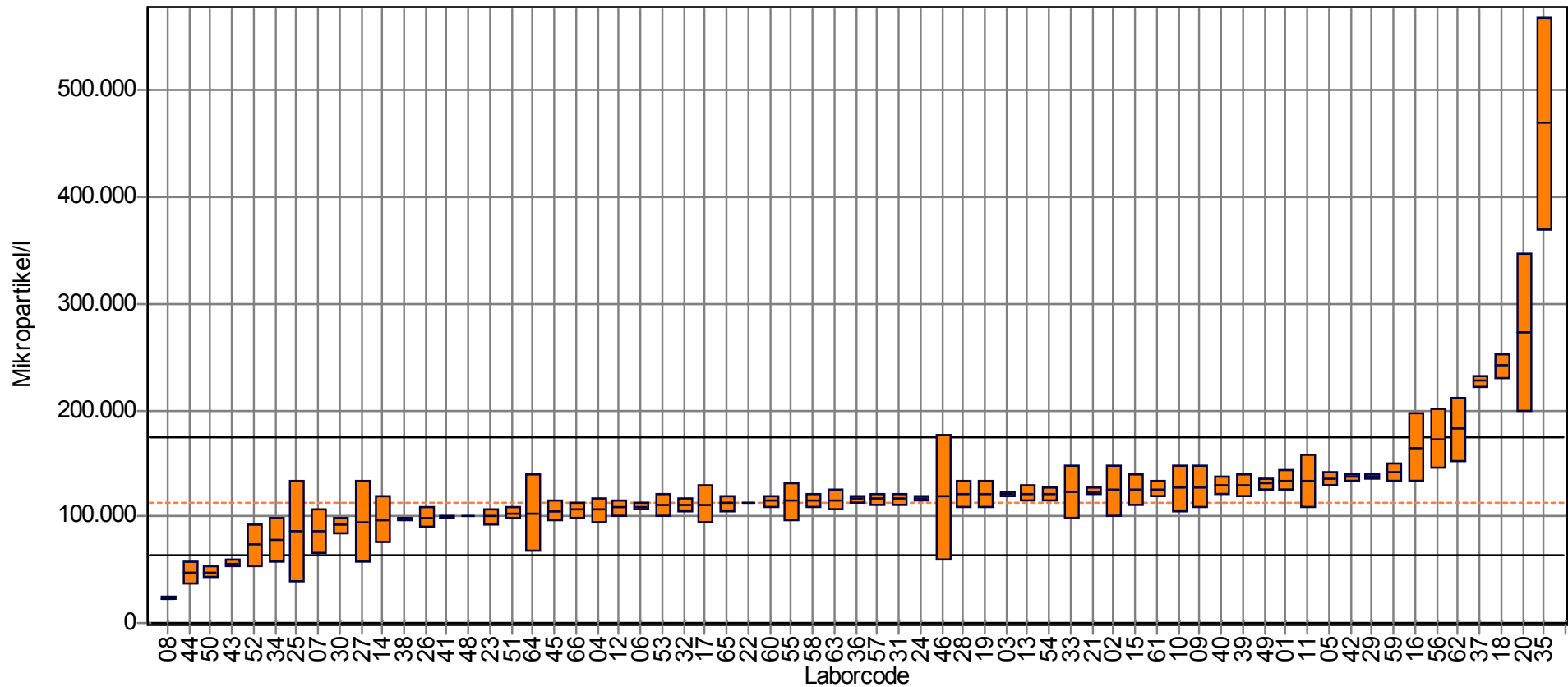


Abbildung 7: Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung der Mikropartikel 20,02 µm, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Synthetische Probe	Robuster Mittelwert:	1.143.412 Partikel/l
Merkmal:	Mikropartikel 13,84 µm	Rel. Vergleichs - STD:	37,40%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	8,43%
Anzahl der Teilnehmer:	65	Toleranzgrenzen (Zu-score <2,0):	409.689 - 2.219.743 Partikel/l

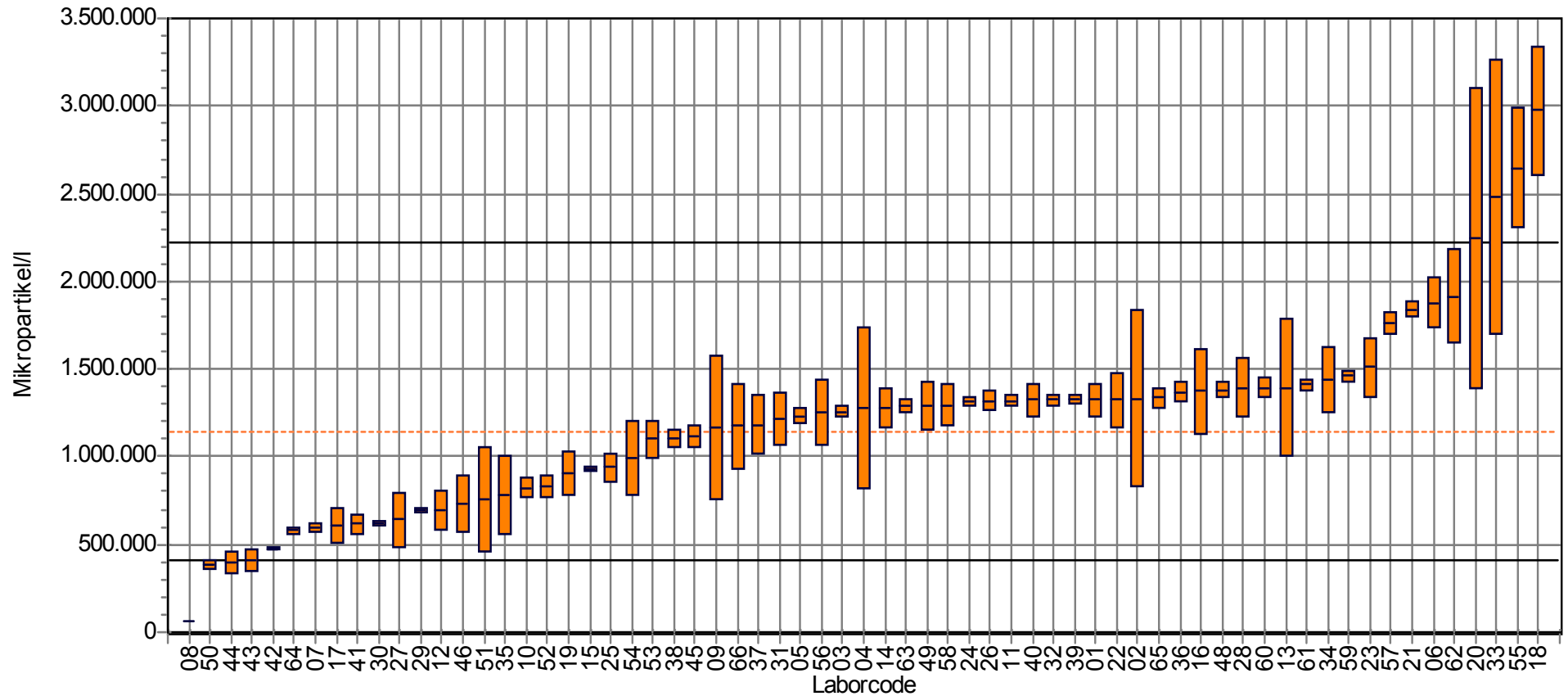


Abbildung 8: Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung der Mikropartikel 13,84 µm, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Synthetische Probe	Robuster Mittelwert:	10.517.222 Partikel/l
Merkmal:	Mikropartikel 5,84 µm	Rel. Vergleichs - STD:	33,50%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	10,22%
Anzahl der Teilnehmer:	65	Toleranzgrenzen (Zu-score <2,0):	4.342.284 - 19.178.895 Partikel/l

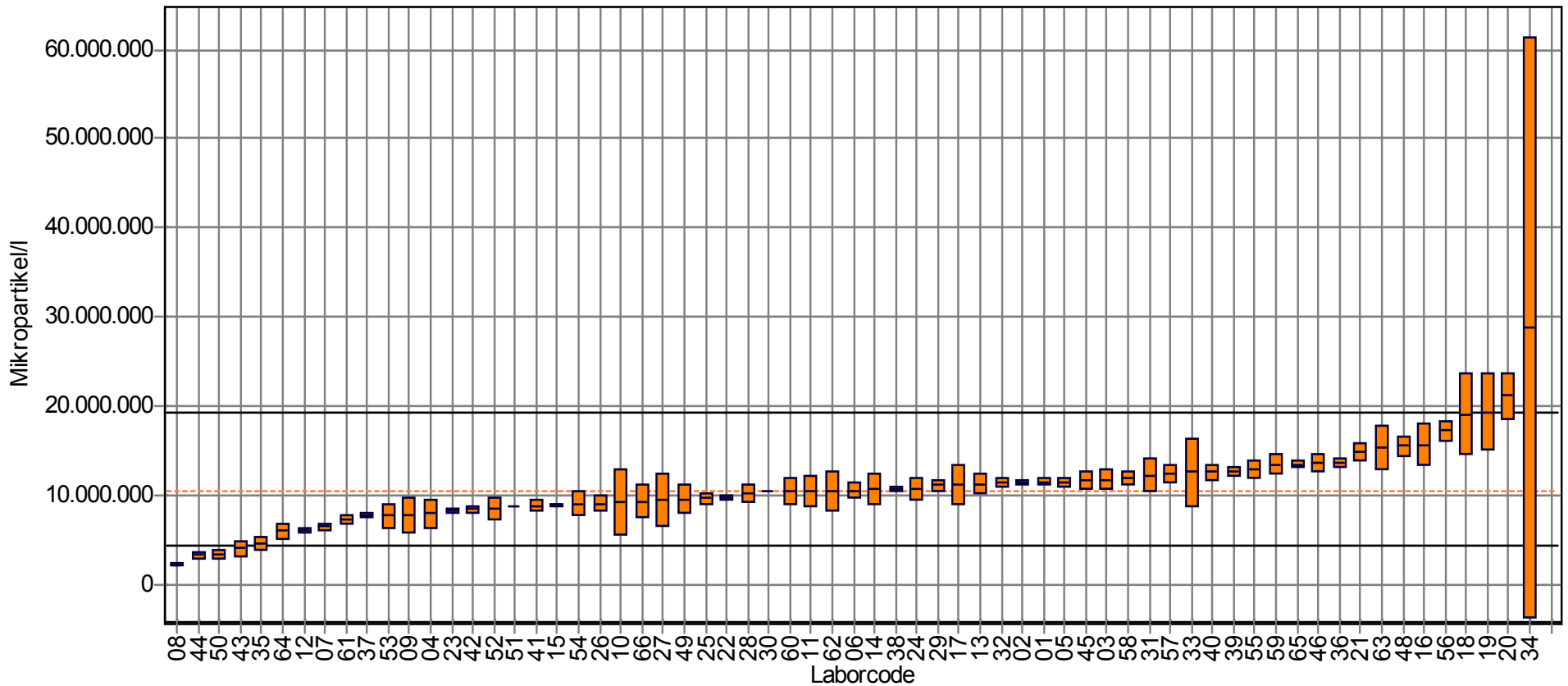


Abbildung 9: Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung der Mikropartikel 5,84 µm, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Synthetische Probe	Referenzwert:	20,02 μm
Merkmal:	Vermessung Mikropartikel blau	Rel. Vergleichs - STD:	3,01%
Method:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	1,56%
Anzahl der Teilnehmer:	65	Toleranzgrenzen ($ Z\text{-score} < 2,0$):	19,20 - 21,66 μm

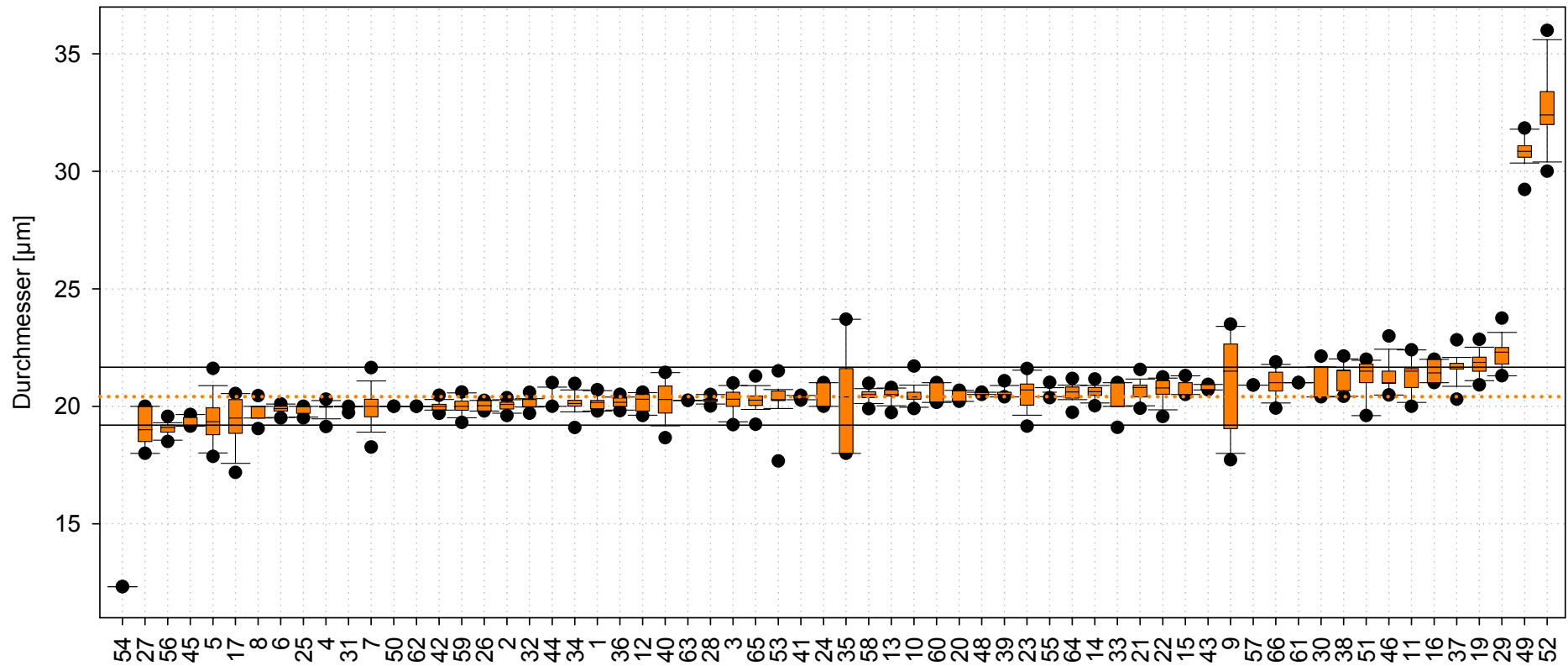


Abbildung 10: Ergebnisse Vermessung der Mikropartikel 20,02 μm , Labormittelwert, 25/75%-Percentil (Boxen), Referenzwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Synthetische Probe	Referenzwert:	13,84 μm
Merkmal:	Vermessung Mikropartikel weiß	Rel. Vergleichs - STD:	4,99%
Method:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	2,13%
Anzahl der Teilnehmer:	65	Toleranzgrenzen ($ Z\text{-score} < 2,0$):	12,59 - 15,38 μm

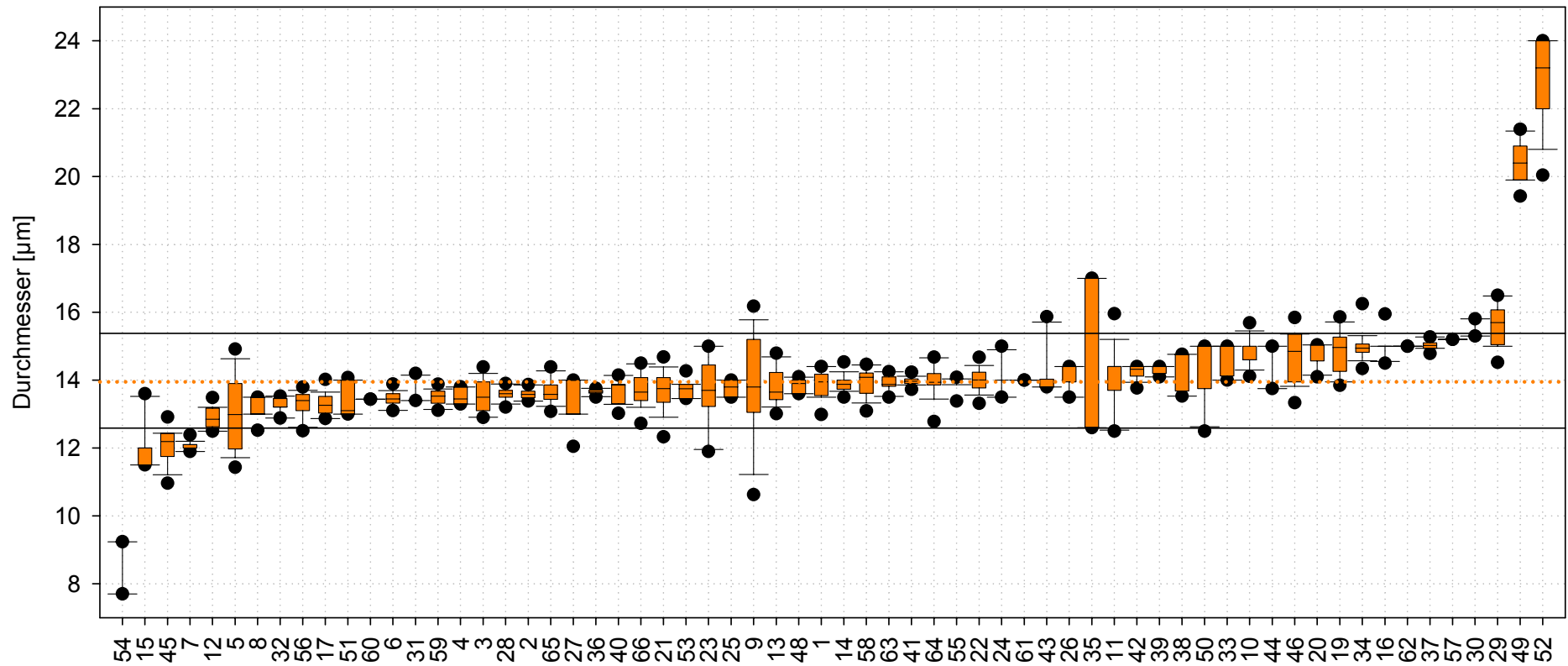


Abbildung 11: Ergebnisse Vermessung der Mikropartikel 13,84 μm , Labormittelwert, 25/75%-Percentil (Boxen), Referenzwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Synthetische Probe	Referenzwert:	5,84 μm
Merkmal:	Vermessung Mikropartikel rot	Rel. Vergleichs - STD:	7,03%
Method:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	4,25%
Anzahl der Teilnehmer:	65	Toleranzgrenzen ($ \text{Zu-score} < 2,0$):	5,47 - 7,25 μm

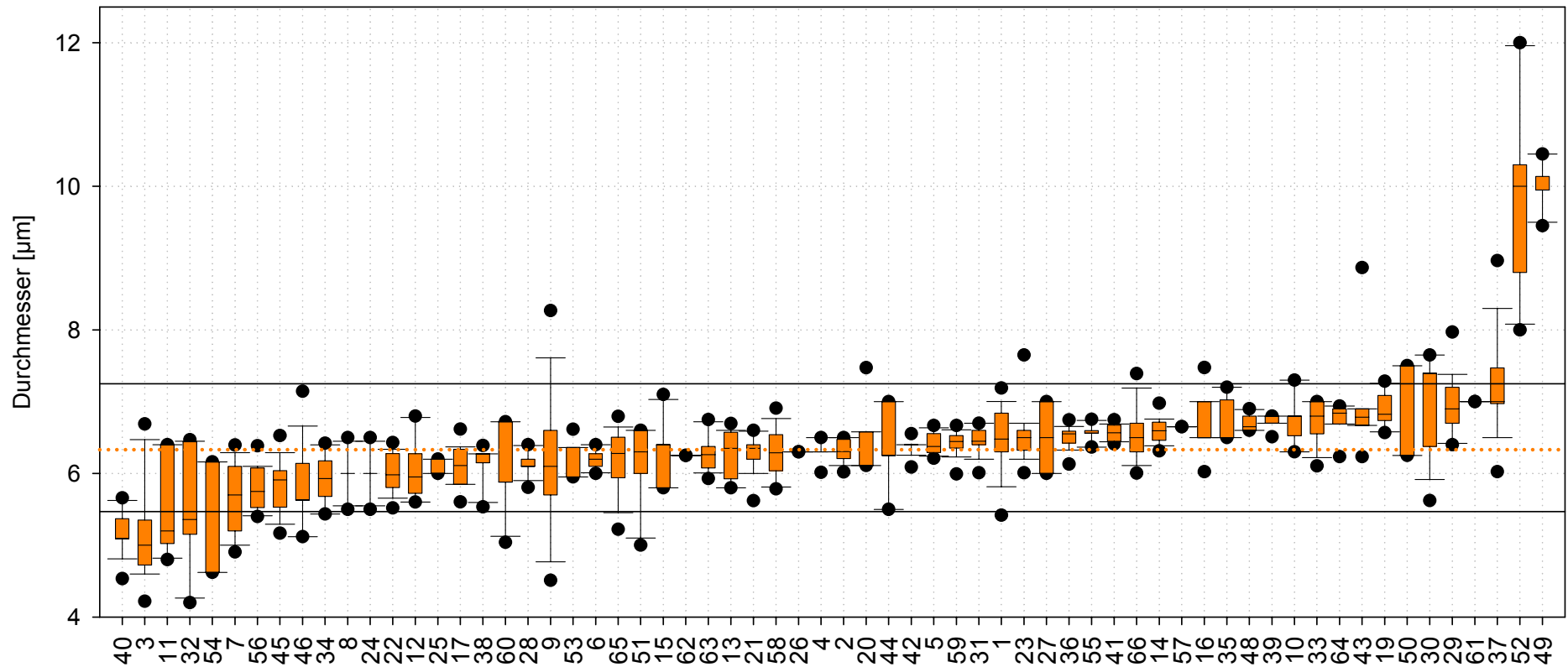


Abbildung 12: Ergebnisse Vermessung der Mikropartikel 5,84 μm , Labormittelwert, 25/75%-Percentil (Boxen), Referenzwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

3.2. Komponente 2: Natürliche Proben

3.2.1. Zellzahlen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Zellzahlbestimmung in der natürlichen Probe dargestellt. Abbildung 13 zeigt Beispiele häufiger Phytoplankter in den Proben. Es folgt im Anschluss die Darstellung der Ergebnisse der Gesamtzellzahlbestimmung. Die weiteren Abbildungen in diesem Abschnitt bilden die Ergebnisse auf der Ebene der Algenklassen ab. In die entsprechenden Abbildungen sind jeweils die obere und untere Toleranzgrenze sowie der robuste Mittelwert eingetragen.

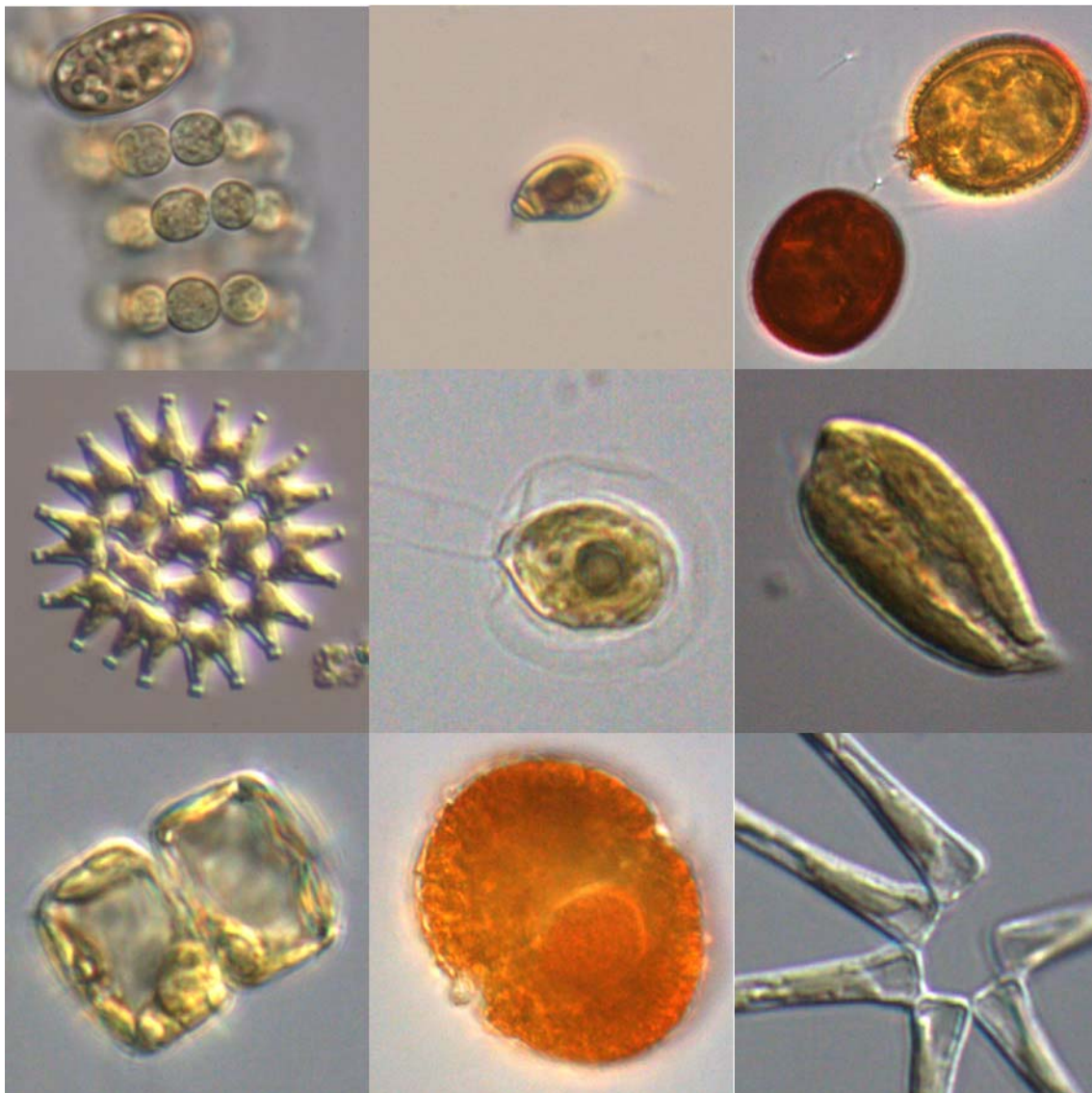


Abbildung 13: Häufige Arten in der natürlichen Probe.

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	845.734 Zellen/l/l
Merkmal:	Gesamtzellzahl	Rel. Vergleichs - STD:	39,40%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	11,31%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen ($ Zu\text{-score} < 2,0$):	281.747 - 1.692.010 Zellen/l

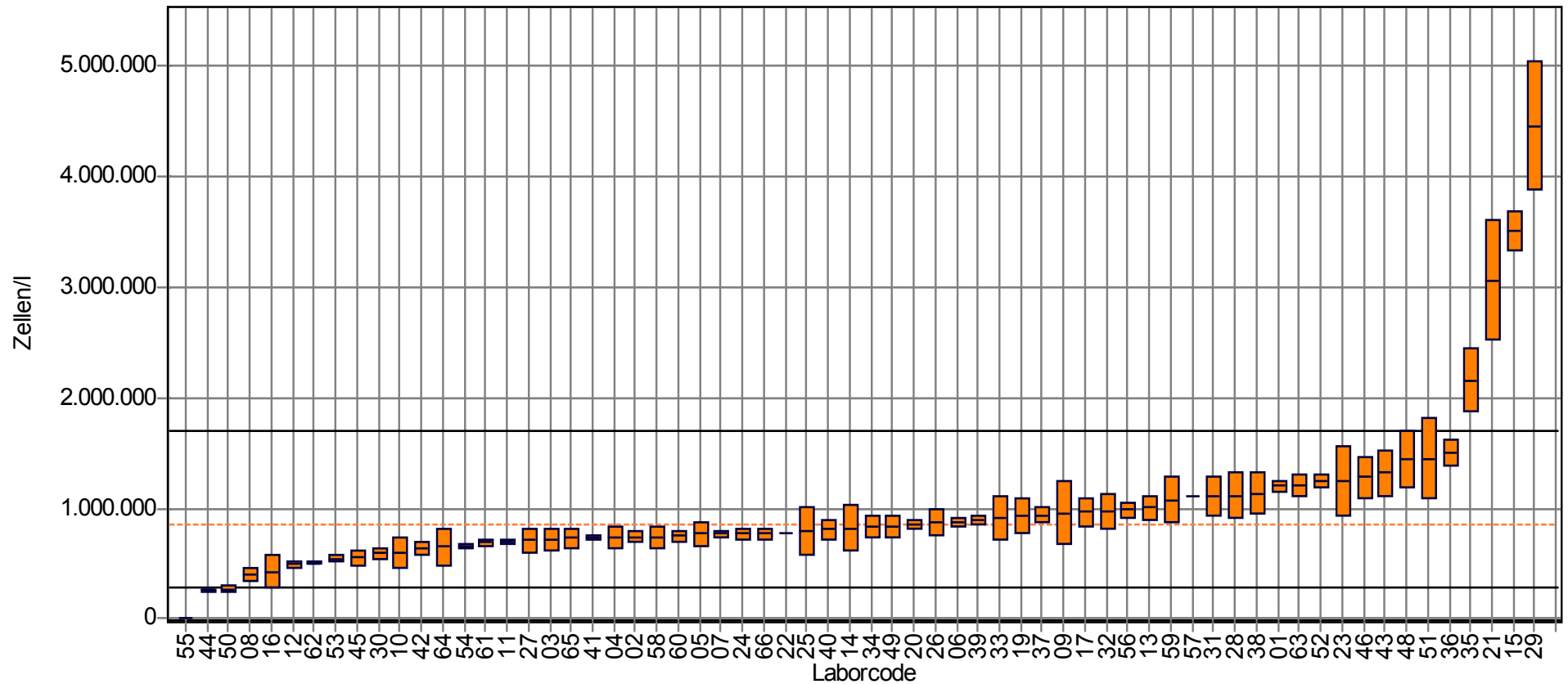


Abbildung 14: Ergebnisse der Gesamtzellzahlbestimmung der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	387.830 Zellen/l/l
Merkmal:	Bacillariophyceae Abundanz	Rel. Vergleichs - STD:	35,13%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	11,55%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen ($ Zu\text{-score} < 2,0$):	151.014 - 726.014 Zellen/l/l

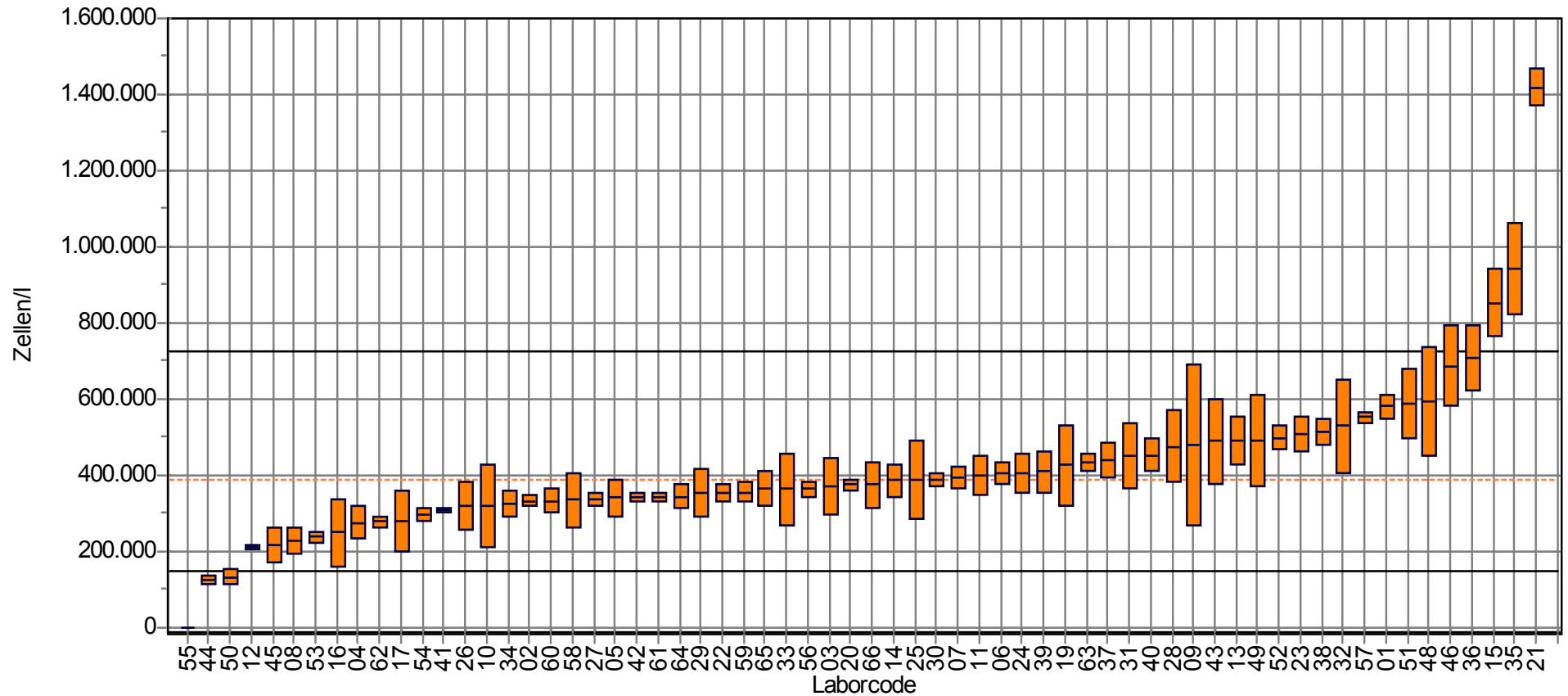


Abbildung 15: Ergebnisse der Zellzahlbestimmung der Bacillariophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	69.380 Zellen/l/l
Merkmal:	Chlorophyceae Abundanz	Rel. Vergleichs - STD:	50,01%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	23,41%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen ($ Zu\text{-score} < 2,0$):	16.284 - 160.652 Zellen/l

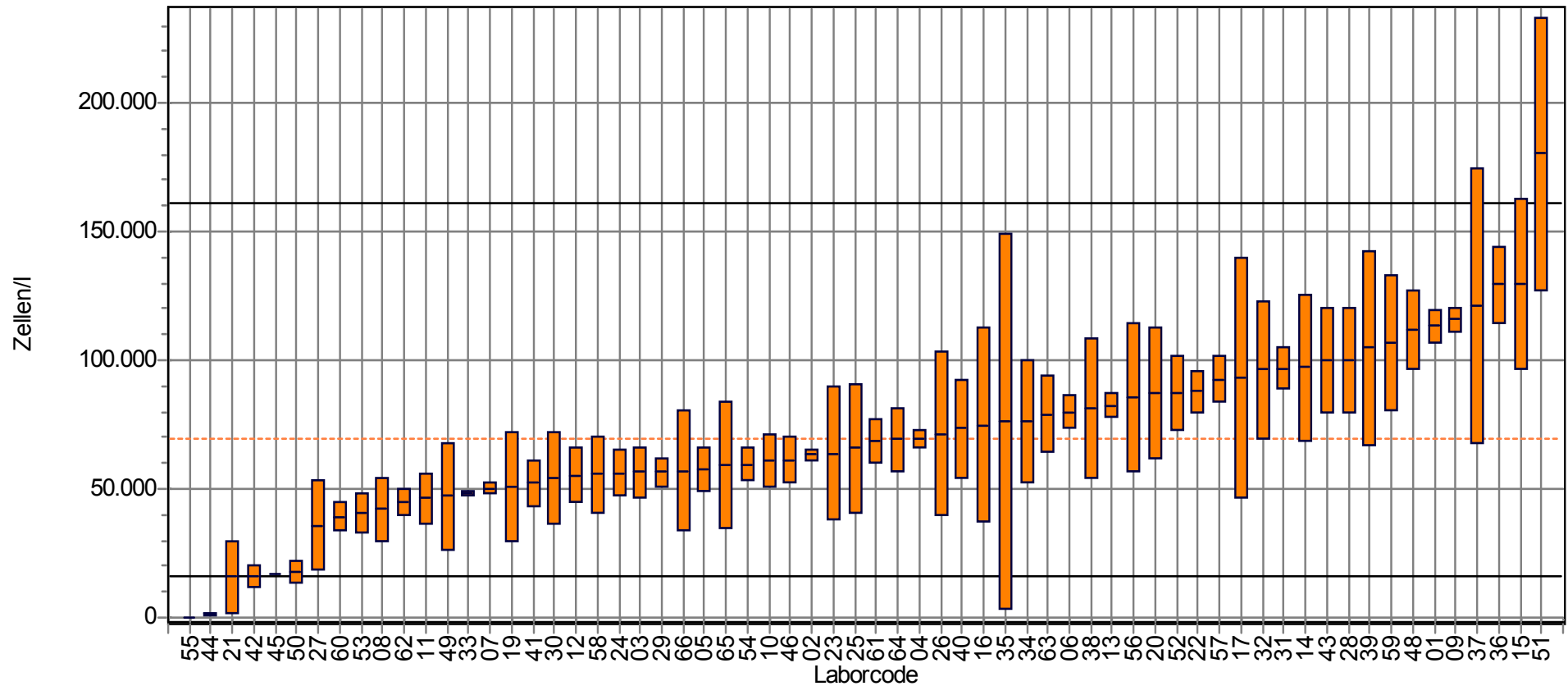


Abbildung 16: Ergebnisse der Zellzahlbestimmung der Chlorophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	12.401 Zellen/l/l
Merkmal:	Cryptophyceae Abundanz	Rel. Vergleichs - STD:	57,06%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	32,39%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen ($ Z\text{-score} < 2,0$):	2.440 - 31.229 Zellen/l

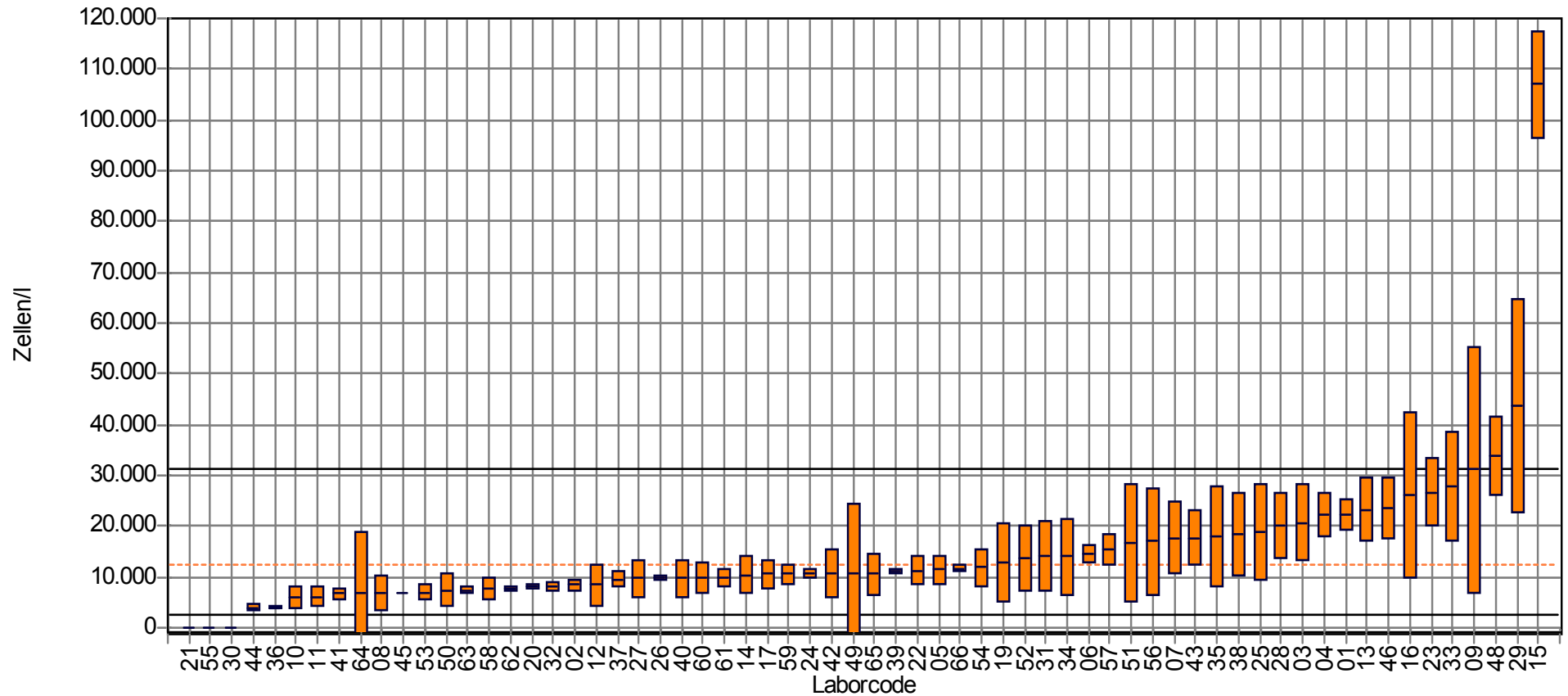


Abbildung 17: Ergebnisse der Zellzahlbestimmung der Cryptophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	191.253 Zellen/l/l
Merkmal:	Cyanophyceae Abundanz	Rel. Vergleichs - STD:	68,76%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	22,71%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen ($ Zu\text{-score} < 2,0$):	31.000 - 544.533 Zellen/l

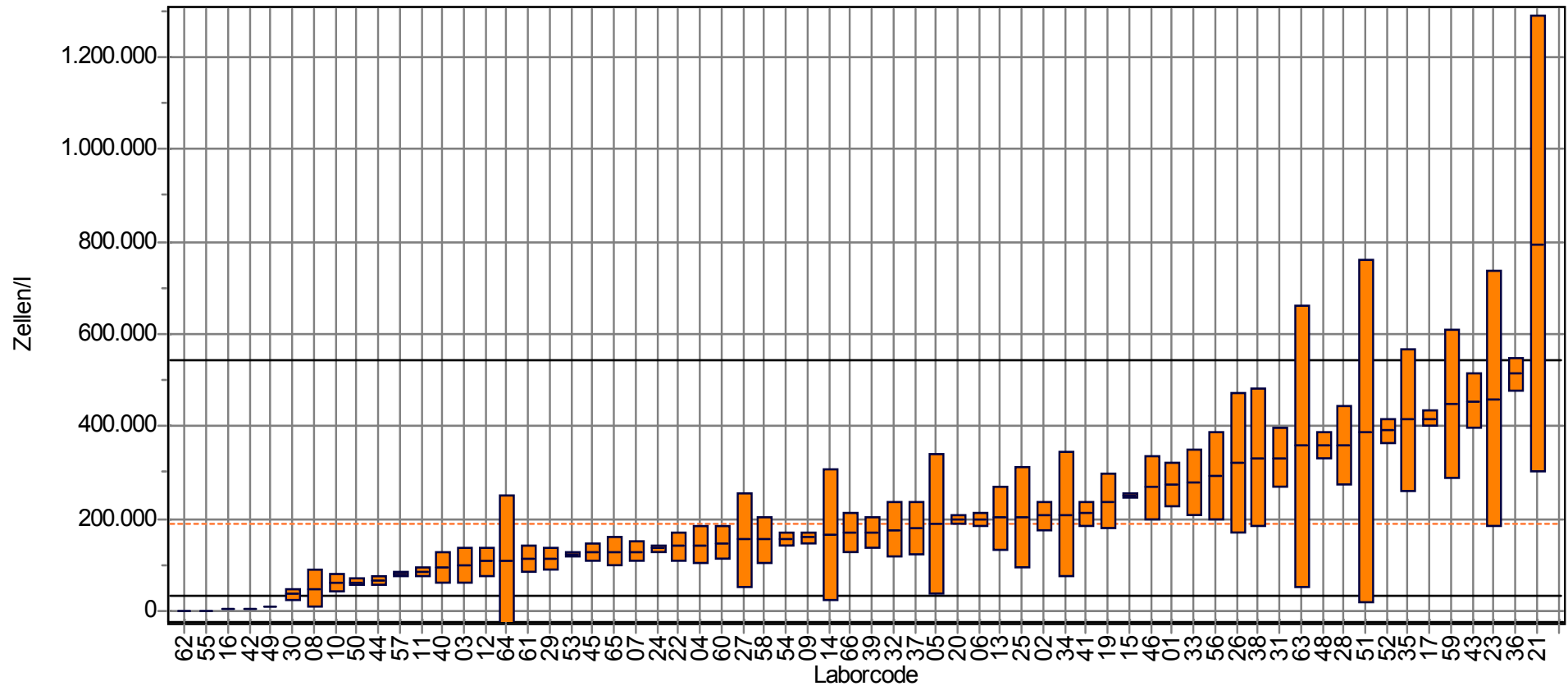


Abbildung 18: Ergebnisse der Zellzahlbestimmung der Cyanophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	8.939 Zellen/l/l
Merkmal:	Dinophyceae Abundanz	Rel. Vergleichs - STD:	41,45%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	18,65%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen (Zu-score <2,0):	2.767 - 18.435 Zellen/l

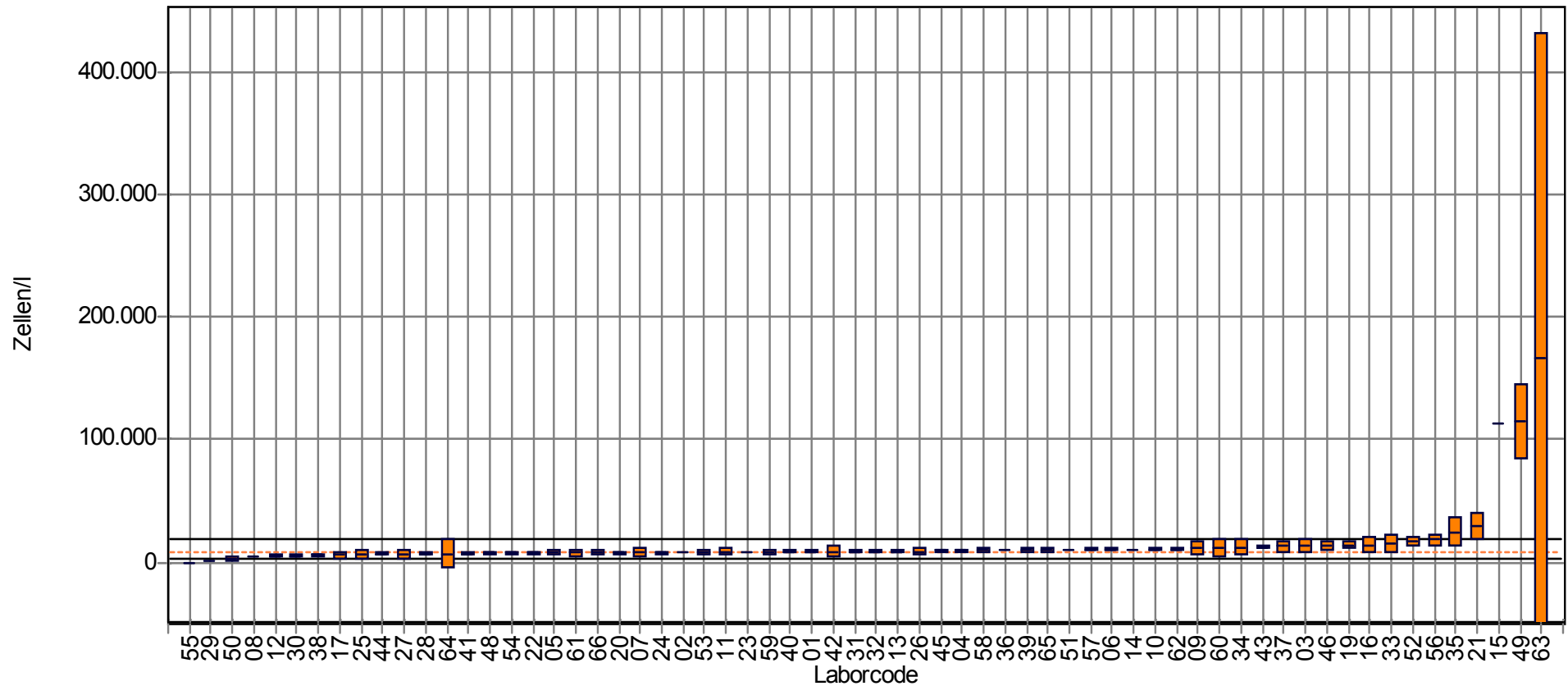


Abbildung 19: Ergebnisse der Zellzahlbestimmung der Dinophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

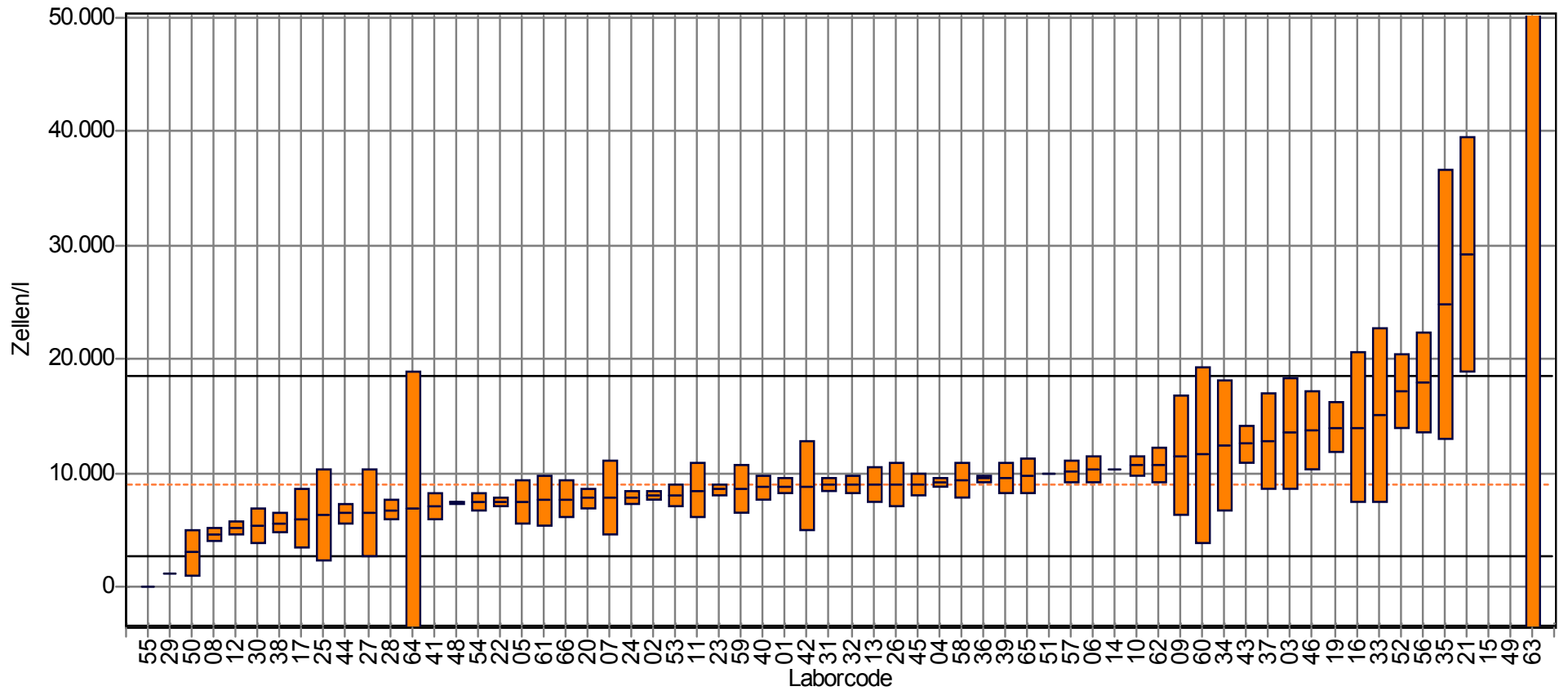


Abbildung 20: Ergebnisse der Zellzahlbestimmung der Dinophyceae in der natürlichen Probe (vergrößerte Darstellung), Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	154.814 Zellen/l/l
Merkmal:	Euglenophyceae Abundanz	Rel. Vergleichs - STD:	30,94%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	13,49%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen (Zu-score <2,0):	69.968 - 276.600 Zellen/l

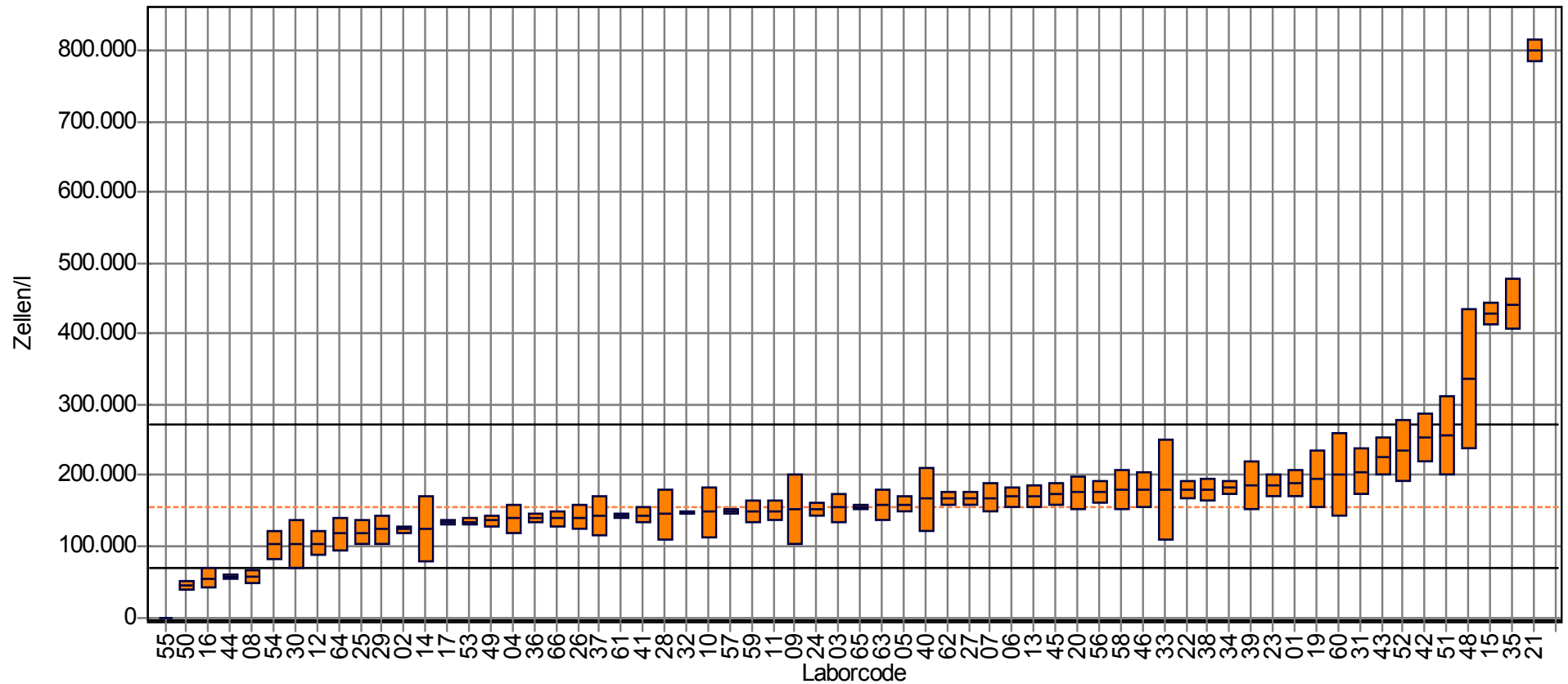


Abbildung 21: Ergebnisse der Zellzahlbestimmung der Euglenophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	1.495 Zellen/l/l
Merkmal:	Übrige Klassen Abundanz	Rel. Vergleichs - STD:	322,40%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	322,40%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen ($ Zu\text{-score} < 2,0$):	321 - 14.902 Zellen/l

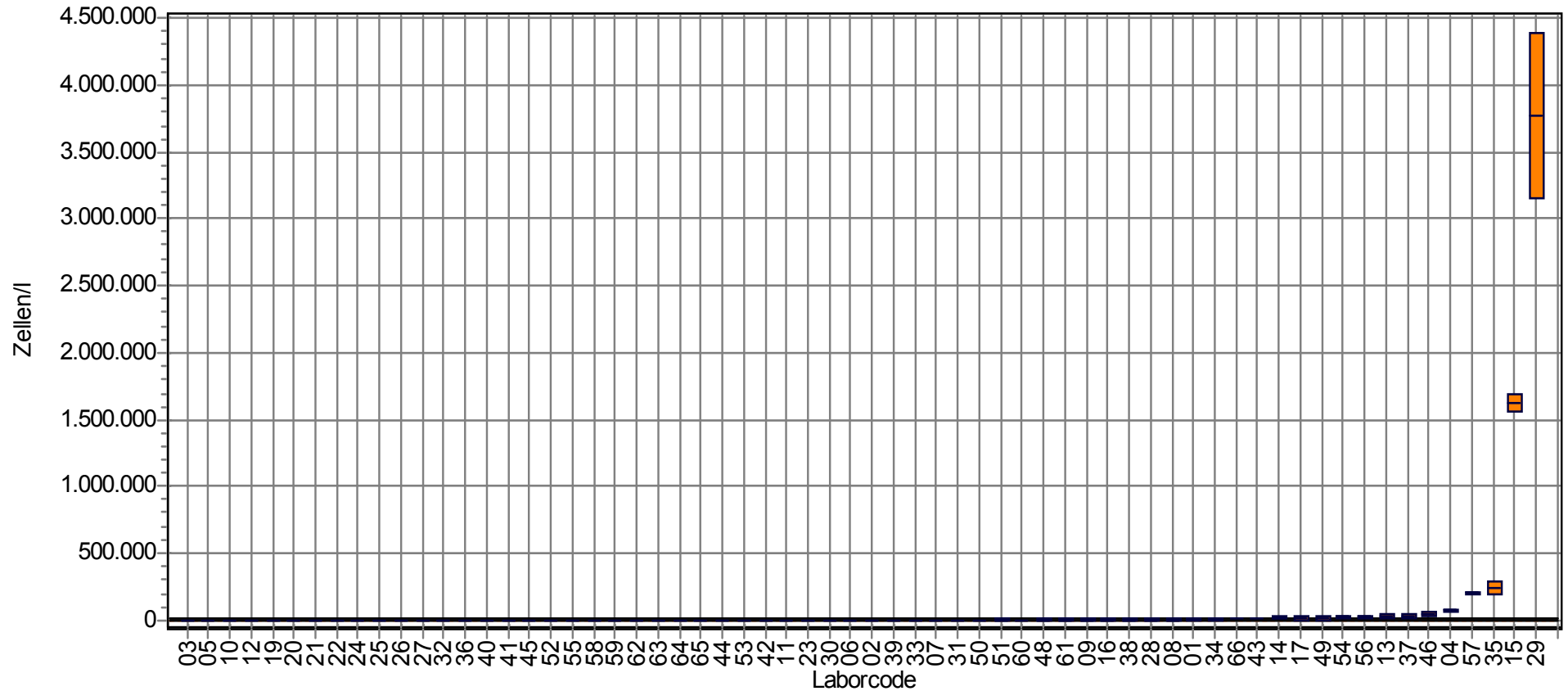


Abbildung 22: Ergebnisse der Zellzahlbestimmung der Übrigen Klassen in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

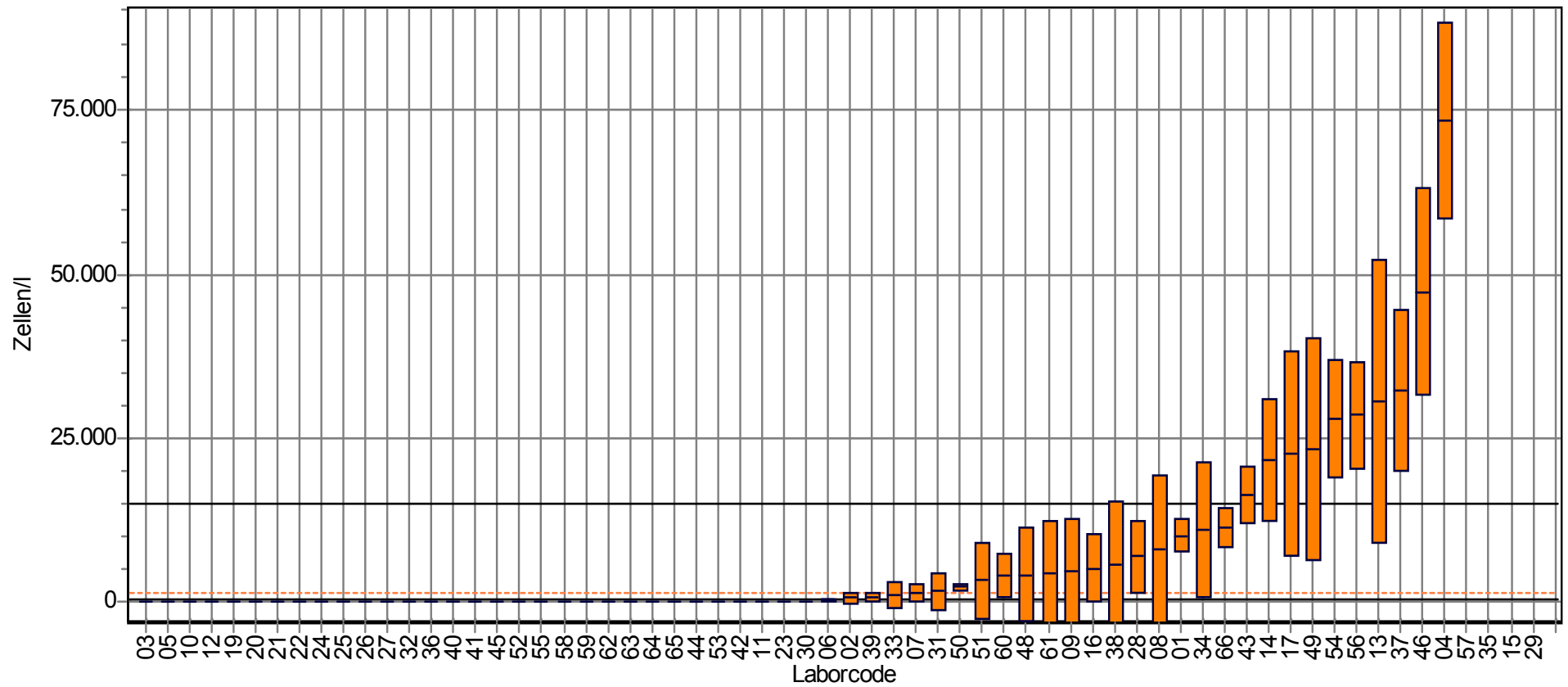


Abbildung 23: Ergebnisse der Zellzahlbestimmung der Übrigen Klassen in der natürlichen Probe (vergrößerte Darstellung), Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (Linien).

3.2.2. Gesamtbiovolumen und Biovolumenanteile der Algenklassen

In Abbildung 24 sind die mittleren relativen Anteile der Algenklassen am Gesamtbiovolumen dargestellt (Mittelwerte aus den Ergebnissen der Ringversuchsteilnehmer). Die weiteren Abbildungen in diesem Abschnitt zeigen die absoluten Gesamtbiovolumina sowie die relativen Anteile der einzelnen Algenklassen. Analog zu den vorherigen Darstellungen sind auch hier jeweils die obere und untere Toleranzgrenze sowie der robuste Mittelwert eingetragen.

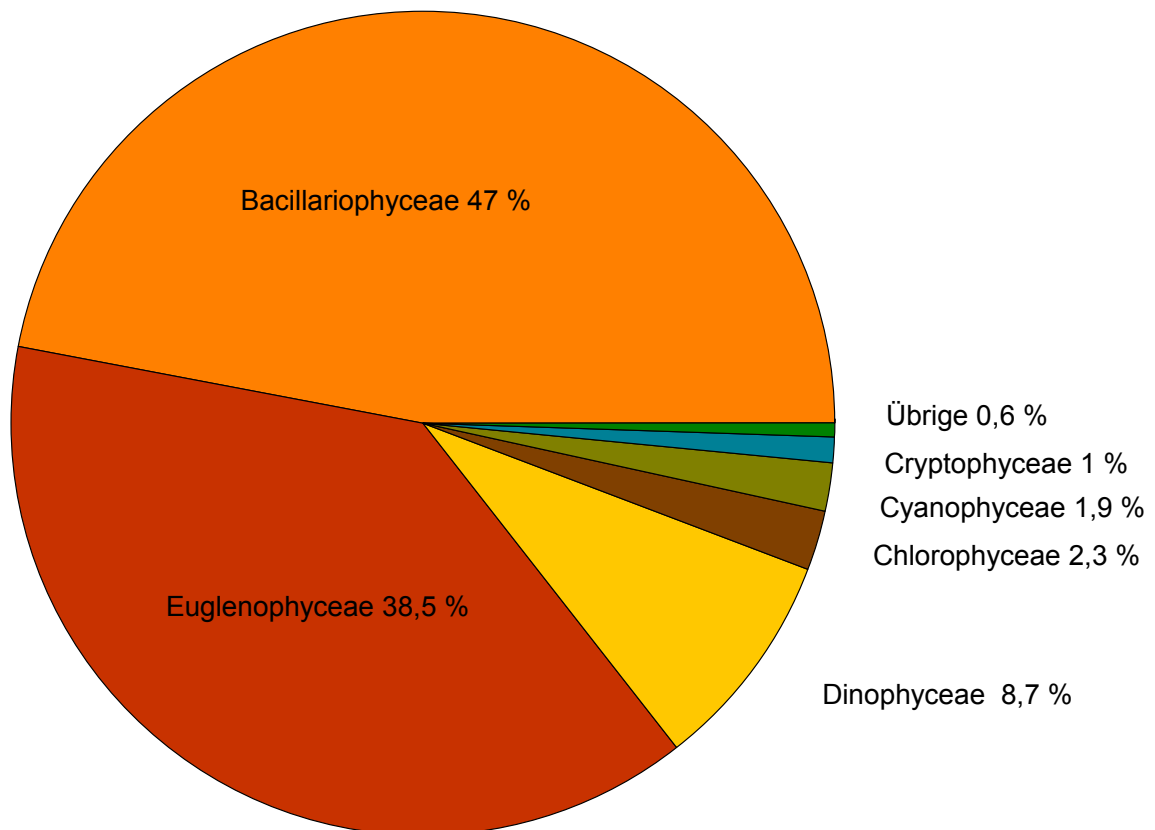


Abbildung 24: Biovolumenanteile der Algenklassen (Mittelwert über alle Teilnehmer).

Abbildung 25 zeigt die Ergebnisse des Gesamtbiovolumens aller Teilnehmer auf einer logarithmierten Ordinate. Die Ergebnisse der Labore 54, 04, 42, 51, 35, 27, 40 und 46 liegen z. T. mehrere Größenordnungen über dem robusten Mittelwert. Es ist davon auszugehen, dass diese extrem hohen und unplausiblen Werte durch Umrechnungsfehler zustande kamen. Diese Ergebnisse wurden als Ausreißer behandelt und bei der Berechnung des robusten Mittelwertes und der Toleranzgrenzen nicht berücksichtigt.

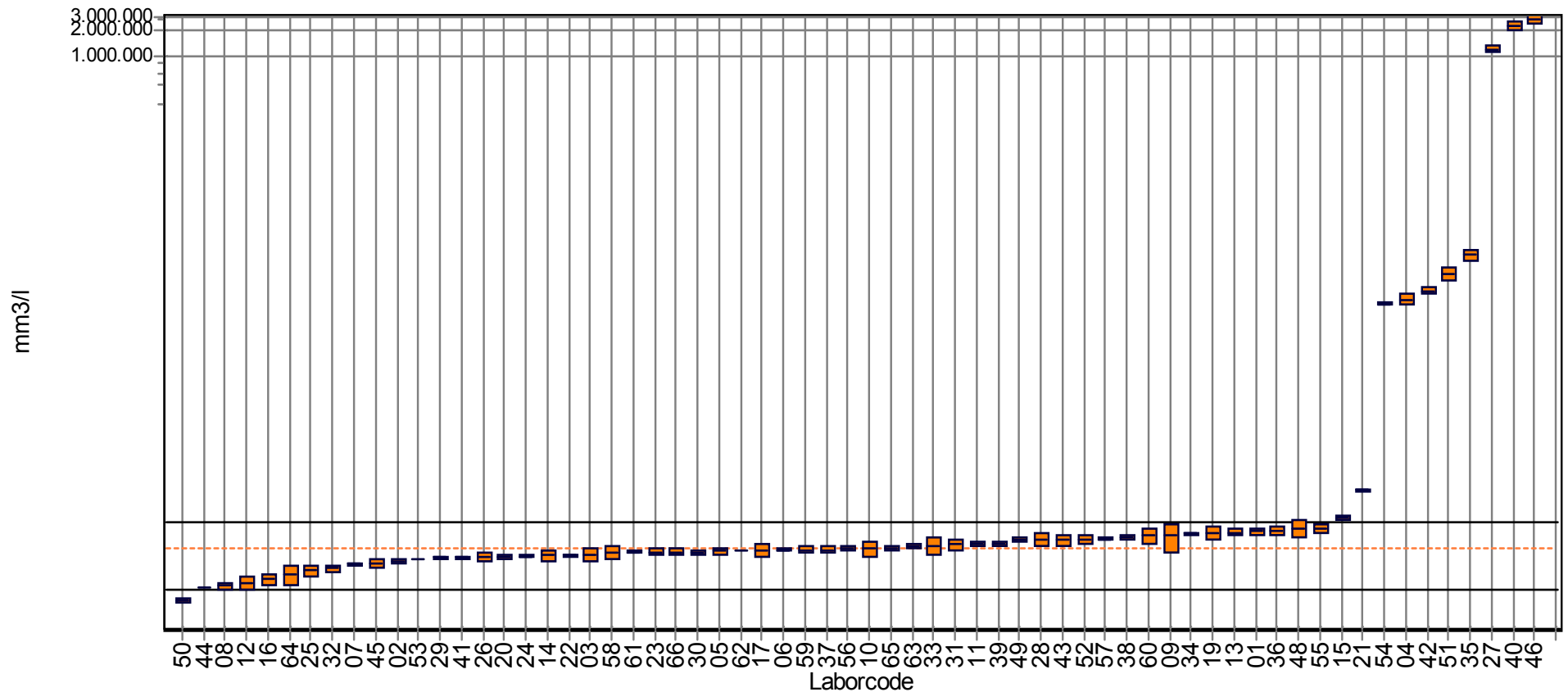


Abbildung 25: Ergebnisse der Gesamtbiovolumenbestimmung in der natürlichen Probe.

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	1,59 mm ³ /l
Merkmal:	Gesamt-Biovolumen	Rel. Vergleichs - STD:	40,00%
Methoden:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	8,52%
Anzahl der Teilnehmer:	56	Toleranzgrenzen (Zu-score <2,0):	0,52 - 3,21 mm ³ /l

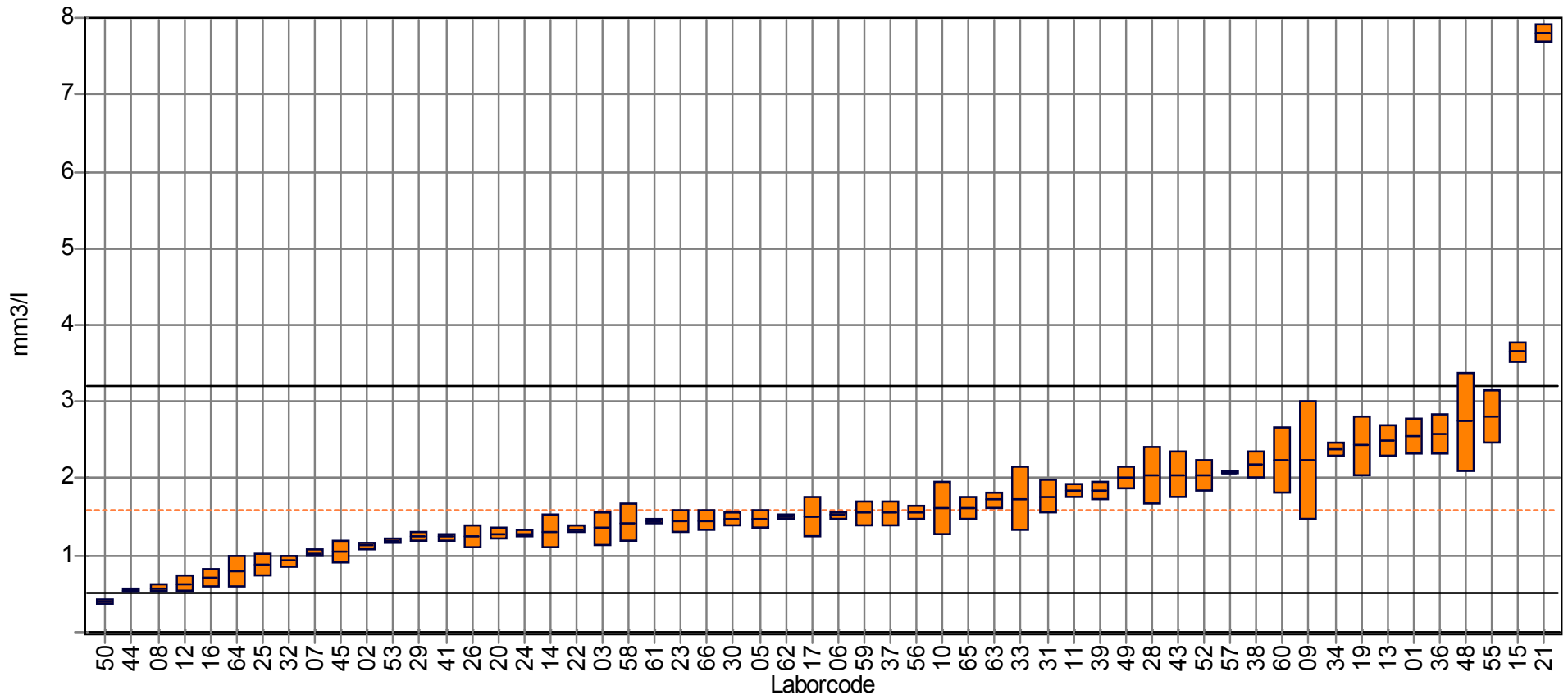


Abbildung 26: Ergebnisse der Gesamtbiovolumenbestimmung in der natürlichen Probe ohne Ausreißer-Labore. Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	46,70%
Merkmal:	Bacillariophyceae Biovolumenanteil	Rel. Vergleichs - STD:	23,57%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	8,53%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen (Zu-score <2,0):	26,7 - 72%

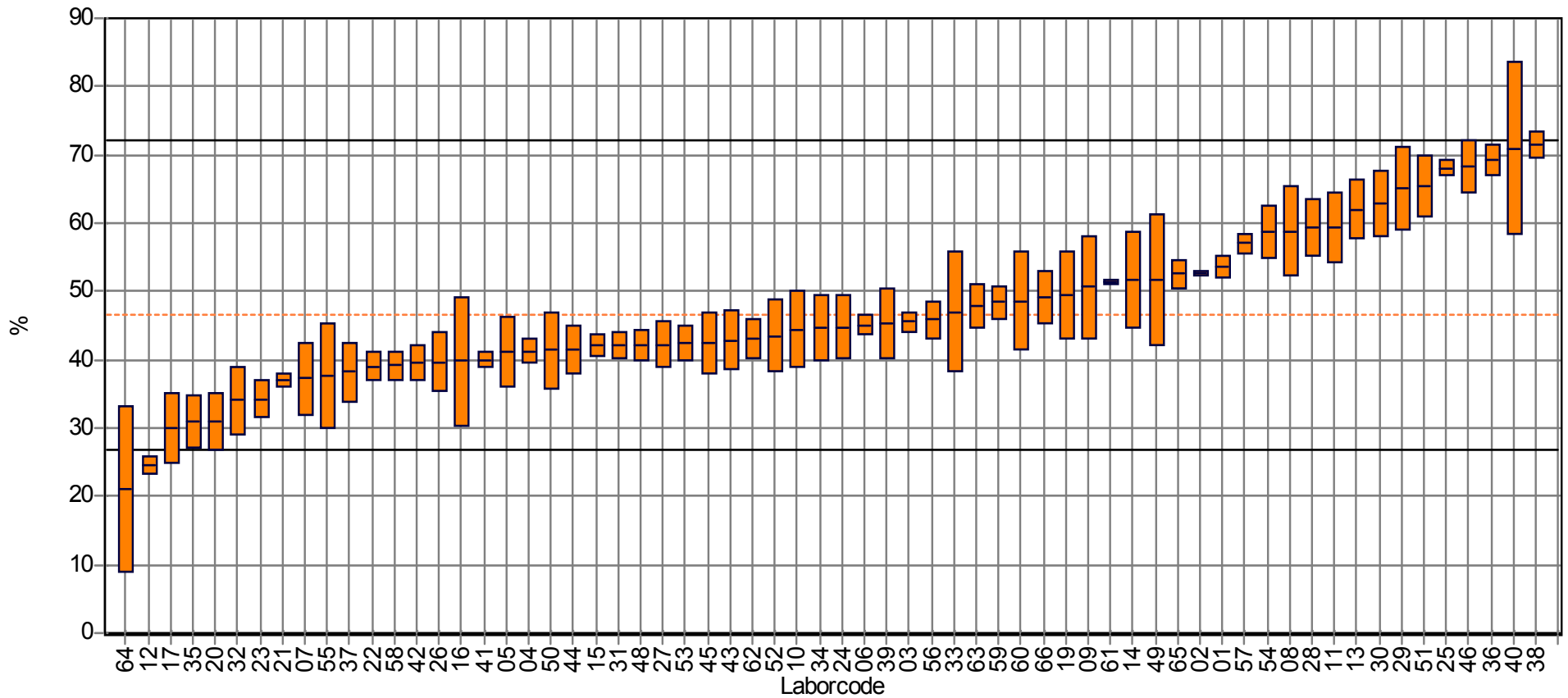


Abbildung 27: Biovolumenanteil der Bacillariophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	1,90%
Merkmal:	Chlorophyceae Biovolumenanteil	Rel. Vergleichs - STD:	55,28%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	20,57%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen ($ Zu\text{-score} < 2,0$):	0,4 - 4,6%

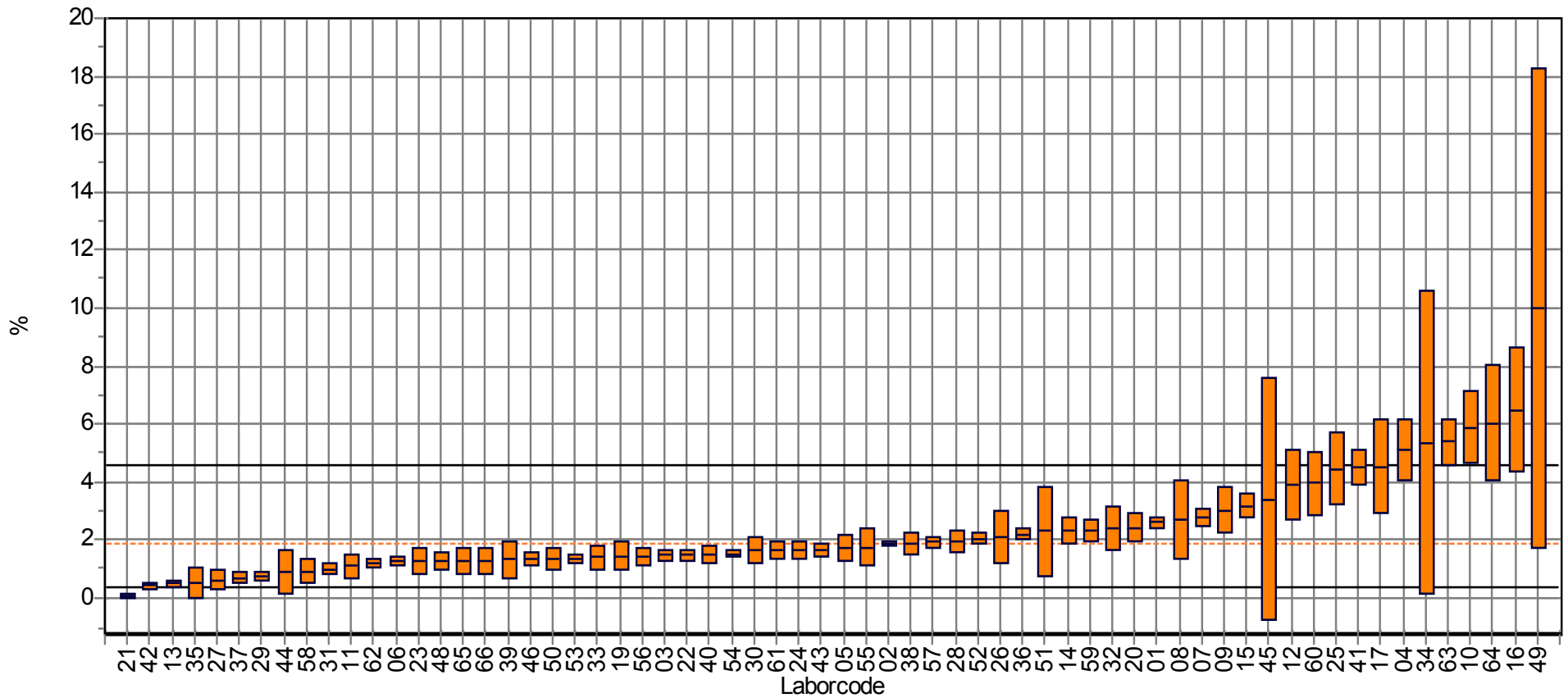


Abbildung 28: Biovolumenanteil der Chlorophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	0,90%
Merkmal:	Cryptophyceae Biovolumenanteil	Rel. Vergleichs - STD:	66,01%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	30,55%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen ($ Zu\text{-score} < 2,0$):	0,2 - 2,4%

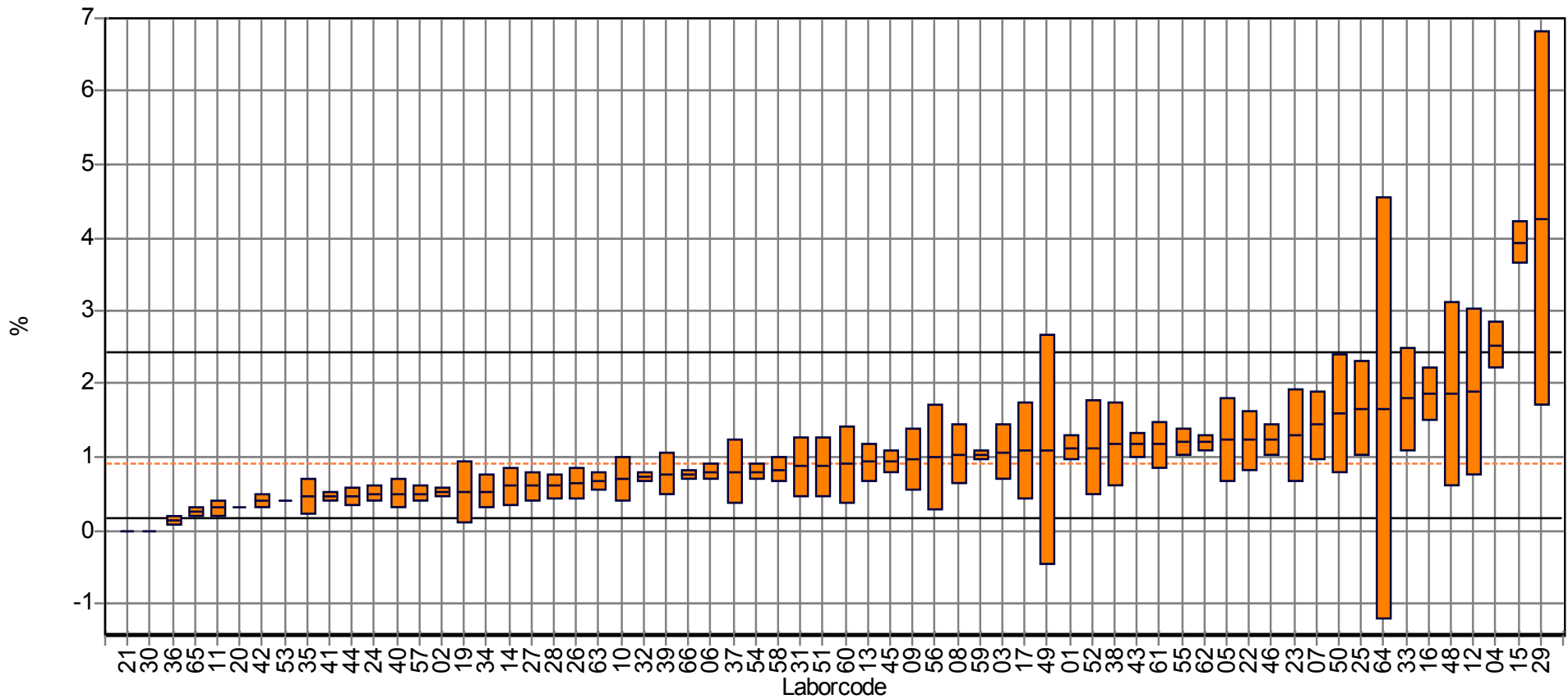


Abbildung 29: Biovolumenanteil der Cryptophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	1,50%
Merkmal:	Cyanophyceae Biovolumenanteil	Rel. Vergleichs - STD:	68,42%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	24,57%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen (Zu-score <2,0):	0,3 - 4,3%

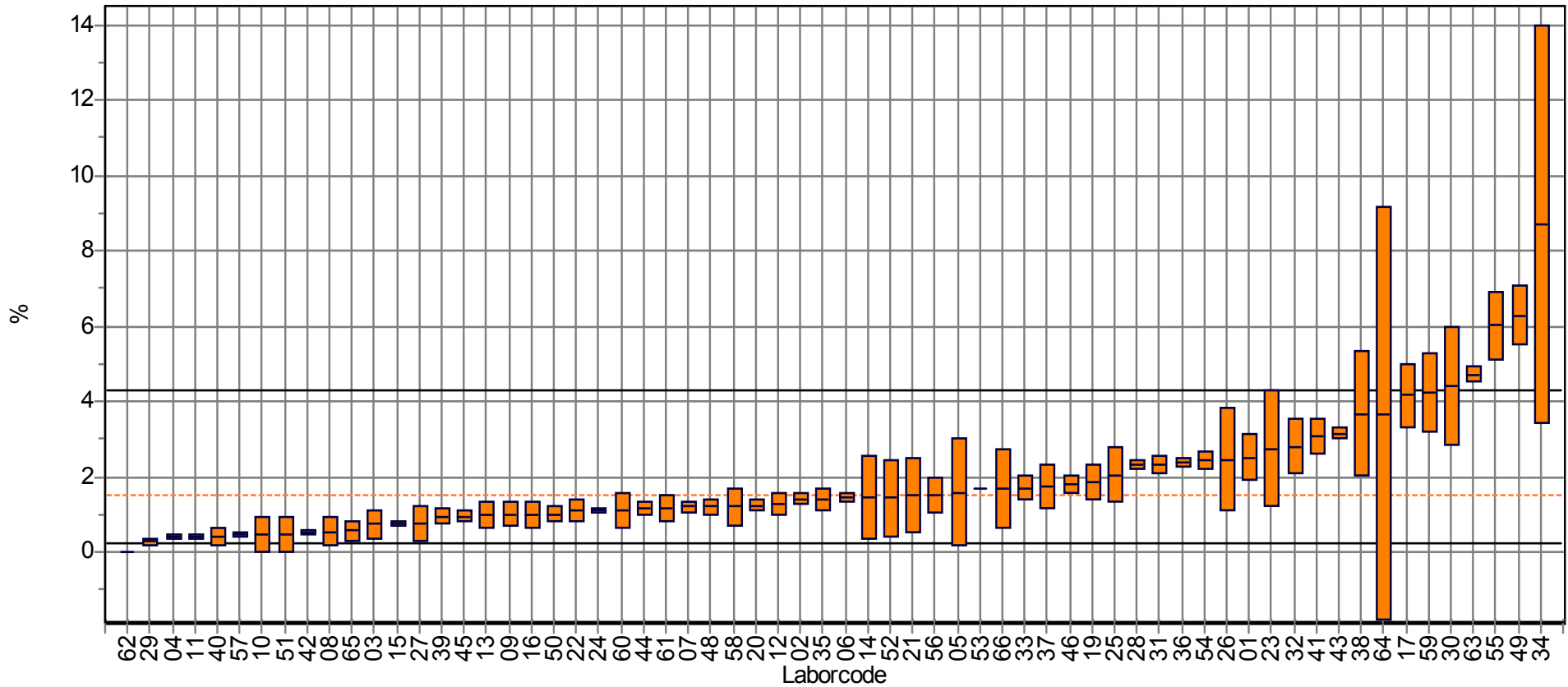


Abbildung 30: Biovolumenanteil der Cyanophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	8,20%
Merkmal:	Dinophyceae Biovolumenanteil	Rel. Vergleichs - STD:	47,79%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	15,21%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen ($ Zu\text{-score} < 2,0$):	1,8 - 18,4%

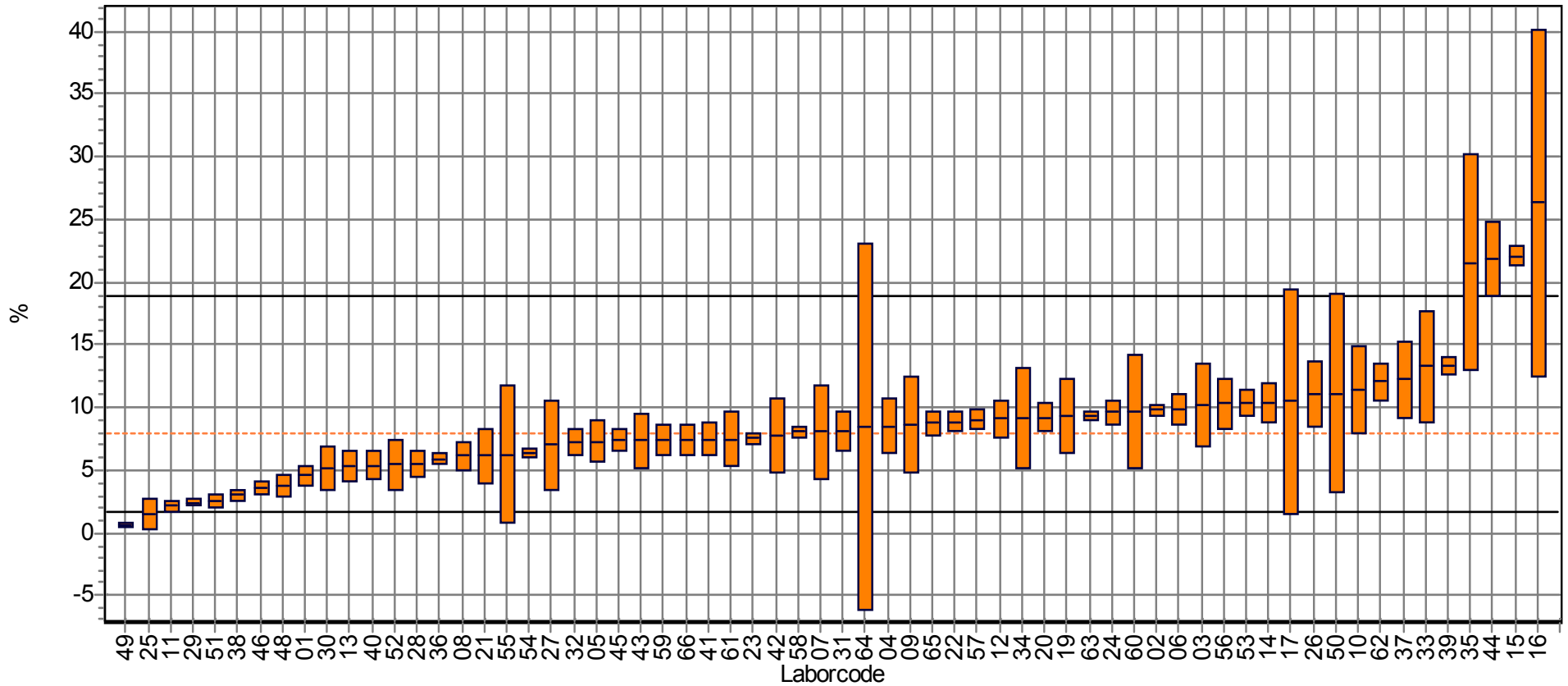


Abbildung 31: Biovolumenanteil der Dinophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	38,50%
Merkmal:	Euglenophyceae Biovolumenanteil	Rel. Vergleichs - STD:	28,64%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	6,20%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen ($ Zu\text{-score} < 2,0$):	18,8 - 64,7%

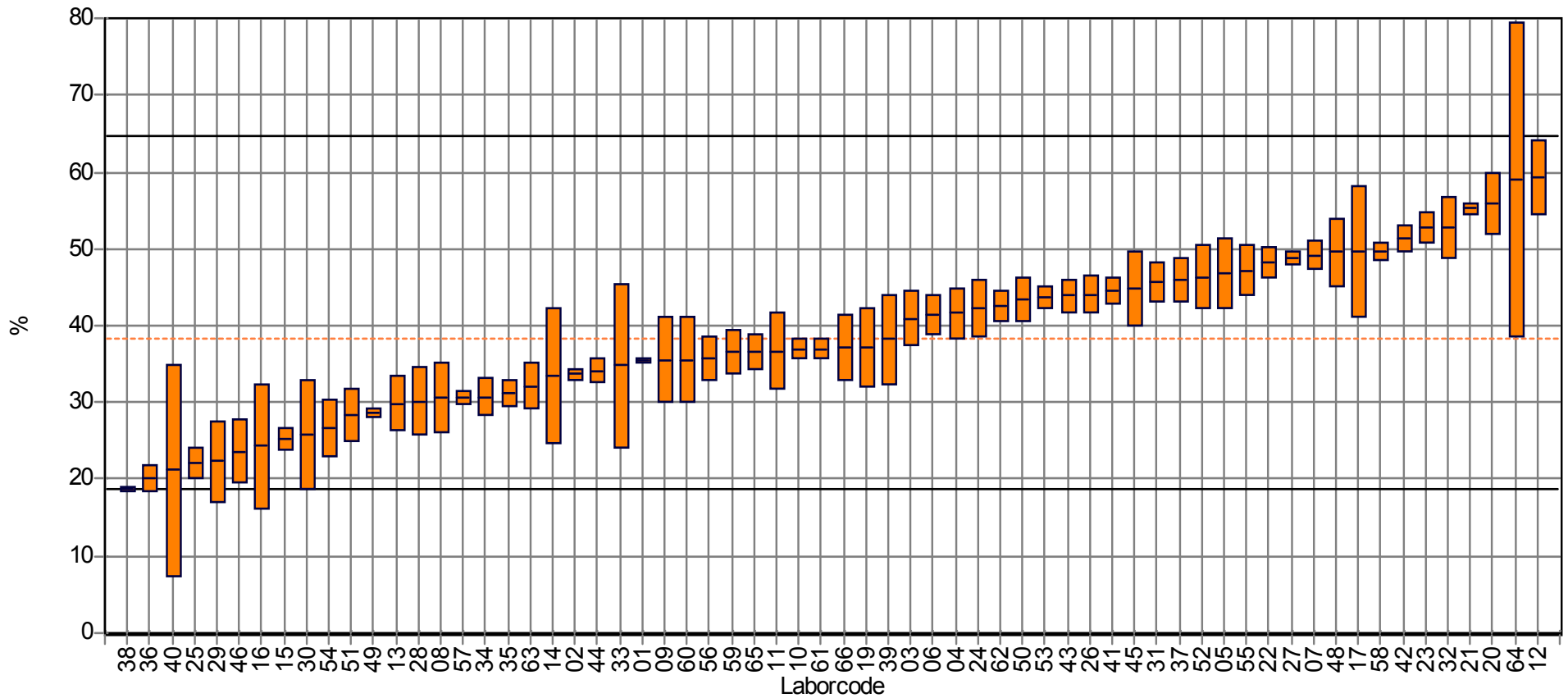


Abbildung 32: Biovolumenanteil der Euglenophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

Probe:	Natürliche Planktonprobe	Robuster Mittelwert:	0,00%
Merkmal:	Übrige Klassen Biovolumenanteil	Rel. Vergleichs - STD:	498%
Methode:	DIN 38405 A45	Rel. Wiederhol - STD:	341%
Anzahl der Teilnehmer:	64	Toleranzgrenzen ($ Zu\text{-score} < 2,0$):	0,0 - 0,4%

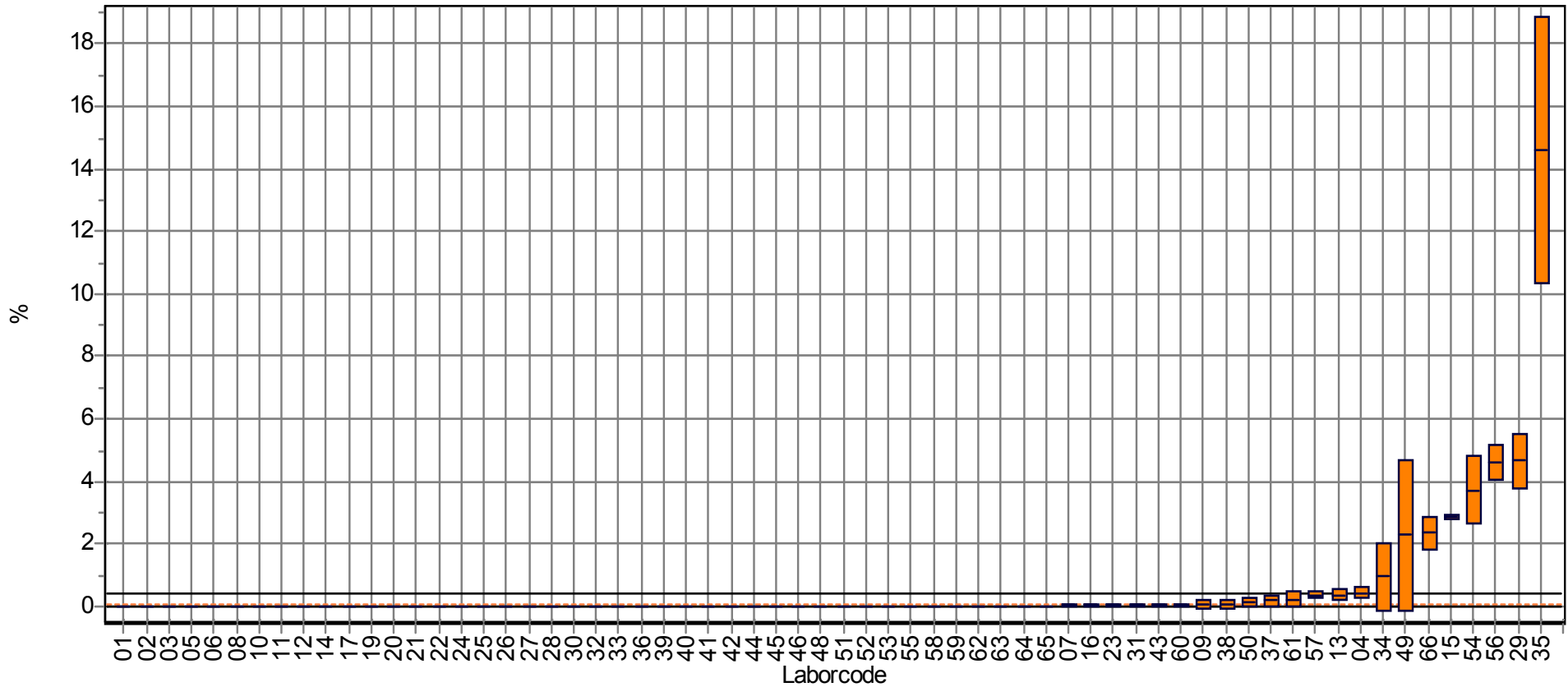


Abbildung 33: Biovolumenanteil der Bacillariophyceae in der natürlichen Probe, Labormittelwert, Standardabweichung (Boxen), robuster Mittelwert (gestrichelte Linie) sowie untere und obere Toleranzgrenze (schwarze Linien).

3.3. Komponente 3: Taxonomische Bestimmung / Videoclips

Die Abbildungen und Tabellen in diesem Abschnitt zeigen die Ergebnisse der taxonomischen Bestimmung der Planktonalgen in den 20 Videoclips.

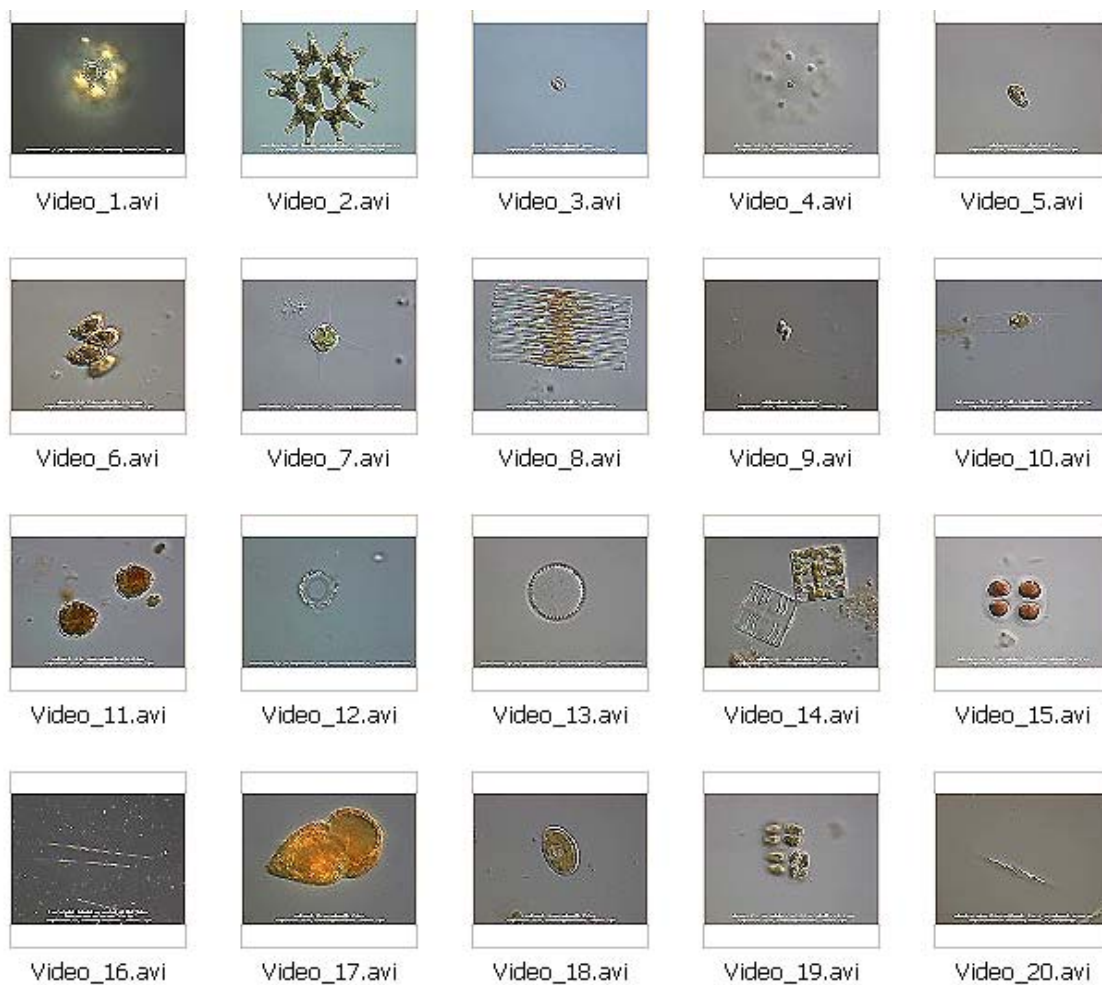


Abbildung 34: Testmaterialien der Komponente 3, taxonomische Bestimmung von Planktonalgen anhand von Videoclips.

Für die Komponente 3, die taxonomische Bestimmung von Planktonalgen, wurden 20 Videoclips zur Verfügung gestellt. Es wurden bewusst Arten ausgesucht die leicht bis schwer zu bestimmen sind. Diese Tatsache findet ihren Ausdruck in Abbildung 35 in welcher der Bestimmungserfolg in Bezug auf die Videoclips dargestellt ist. Lediglich 3 Algen wurden von allen Teilnehmern richtig bestimmt. Es handelt sich dabei um die Arten *Fragilaria crotonensis*, *Pediastrum boryanum* und *Aphanizomenon flos-aquae*. Die Videos 12 (*Aulacoseira muzzanensis*) und 9 (Chlorococcales) verzeichneten mit 65 bzw. 69 % Bestimmungserfolg die geringsten Werte.

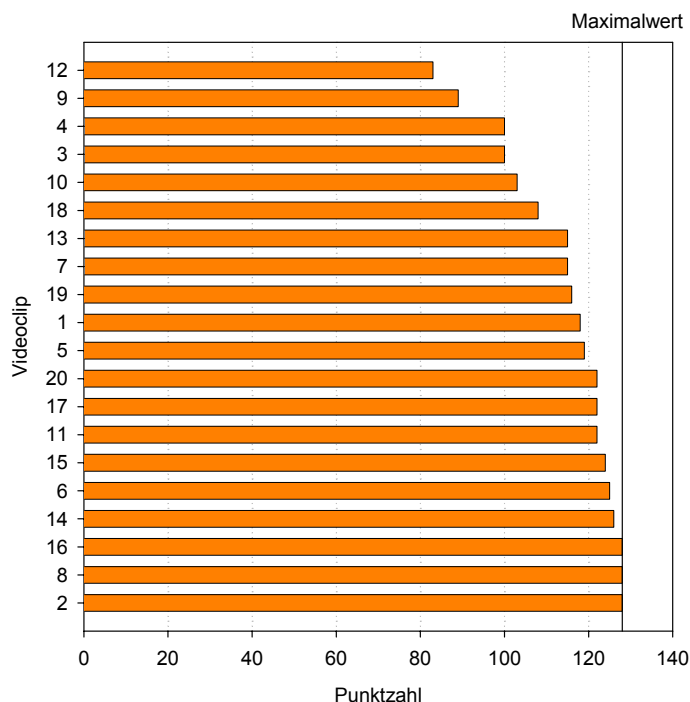


Abbildung 35: Bestimmungserfolg der einzelnen Videoclips.

Für eine richtige Bestimmung entsprechend dem vorgegebenen Bestimmungsniveau wurden 2 Punkte vergeben. Die Teilnehmer erhielten einen Punkt für die korrekte Bestimmung der nächst höheren taxonomischen Ebenen. Im Fall von Video 12 wurde das Bestimmungsniveau auf die Gattung reduziert. Synonyme wurden weitgehend berücksichtigt. Darüber hinaus wurde auch dem Umstand Rechnung getragen, dass im Unterschied zu einem Bestimmungsvorgang in einer realen Probe keine Absicherung durch die Begutachtung mehrerer Exemplare erfolgen konnte. Insofern wurden bei einigen Videoclips für sehr ähnliche Arten ebenfalls 2 Punkte vergeben. Das Qualitätsziel wurde in Anlehnung an die LAWA bei 80% der Maximalpunktzahl festgelegt. 64 von den 66 Teilnehmern des Ringversuchs haben Ergebnisse für diese Komponente geliefert. Von

diesen 64 Teilnehmern haben 55 das Qualitätsziel erreicht (86%). 9 Teilnehmer haben alle Phytoplanktontaxa korrekt bestimmt und erhielten die maximale Punktzahl.

Tabelle 6: Bestimmungsvorschläge für die Planktonalgen in den Videoclips

Video-Nr.	Bestimmungsvorschlag	Bestimmungsniveau
1	Coelastrum reticulatum (P.A.Dang.) Senn	Art
2	Pediastrum duplex Meyen var. duplex	Art
3	Erkenia/Chrysochromulina Skuja/Lackey	Gattung
4	Snowella lacustris (Chodat) Komárek & Hindák	Art
5	Rhodomonas lacustris var. nannoplanctica (Skuja) Javorn.	Art
6	Scenedesmus smithii Teiling	Art
7	Treubaria schmidlei Fott & Kovácik	Art
8	Fragilaria crotonensis Kitton	Art
9	Chlorococcales	Ordnung
10	Dinobryon crenulatum W.West & G.S.West	Art
11	Peridinium umbonatum F.Stein	Art
12	Aulacoseira muzzanensis (F.Meister) Krammer	Gattung
13	Stephanodiscus hantzschii Grunow	Art
14	Tabellaria flocculosa (Roth) Kütz.	Art
15	Chroococcus limneticus Lemmerm.	Art
16	Aphanizomenon flos-aquae Ralfs ex Bornet & Flahault	Art
17	Gymnodinium helveticum Penard	Art
18	Cocconeis Ehrenb.	Gattung
19	Willea irregularis (Wille) Schmidle	Art
20	Elakatothrix genevensis (Reverdin) Hindák	Art

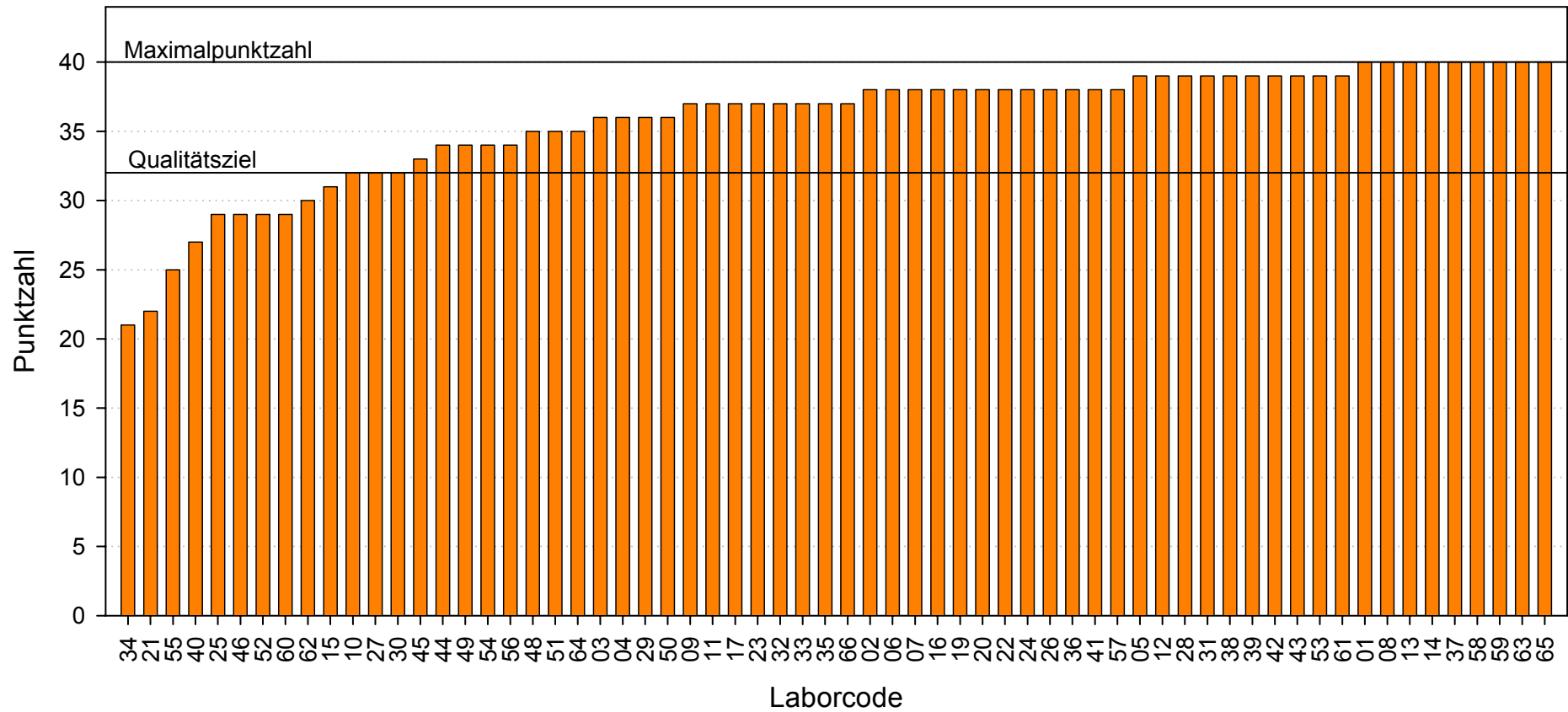


Abbildung 36: Die Ergebnisse der taxonomischen Bestimmung der Planktonalgen in den Videoclips. Das Qualitätsziel (32 Punkte) beträgt 80% der Maximalpunktzahl.

Tabelle 7: Punktevergabe bei der taxonomischen Bestimmung der Videoclips

Video	Taxon	Punkte
1	Coelastrum pulchrum	2
1	Coelastrum reticulatum	2
1	Coelastrum cambricum	1
1	Coelastrum carpaticum	1
1	Coelastrum microporum	1
1	Coelastrum pseudomicroporum	1
1	Coelastrum sp.	1
1	Coelastrum sphaericum	1
1	Planktosphaeria gelatinosa	0
2	Pediastrum duplex	2
3	Chrysochromulina parva	2
3	Chrysochromulina sp.	2
3	Diacronema sp.	2
3	Erkenia sp.	2
3	Erkenia subaequiciliata	2
3	Prymnesium sp.	2
3	Chrysoflagellat	1
3	Chlamydomonas sp.	0
3	Cryptomonas sp.	0
3	Nephroselmis sp.	0
4	Gomphosphaeria lacustris	2
4	Snowella fennica	2
4	Snowella lacustris	2
4	Snowella litoralis	1
4	Woronichinia naegaliana	1
4	Dictyosphaerium botryella	0
4	Dictyosphaerium ehrenbergianum	0
4	Dictyosphaerium elegans	0
4	Dictyosphaerium granulatum	0
4	Dictyosphaerium pulchellum	0
4	Dictyosphaerium sp.	0
4	Dictyosphaerium tetrachotum	0
5	Chroomomas acuta	2
5	Plagioselmis nannoplanctica	2
5	Rhodomonas lacustris	2
5	Rhodomonas lacustris var. nannoplanctica	2
5	Rhodomonas minuta	2

Video	Taxon	Punkte
5	Rhodomonas minuta var. nannoplanctica	2
5	Rhodomonas sp.	1
5	Chlamydomonas bergii	0
5	Cryptomonas sp.	0
6	Desmodesmus denticulatus	2
6	Scenedesmus denticulatus	2
6	Scenedesmus smithii	2
6	Scenedesmus circumfusus	1
6	Scenedesmus granulatus	1
6	Scenedesmus sp.	1
7	Tetraedron schmidlei	2
7	Treubaria schmidlei	2
7	Treubaria planctonica	1
7	Treubaria quadrispina	1
7	Treubaria setigera	1
7	Treubaria sp.	1
7	Treubaria triappendiculata	1
8	Fragilaria crotonensis	2
9	Chlorococcales	2
9	Tetrachlorella sp.	1
9	Chromulinales	0
9	Chroococcales	0
9	Cyanophyta	0
9	Desmidiales	0
9	Geminella sp.	0
9	Synechococcus sp.	0
9	Ulotrichales	0
10	Dinobryon crenulatum	2
10	Dinobryon acuminatum	1
10	Dinobryon bavaricum	1
10	Dinobryon divergens	1
10	Dinobryon divergens var. schauinslandii	1
10	Dinobryon elegantissimum	1
10	Dinobryon korsikovii	1
10	Dinobryon sp.	1
11	Peridinium inconspicuum	2
11	Peridinium pusillum	2

Fortsetzung **Tabelle 7:**

Video	Taxon	Punkte
11	Peridinium umbonatum	2
11	Peridinium umbonatum var. goslaviense	2
11	Peridinium aciculiferum	1
11	Peridinium sp.	1
11	Peridinium willei	1
11	Peridiniopsis penardiforme	0
12	Aulacoseira granulata	2
12	Aulacoseira muzzanensis	2
12	Melosira granulata	2
12	Aulacoseira agassizii	1
12	Aulacoseira distans	1
12	Aulacoseira sp.	1
12	Centrales	0
12	Cyclotella comta	0
12	Cyclotella cyclopuncta	0
12	Cyclotella meneghiniana	0
12	Cyclotella sp.	0
12	Cyclotella stelligera	0
12	Sonnentierchen	0
12	Stephanodiscus cf. alpinus	0
12	Stephanodiscus neoastraea	0
13	Stephanodiscus hantzschii	2
13	Stephanodiscus hantzschii f. tenuis	2
13	Stephanodiscus tenuis	2
13	Stephanodiscus binderanus	1
13	Stephanodiscus neoastraea	1
13	Stephanodiscus rotula	1
13	Cyclostephanos invisitatus	0
13	Cyclotella sp.	0
14	Tabellaria flocculosa - Sippenkomplex	2
14	Tabellaria fenestrata	1
14	Tabellaria sp.	1
15	Chroococcus limneticus	2
15	Chroococcus minutus	2
15	Chroococcus obliteratus	2
15	Chroococcus turgidus	2
15	Chroococcus	1

Video	Taxon	Punkte
15	Chroococcus varius	1
15	Merismopedia sp.	0
16	Aphanizomenon flos-aquae	2
17	Glenodinium apiculatum	2
17	Gymnodinium helveticum	2
17	Gymnodinium fuscum	1
17	Gymnodinium sp.	1
18	Cocconeis placentula	2
18	Cocconeis sp.	2
18	Chlorococcaceae (Chlorococcum oviforme)	0
18	Glaucocystis sp.	0
18	Neglectella sp.	0
18	Oocystis sp.	0
19	Crucigenia rectangularis	2
19	Crucigeniella irregularis	2
19	Crucigeniella rectangularis	2
19	Willea irregularis	2
19	Willea vilhelmii	2
19	Dispora crucigenoides	0
19	Gloeocystis vesiculosa	0
19	Oocystis lacustris	0
19	Oocystis sp.	0
19	Oosystis parva	0
20	Closteriospira lemanensis	2
20	Elakatothrix acuta	2
20	Elakatothrix gelatinosa	2
20	Elakatothrix gelifacta	2
20	Elakatothrix genevensis	2
20	Elakatothrix lacustris	2
20	Elakatothrix parvula	2
20	Elakatothrix sp.	2
20	Elakatothrix spirochroma	2
20	Elakatothrix viridis	2
20	Pseudoquadrigula sp.	2
20	Quadrigula lacustris, Q. pfitzeri	2
20	Pseudonitzschia sp.	0
20	Rhabdogloea smithii	0

4. Diskussion

Planktonuntersuchungen sind Stichprobenuntersuchungen, deren Ziel darin besteht, zahlenmäßige Rückschlüsse auf die Ausgangspopulation im Gewässer treffen zu können. Wie exakt Planktonzählungen die tatsächliche Populationsdichte im Gewässer widerspiegeln, lässt sich allerdings nicht aus den berechneten Ergebnissen ableiten. Hierzu ist die Analyse der möglichen Fehlerquellen – einschließlich der Probenahme – notwendig, was allerdings nicht Gegenstand eines Ringversuches sein kann. Vielmehr sollte die Ermittlung der individuellen Leistungsfähigkeit auf dem Gebiet der quantitativen bzw. qualitativen Phytoplanktonanalyse anhand definierter, für jeden Teilnehmer ‚gleicher Proben‘, im Vordergrund stehen. Vom Ringversuchsausrichter wurde anhand der durchgeführten Homogenitätstests sichergestellt, dass alle Teilnehmer nahezu identische Proben untersuchen konnten.

Im Vergleich zu hochgradig automatisierten chemischen Analysenverfahren sind die Ergebnisse der Planktonanalyse in sehr starkem Maße von der Erfahrung und den Kenntnissen des jeweiligen Bearbeiters abhängig. Des Weiteren handelt es sich beim Testmaterial nicht um ‚echte‘ Lösungen, sondern um Suspensionen, was in Hinblick auf die Unterprobenahme und die Verteilung der Partikel auf dem Kammerboden im Zuge der Sedimentation zu weiteren Schwierigkeiten führt. Trotz dieser Problematik sind Maßnahmen zur Qualitätssicherung auch bei der Planktonanalyse unablässig. Mit Hilfe der Ergebnisse dieses Ringversuchs können die Labore ihre analytische Leistungsfähigkeit einschätzen. Die nachfolgenden Auswertungen sollen bei der Analyse von Fehlerquellen behilflich sein.

4.1. Komponente 1: synthetische Proben

Statistische Auswertungen auf der Basis natürlicher Proben sind schwierig und extrem aufwändig. Der sehr subjektive Teil der Analyse wie das Erkennen von Arten, die taxonomische Bestimmung und Artbezeichnung sowie z. T. sehr unterschiedliche Zählstrategien erschweren die Auswertung. Zur Trennung dieses extrem subjektiven Teils der Analyse wurde die Verteilung von synthetischen Proben in das Ringversuchsdesign integriert. Auf diese Weise lassen sich systematische Fehler und zufällige Fehler, die un-

abhängig vom taxonomischen Wissen des Bearbeiters sind besser von einander trennen.

4.1.1. Betrachtungen zum statistischen Zählfehler

Bei der Auswertung von Planktonproben besitzt der statistische Zählfehler eine zentrale Bedeutung. Er grenzt den Bereich ein, innerhalb dessen mit 95% Eintrittswahrscheinlichkeit der wahre Zählwert liegt. Dabei werden jedoch alle anderen Fehlerquellen nicht mit in Betracht gezogen. Voraussetzung für die korrekte Anwendung dieses Ansatzes ist das Vorliegen einer POISSON-Verteilung. Diese kann unter anderem angenommen werden, wenn das Plankton nach der Sedimentation zufällig auf dem Kammerboden verteilt ist und nicht geklumpt bzw. anderweitig unregelmäßig verteilt vorliegt.

Der maximal mögliche statistische Zählfehler F (Cavalli-Sforza 1965) berechnet sich nach der Formel:

$$F = \pm t \cdot \frac{100}{\sqrt{N}} [\%]$$

Bei Zählung von 100 Organismen je interessierender Gruppe beträgt der maximal mögliche Zählfehler $\pm 20\%$ (Hoehn et al. 1998). Im Rahmen dieses Ringversuchs wurden durch die Teilnehmer sehr unterschiedliche Anzahlen der jeweiligen Mikropartikel gezählt. Sie schwanken zwischen 2 und 768 (blaue Mikropartikel), 9 und 4307 (weiße Mikropartikel) sowie zwischen 66 und 26239 (rote Mikropartikel). Der maximal mögliche Zählfehler beträgt folglich zwischen 898 und 1,2 %. Im Fall der Zählung der 26239 roten Mikropartikel wird jedoch vermutet, dass dieser Umfang nicht real erfasst wurde sondern, dass der Teilnehmer die Anzahl hochgerechnet hat. In den folgenden Tabellen sind die Zählstrategien der Teilnehmer zusammengefasst.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Zählstrategien bei den blauen Mikropartikeln.

Zählfläche	Anzahl	Sedimentationsvolumen [ml]	Vergrößerung	Gezählte Partikel	Anzahl Labore
Kammern	0,25-(0,84)-1	2-3	80-200	2-(291)-768	41
Transecte	1-(4,5)-75	2-25	100-400	2-(97)-428	17
Felder	10-(53)-107	3-10	100-400	4-(72)-268	7

Im Fall der blauen Mikropartikel führte der geringe Aufwand bei der Zählung von Kammern, Transecten und Feldern zu einem inakzeptablen maximalen statistischen Zählfehler (898 bzw. 156 %). Die jeweils mittleren Anzahlen gezählter Partikel führen dagegen zu akzeptablen Zählfehlern im Bereich von 12-24%.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Zählstrategien bei den weißen Mikropartikeln.

Zählfläche	Anzahl	Sedimentationsvolumen [ml]	Vergrößerung	Gezählte Partikel	Anzahl Labore
Kammern	0,5-(0,9)-1	2-10	150-400	1690-(2730)-4307	5
Transecte	1-(3,4)-9	2-10	100-400	28-(302)-2014	44
Felder	4-(57)-108	1-10	160-400	9-(160)-1629	16

Bei den weißen Mikropartikeln führte der jeweilige minimale Zählaufland zu Zählfehlern zwischen 4,8 und 77%, wobei letzterer als nicht akzeptabel einzuschätzen ist.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Zählstrategien bei den roten Mikropartikeln.

Zählfläche	Anzahl	Sedimentationsvolumen [ml]	Vergrößerung	Gezählte Partikel	Anzahl Labore
Kammern	1	2,973	600	26239	1
Transecte	0,5-(4,3)-46	0,07-25	100-1000	66-(880)-6206	40
Felder	2,3-(49)-178	1-25	200-600	107-(454)-2124	24

Der maximale Zählfehler beim minimalen Zählaufland von 66 Partikeln beträgt 24,6% und liegt somit in einem zwar noch nicht optimalen jedoch bereits akzeptablen Bereich.

4.1.2. Vermessung der Mikropartikel

Die Spannweite der mittleren Messergebnisse ist groß. Den Teilnehmern, die deutlich vom Referenzwert der jeweiligen Mikropartikel abweichen, wird eine Rekalibrierung ihrer mikroskopischen Messeinrichtung empfohlen. Die relative Wiederholstandardabweichung als Maß für die Präzision innerhalb der Messwiederholungen eines Labors steigt mit abnehmender Größe der Mikropartikel. Dies ist nicht ungewöhnlich, da die prozentualen Abweichungen bei kleineren Objekten größer werden. Dieser Effekt wird auch beim Vergleich der relativen Vergleichsstandardabweichung deutlich und reflektiert die mit der Größenabnahme der Partikel steigenden Unterschiede zwischen den Teilnehmern.

Der Quotient SR/Sr deutet im Fall der blauen und weißen Mikropartikel auf eine ausgewogenes Verhältnis zwischen systematischen und zufälligen Fehlern. Im Fall der roten Mikropartikel scheinen systematische Fehler zu dominieren.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Ergebnisse der Vermessung (Min: Minimum; MW: Mittelwert; Max: Maximum jeweils der Labormittelwerte, SR [%]: relative Vergleichsstandardabweichung, Sr [%]: relative Wiederholstandardabweichung).

	Mikropartikel Blau	Mikropartikel Weiß	Mikropartikel Rot
Min	12,32	9,01	5,16
MW	20,65	14,09	6,42
Max	32,75	22,88	10,00
SR [%]	3,01	4,99	7,03
Sr [%]	1,56	2,13	4,25
Sollwert	20,02	13,84	5,84

4.1.3. Zusammenhang zwischen Zählstrategie und Ergebnis

In Abbildung 37 sind die Variationskoeffizienten der individuellen Zählungen und der theoretischen Zählfehlerobergrenze ($p = 0,05$, rote Kurve) dargestellt. Die Labore deren Verhältnis zwischen dem Variationskoeffizienten entsprechend der theoretischen Zählfehlerobergrenze und den Variationskoeffizienten der 3 Replikate größer als 1 ist, liegen

oberhalb der roten Kurve. In diesen Fällen liegen über den statistischen Zählfehler hinausgehende, signifikante Unterschiede zwischen den Einzelansätzen vor.

Bei den blauen Mikropartikeln nehmen die Variationskoeffizienten mit der Zunahme der Anzahl der gezählten Mikropartikel deutlich ab. Im Fall der weißen und roten Mikropartikel ist dieser Trend nicht so deutlich ausgeprägt. Es ist jedoch nicht immer davon auszugehen, dass eine POISSON-Verteilung vorlag und die Zählstrategie so gewählt wurde, dass der Einfluss von Ungleichverteilungen minimiert werden konnte.

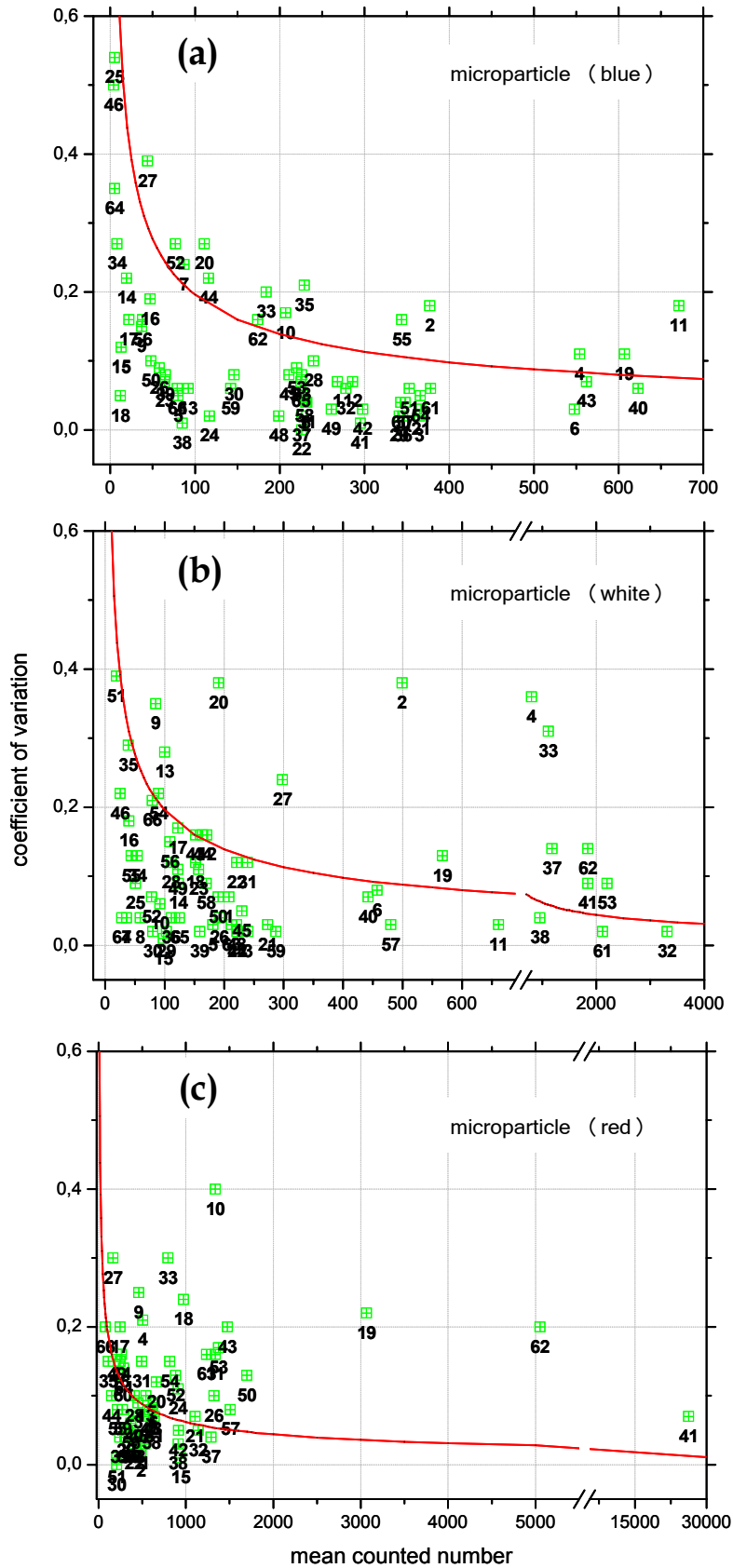


Abbildung 37: Abhängigkeit des Variationskoeffizienten Parallelzählungen (Zahlen an den Symbolen entsprechen dem Laborcode) für a) blaue Mikropartikel, b) weiße Mikropartikel und c) rote Mikropartikel. Die rote Kurve grenzt den theoretischen Zählfehlerbereich bei $p=0,05$ ab.

4.2. Komponente 2: Natürliche Proben

4.2.1. Quantitative Aspekte

Die Ergebnisse der Gesamtzellzahl schwankten zwischen 2.539 (Labor 55) und 4.456.859 Zellen/L (Labor 29). Im ersten Fall ist davon auszugehen, dass die Angabe nicht in der geforderten Einheit Zellen/L sondern in Zellen/ml erfolgte. Labor 29 hat vergleichsweise hohe Befunde in der Kategorie Sonstige (μ -Algen 2 μ m), welche das Ergebnis der Gesamtzellzahl dominiert.

Abgesehen vom Ergebnis des Labors 55, welches mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Verwendung einer anderen Einheit zustande kam, sind die Ergebnisse als verhältnismäßig konsistent einzustufen.

Dies gilt jedoch nicht für die Ergebnisse des Gesamtbiovolumens, die um mehrere Zehnerpotenzen voneinander abweichen. Die Werte der Teilnehmer schwankten zwischen 0,39 und 2.726.372 mm^3/L .

Die Labore 27, 40 und 46 lieferten Werte von über 1 Mio mm^3/L ab. Da ein 1 Liter jedoch 1 Mio mm^3 entsprechen, sind diese Werte selbst theoretisch nicht zu erreichen. Die Labore 54, 04, 42, 51 und 35 kamen auf Gesamtbiovolumen zwischen 1.228 und 4.604 mm^3/L . Diese Werte sind zwar theoretisch möglich, können jedoch lediglich in dicken Algenaufrahmungen erreicht werden. Bei beiden Ergebnisbereichen ist davon auszugehen, dass die Biovolumenberechnung fehlerbehaftet ist, da die Zellzahlen von den Teilnehmern plausibel angegeben worden sind. Ein Grund dafür könnte sein, dass die betreffenden Labore bisher keine Algenbiovolumen berechnet haben und im Umgang mit der Maßeinheit mm^3/L noch nicht vertraut waren.

4.2.2. Qualitative Aspekte

Alle Teilnehmer haben die drei dominierenden Algenklassen (Bacillariophyceae, Euglenophyceae, Dinophyceae) erkannt. Die Anteile der jeweiligen Algenklassen am Gesamtbiovolumen schwanken jedoch sehr stark (Tabelle 12). Die geringsten Variationskoeffizienten wurden bei den Bacillariophyceen und Euglenophyceen berechnet. Dieser Befund kann in die Richtung interpretiert werden, dass die entsprechenden Arten (v. a. Centrales und *Trachelomonas*) von allen Teilnehmern erkannt und mit einer adäquaten Zählstrategie erfasst wurden. Von Relevanz ist sicherlich auch, dass beide Klassen in

verhältnismäßig hoher Abundanz vorhanden waren. Darüber hinaus spielt hier auch die unterschiedliche Verwendung von Volumenformel eine Rolle.

Deutlich höhere Variationskoeffizienten wurden für die Chlorophyceae, Cryptophyceae und die Cyanobacteria berechnet. Die entsprechenden Arten waren in deutlich geringerer Abundanz vorhanden. Der höchste Variationskoeffizient wurde erwartungsgemäß in der Sammelgruppe Sonstige berechnet.

Tabelle 12: Relativer Anteil der Algenklassen am Gesamtbiovolumen (Min: Minimum, Max: Maximum, MW: Mittelwert, Stabw: Standardabweichung, Var-koeff: Variationskoeffizient).

	Bacil	Chloro	Crypto	Cyano	Dino	Eugleno	Sonstige
Min	19,3	0,04	0,0	0,0	0,6	18,7	0
MW	47,0	2,3	1,0	1,9	8,6	38,5	0,6
Max	71,4	9,6	4,1	8,8	25,5	61,9	13,5
Stabw	11,3	1,7	0,7	1,6	4,7	10,3	1,9
Var-koeff	24,1	74,6	73,1	84,6	54,0	26,7	346

Tabelle 13: Taxonomische Bezeichnung der Bacillariophyceae in der natürlichen Probe.

Bezeichnung	Anzahl	Bezeichnung	Anzahl
Centrales	69	Achnanthes	1
Asterionella formosa	59	Asterionella formosa / Diatoma tenuis	1
Aulacoseira granulata	24	Asterionella sp.	1
Aulacoseira sp.	21	Aulacoseira cf. ambigua	1
Stephanodiscus hantzschii	21	Aulacoseira nygaardii	1
Cyclotella sp.	12	Aulacoseira subborealis	1
Stephanodiscus sp.	12	Cocconeis sp.	1
Aulacoseira	8	Cyclostephanos dubius	1
Cyclotella	6	Cyclotella / Cyclostephanos	1
Cyclotella / Stephanodiscus sp.	6	Cyclotella cfr. pseudostelligera	1
Fragilaria ulna v. acus	6	Cyclotella spp.	1
Navicula sp.	6	Diatoma elongatum	1
Tabellaria flocculosa	6	Diatoma sp.	1
Aulacoseira ambigua	5	Diatoma tenuis	1
Aulacoseira granulata v. angustissima	5	Eunotia incisa	1
Eunotia sp.	5	EUPODISCALES	1
Fragilaria crotonensis	4	Fragilaria capucina / virescens	1
Fragilaria ulna	4	Fragilaria ulna acus	1
Nitzschia sp.	4	Fragilaria ulna acus-Sippenkomplex	1
Stephanodiscus	4	Fragilaria ulna Sippenkomplex	1
Cymbella sp.	3	Fragilaria virescens	1
Fragilaria sp.	3	Fragilaria crotonensis	1
Pennales	3	Meridion circulare	1
Stephanodiscus minutulus	3	Navicula	1
Synedra acus	3	Navicula gregaria	1
Synedra sp.	3	Stephanodiscus alpinus	1
Achnanthes sp.	2	Stephanodiscus binderanus	1
Aulacoseira spp.	2	Stephanodiscus neoastreae	1
Fragilaria acus	2	Stephanodiscus parvus	1
Frustulia sp.	2	Stephanodiscus spp.	1
Navicula spp.	2	Stephanodiscus subtilis	1
Nitzschia	2	Thalassiosira sp.	1
Synedra ulna	2		

Tabelle 14: Taxonomische Bezeichnung der Gattung *Trachelomonas* in der natürlichen Probe.

Bezeichnung	Anzahl	Bezeichnung	Anzahl
<i>Trachelomonas</i> sp.	69	<i>Trachelomonas</i> cf. <i>planctonica</i>	1
<i>Trachelomonas hispida</i>	22	<i>Trachelomonas</i> cfr. <i>volvocina</i>	1
<i>Trachelomonas oblonga</i>	9	<i>Trachelomonas dibowskii</i>	1
<i>Trachelomonas intermedia</i>	6	<i>Trachelomonas euchlora</i>	1
<i>Trachelomonas volvocina</i>	4	<i>Trachelomonas hispida</i> Gruppe	1
<i>Trachelomonas nigra</i>	3	<i>Trachelomonas hispida</i> var. <i>punctata</i>	1
<i>Trachelomonas</i> cf. <i>hispida</i>	2	<i>Trachelomonas hispida</i>	1
<i>Trachelomonas planctonica</i>	2	<i>Trachelomonas planktonica</i>	1
<i>Trachelomonas</i>	1	<i>Trachelomonas superba</i>	1
<i>Trachelomonas armatus</i>	1	<i>Trachelomonas volvocina</i> var. <i>subglobosa</i>	1
<i>Trachelomonas</i> cf. <i>oblonga</i>	1	<i>Trachelomonas</i> -Teilungsstad.	1

Tabelle 15: Taxonomische Bezeichnung der Dinophyceae in der natürlichen Probe.

Bezeichnung	Anzahl	Bezeichnung	Anzahl
<i>Gymnodinium uberrimum</i>	17	<i>Gymnodinium excavatum</i>	1
<i>Gymnodinium</i> sp.	14	<i>Gymnodinium helveticum</i>	1
<i>Gymnodinium</i>	9	<i>Gymnodinium lacustris</i>	1
<i>Gymnodinium</i> spp.	4	<i>Gymnodinium mitratum</i>	1
<i>Peridinium</i>	3	<i>Gymnodinium paradoxum</i>	1
Dinophyceae indet.	2	<i>Gymnodium</i>	1
<i>Peridinium</i> sp.	2	<i>Gymnodinium aeruginosa</i>	1
<i>Peridinium/Gymnodinium</i>	2	<i>Peridinium cinctum</i>	1
<i>Gymnodinium</i> cf. <i>helveticum</i>	1	<i>Peridinium umbonatum</i>	1
<i>Gymnodinium</i> cf. <i>uberrimum</i>	1		

Tabelle 16: Taxonomische Bezeichnung der Chlorophyceae in der natürlichen Probe.

Bezeichnung	Anzahl	Bezeichnung	Anzahl
Pandorina morum	36	Dictyosphaerium	1
Monoraphidium contortum	19	Dictyosphaerium pulchellum	1
Pteromonas angulosa	17	Dictyosphaerium sp.	1
Pteromonas sp.	17	Didymocystis	1
Pteromonas cordiformis	15	Flagellate unidentified	1
Pediastrum boryanum	12	Gonium sp.	1
Scenedesmus quadricauda	12	Hyaloraphidium contortum	1
Scenedesmus sp.	12	Koliella sp.	1
Chlamydomonas sp.	7	Lagerheimia	1
Pediastrum duplex	7	Monoraphidium	1
Scenedesmus opoliensis	7	Monoraphidium arctuatatum	1
Pteromonas	6	Monoraphidium circinale	1
Pteromonas aculeata	6	Monoraphidium griffithii	1
Pteromonas cf. cordiformis	3	Monoraphidium komarkovae	1
Scenedesmus	3	Monoraphidium sp.	1
Tetraedron caudatum	3	others clorophyceaea n.i.	1
Volvocales	3	Pandorina	1
Ankistrodesmus sp.	2	Pediastrum angulosum	1
Botryococcus braunii	2	Pediastrum tetras	1
Chlorococcales	2	Peterfiella alata	1
Monoraphidium irregulare	2	Peterfiella alata (Chlamydomonas alata)	1
Pandorina sp.	2	Pteromonas cfr. angulosa	1
Pediastrum sp.	2	Pteromonas cfr. aculeata	1
Scenedesmus cf. quadricauda	2	Pteromonas cfr. angulosa	1
Scenedesmus sempervirens	2	Pteromonas cordiform./angulosa	1
Scenedesmus spinosus	2	Pteromonas div. sp.	1
Tetrastrum sp.	2	Pteromonas tenuis	1
Chlamydomonas globosa	1	Scenedesmus abundans	1
Chlamydomonas spp.	1	Scenedesmus acuminatus	1
Chlorella vulgaris-Gruppe	1	Scenedesmus armatus	1
Chlorophyceae	1	Scenedesmus bicaudatus Zellen	1
Chlorophyceae undet.	1	Scenedesmus communis	1
Chlorophyceae m. Hülle	1	Scenedesmus denticulatus	1
Chlorophyta	1	Scenedesmus div. sp.	1
Closteriopsis longissima	1	Scenedesmus longispina	1
Coelastrum astroideum	1	Scenedesmus obtusus	1
Coelastrum reticulatum	1	Scenedesmus spp.	1
Crucigenia sp.	1	Schroederia setigera	1
Crucigenia tetrapedia	1	Senedesmus sempervirens	1
Cryptomonas	1	Tetraedron minimum	1
Desmodesmus opoliensis	1	Tetrastrum staurogeniaeforme	1

4.2.3. Zellvolumina

In Tabelle 17 sind die Schwankungen der von den Teilnehmern berechneten Zellvolumina für 4 charakteristische Arten dargestellt. Voraussetzung für die Auswahl war eine große Übereinstimmung bei der taxonomischen Bezeichnung und die verhältnismäßig geringe Erfassung in verschiedenen Größenklassen durch die Teilnehmer. Im Fall der Centrales ist eine derartige Auswertung nicht möglich gewesen. Die größten relativen Unterschiede traten bei *Anabaena* zu Tage. Dabei wird deutlich, wie wichtig eine exakte Größenvermessung im Fall von kleinen hochabundanten Taxa für das Gesamtbiovolumen ist. Geringere Unterschiede traten bei den anderen drei Arten auf. Auch hier wird jedoch deutlich, dass eine exakte Vermessung und die Verwendung identischer Biovolumenformeln eine wichtige Voraussetzung ist, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Tabelle 17: Zellvolumina und Berechnungsformeln charakteristischer Arten der natürlichen Probe.

	Anabaena	Asterionella	Gymnodinium	Trachelomonas
Min	40	258	2000	684
MW	140	550	13544	5214
Max	1308	1718	47358	13774
Stabw	165,9	218,8	6091	2566
Var-koeff	118	39,8	44	49,2
Formeln	Kugel	Quader	Ellipsoid	Ellipsoid
	Ellipsoid	Zylinder	Ellipsoid abgeflacht	Kugel
	Schraube	Quader mit Köpfchen	Standardvolumen	Standardvolumen
	Standardvolumen	Standardvolumen		

4.3. Komponente 3: Taxonomie

In Abbildung 38 ist der Zusammenhang zwischen den taxonomischen Skills und dem Bekanntheitsgrad sowie dem Auftreten eines Taxons in den von den Ringversuchsteilnehmern selbst untersuchten Gewässern als Faktorenkarte dargestellt.

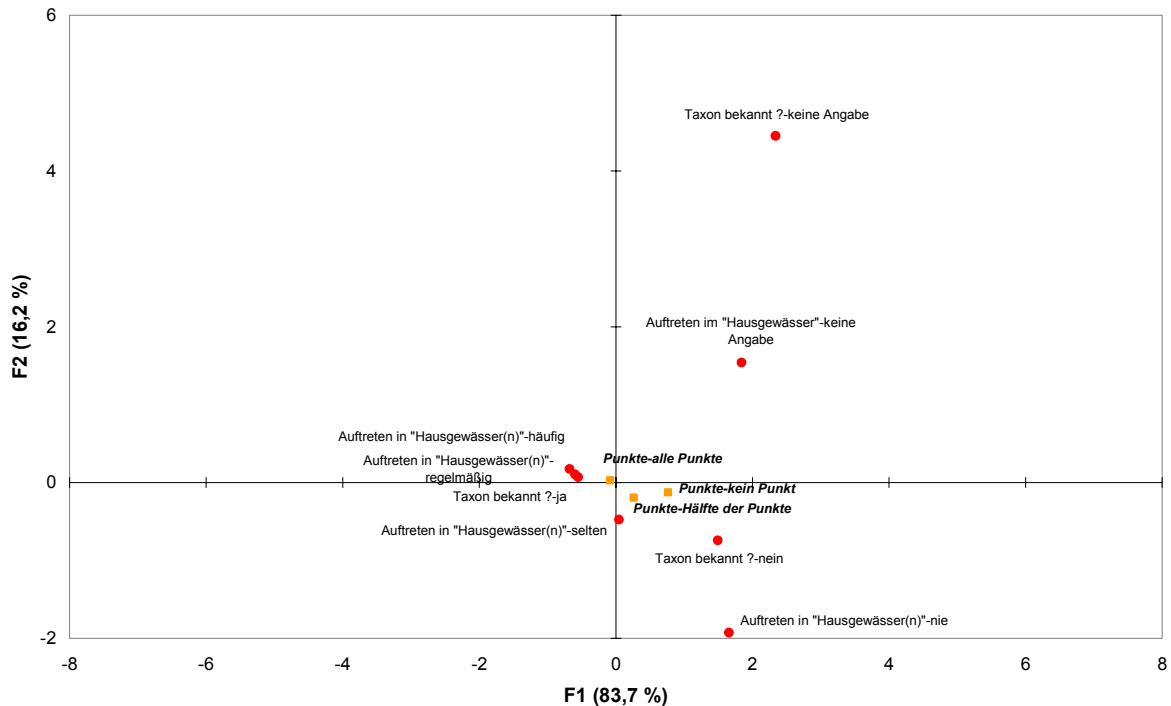


Abbildung 38. Multiple Korrespondenzanalyse zur Teilkomponente „Taxonomie“ des Ringversuchs.

Erwartungsgemäß erreichen diejenigen Teilnehmer, die das entsprechende Taxon bereits vor dem Ringversuch kannten (Variable ‚Taxon bekannt?‘) bzw. diejenigen, die das Taxon auch in ihren eigenen Untersuchungsgewässern nachweisen konnten (Variable ‚Auftreten in „Hausgewässer(n)“‘), jeweils die höchste Punktzahl. Geringere Punktzahlen bzw. Fehlbestimmungen sind mit dem „Nichtkennen“ bzw. bisherigen seltenem Auftreten oder „Nichtauftreten“ des Taxons assoziiert.

4.4. Messunsicherheitsbetrachtung anhand von Ringversuchsdaten

Analysenergebnisse sind zwangsläufig mit Unsicherheiten behaftet, die auf unvermeidbaren, zufälligen und systematischen Abweichungen beruhen. Die Messunsicherheit (MU) ist „ein dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können.“ (z.B. EUROLAB 2006). Bei der Abschätzung der MU wird derjenige Bereich ermittelt, innerhalb dessen der „wahre Wert“ des Messergebnisses mit einer bestimmten, vorgegebenen Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist.

Messunsicherheiten können nicht vollständig ermittelt werden, d.h. in der Regel müssen zumindest einige – wichtige – Teilkomponenten abgeschätzt werden. Die Angabe der MU drückt prinzipiell keinen Zweifel am Messergebnis aus, sondern erhöht vielmehr das Vertrauen in dessen Gültigkeit!

4.4.1. Messunsicherheitsbetrachtung zur Vermessung der Mikropartikel

Die MU kann u. a. aus realen Analyseergebnissen abgeschätzt werden („top down“-Ansatz). Im hier betrachteten Fall soll die Messunsicherheit aus den Partikelvermessungen abgeleitet werden. Es wird angenommen, dass die im Ringversuch erzielten Messergebnisse alle relevanten Einflussgrößen auf die Ergebnisunsicherheit jedes Einzelteilnehmers – d. h. all die Unsicherheiten, die bspw. auch während der Routineprobenbearbeitung auftreten – enthalten.

Die MU setzt sich rechnerisch aus zwei Komponenten zusammen:

- einem Anteil aus der Präzision des Verfahrens und
- einem Anteil aus der ‚Wiederfindungsrate‘ (d. h. Partikeldurchmesser) des Testmaterials (Richtigkeit des Verfahrens)

Die Größe beider Komponenten lässt sich aus den Messungen herleiten: Die Ermittlung der Unsicherheit kann aus der relativen Standardabweichung der Einzelwerte und der relativen Unsicherheit aufgrund systematischer Abweichungen (‚Wiederfindungsrate‘) erfolgen. Es ergibt sich die relative kombinierte Standardunsicherheit u_c des Verfahrens:

$$u_c = \sqrt{RSD^2 + u(Rm)_{rel}^2}$$

Die relative Standardabweichung RSD errechnet sich aus:

$$RSD = \frac{s_{obs}}{C_{obs}}$$

mit s_{obs} ...Standardabweichung der Kontrollmessungen, C_{obs} ...Mittelwert der Kontrollmessungen.

Die relative Unsicherheit der Wiederfindung $u(Rm)_{rel}$ ergibt sich aus der (relativen) Varianz der Kontrollmessungen und der Unsicherheit des verwendeten Testmaterials (dabei wurden Herstellerangaben zum Partikeldurchmesser zugrunde gelegt):

$$u(Rm)_{rel} = \frac{u(Rm)}{Rm} = \sqrt{\left(\frac{u_{ref}}{C_{ref}}\right)^2 + \left(\frac{s_{obs}^2}{n \cdot C_{obs}^2}\right)}$$

mit C_{ref} ...(zertifizierter) Partikeldurchmesser, u_{ref} ...Standardunsicherheit des (zertifizierten) Partikeldurchmessers, n ...Anzahl der Messungen

und der relativen mittleren ‚Wiederfindung‘ des geforderten Partikeldurchmessers Rm :

$$Rm = \frac{C_{obs}}{C_{ref}}$$

wobei vorausgesetzt wird, dass die relative mittlere ‚Wiederfindung‘ (des Partikeldurchmessers) nicht signifikant von 1 abweicht:

$$t\text{-Test mit: } t = \frac{|1 - Rm|}{u(Rm)} \text{ und Entscheidungsgrenze } t_{krit} = 2$$

Ist dieses Kriterium verletzt, empfehlen WELLMITZ & GLUSCHKE (2005) die Korrektur der realen Messwerte (Division der Messwerte durch Rm). Diese zusätzliche Unsicherheitskomponente ist in der Berechnung über die relative Abweichung vom Referenzwert $bias$ zu berücksichtigen:

$$u_c = \sqrt{bias^2 + RSD^2 + u(Rm)_{rel}^2}$$

$$\text{mit } bias = \frac{C_{obs} - C_{ref}}{C_{ref}}$$

Alternativ zum vorab beschriebenen Test gestattet die Verwendung der Standardabweichung (d.h. der 2-fache Betrag der Standardabweichung) eine – wenn auch konservative – Einschätzung, ob signifikante Abweichungen zum Vorgabewert vorliegen (\square_{RV}). Sollte auch \square_{RV} signifikant sein (Tabelle 18), sollte die Empfehlung zur Messwertkorrektur zur Anwendung kommen.

Schließlich wird der Vertrauensbereich festgelegt, von dem angenommen werden kann, dass es mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit (entspricht einem Vertrauensniveau von $p = 95\%$) den wahren Wert der Messgröße enthält. Die Berechnung des Vertrauensbereiches setzt die Kenntnis der Verteilungsfunktion der Messwerte voraus. Da diese Voraussetzung in der Regel nur unzureichend erfüllt ist, wird ein Erweiterungsfaktor k zwischen zwei und drei vorgeschlagen (in jedem Fall muss dieser Faktor explizit angegeben werden, damit auf die Standardunsicherheit geschlossen werden kann). Die relative erweiterte Unsicherheit U_{erw} ergibt sich im vorliegenden Fall aus der Multiplikation der relativen kombinierten Unsicherheit u_c mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$:

$$U_{erw} = u_c \cdot 2$$

Tabelle 18: Erweiterte Messunsicherheiten aller Ringversuchsteilnehmer für die Vermessung der Mikropartikel.

Labor	Mikropartikel 5,84 µm				Mikropartikel 13,84 µm				Mikropartikel 20,02 µm			
	Rm	t < t _{krit} ?	Δ _{RV} signifikant ?	U _{erw} (%)	Rm	t < t _{krit} ?	Δ _{RV} signifikant ?	U _{erw} (%)	Rm	t < t _{krit} ?	Δ _{RV} signifikant ?	U _{erw} (%)
1	1,11	ja	nein	25,8	1,00	nein	nein	5,6	1,01	nein	nein	2,9
2	1,08	ja	ja	17,3	0,98	ja	nein	4,2	1,00	nein	nein	2,1
3	0,89	ja	nein	34,3	0,98	ja	nein	8,4	1,01	ja	nein	5,6
4	1,08	ja	ja	16,6	0,98	ja	nein	5,9	1,00	nein	nein	2,8
5	1,10	ja	ja	20,2	0,94	ja	nein	20,4	0,97	ja	nein	12,1
6	1,06	ja	ja	12,8	0,97	ja	nein	6,5	0,99	ja	nein	2,4
7	0,97	nein	nein	17,7	0,87	ja	ja	25,7	1,00	nein	nein	8,3
8	1,03	ja	nein	9,6	0,95	ja	ja	11,2	0,99	ja	nein	3,8
9	1,05	nein	nein	29,3	1,00	nein	nein	23,8	1,04	nein	nein	19,6
10	1,15	ja	ja	32,4	1,06	ja	ja	14,0	1,02	ja	nein	6,3
11	0,94	ja	nein	26,3	1,02	nein	nein	13,1	1,06	ja	nein	14,3
12	1,04	ja	nein	15,5	0,93	ja	ja	14,6	1,01	ja	nein	4,1
13	1,07	ja	nein	18,1	1,00	nein	nein	7,9	1,02	ja	nein	5,4
14	1,13	ja	ja	26,4	1,00	nein	nein	3,3	1,03	ja	ja	6,6
15	1,07	ja	nein	19,1	0,87	ja	ja	28,3	1,04	ja	ja	8,1
16	1,14	ja	ja	30,4	1,08	ja	ja	17,2	1,07	ja	ja	14,7
17	1,05	ja	nein	12,6	0,96	ja	nein	9,1	0,97	ja	nein	12,3
19	1,18	ja	ja	36,3	1,07	ja	nein	17,0	1,09	ja	ja	18,6
20	1,09	ja	nein	20,8	1,07	ja	ja	15,0	1,03	ja	ja	5,6
21	1,08	ja	nein	17,2	0,99	nein	nein	8,6	1,03	ja	nein	7,9
22	1,03	ja	nein	11,1	1,01	ja	nein	5,2	1,03	ja	nein	8,4
23	1,11	ja	nein	25,0	0,99	nein	nein	14,0	1,03	ja	nein	8,6
24	1,03	ja	nein	9,6	1,01	nein	nein	5,8	1,02	ja	nein	6,3
25	1,04	ja	ja	9,2	0,99	ja	nein	3,7	0,99	ja	nein	2,3
26	1,08	ja	ja	15,8	1,02	ja	nein	6,8	1,00	nein	nein	2,4
27	1,11	ja	nein	27,8	0,99	nein	nein	8,8	0,95	ja	nein	12,7
28	1,05	ja	nein	11,4	0,98	ja	nein	4,8	1,01	ja	nein	2,8
29	1,19	ja	ja	39,6	1,13	ja	ja	27,0	1,11	ja	ja	22,6
30	1,19	ja	nein	42,6	1,11	ja	ja	22,3	1,06	ja	nein	12,9
31	1,10	ja	ja	21,7	0,98	ja	nein	6,2	1,00	nein	nein	0,7
32	0,95	nein	nein	26,9	0,96	ja	ja	9,1	1,00	nein	nein	2,1
33	1,16	ja	ja	32,2	1,06	ja	nein	13,5	1,03	ja	nein	8,6
34	1,01	nein	nein	10,5	1,08	ja	ja	17,3	1,00	nein	nein	4,1
35	1,14	ja	ja	30,2	1,02	nein	nein	31,2	1,02	nein	nein	22,9
36	1,12	ja	ja	23,5	0,99	ja	ja	2,9	1,01	ja	nein	2,6
37	1,24	ja	ja	51,1	1,09	ja	ja	17,6	1,08	ja	ja	17,0
38	1,05	ja	nein	12,3	1,04	ja	nein	10,7	1,06	ja	ja	12,9
39	1,15	ja	ja	30,2	1,03	ja	ja	7,1	1,03	ja	ja	5,7
40	0,88	ja	ja	25,8	0,99	ja	nein	5,5	1,01	nein	nein	8,2
41	1,12	ja	ja	25,0	1,01	ja	nein	2,5	1,02	ja	ja	3,7
42	1,09	ja	ja	18,9	1,03	ja	ja	6,6	1,00	nein	nein	1,9
43	1,18	ja	nein	38,4	1,02	nein	nein	9,0	1,04	ja	ja	7,9
44	1,09	ja	nein	25,4	1,07	ja	ja	15,1	1,00	nein	nein	3,1
45	1,00	nein	nein	12,6	0,87	ja	ja	27,1	0,96	ja	ja	7,6
46	1,00	nein	nein	19,7	1,07	ja	nein	17,1	1,06	ja	nein	13,8
48	1,15	ja	ja	29,5	1,00	nein	nein	2,8	1,03	ja	ja	5,2
49	1,71	ja	ja	142,6	1,47	ja	ja	94,8	1,54	ja	ja	108,2
50	1,19	ja	nein	42,1	1,05	ja	nein	15,3	1,00	ja	ja	0,2
51	1,06	ja	nein	20,2	0,97	ja	nein	9,9	1,06	ja	nein	14,5
52	1,67	ja	ja	137,4	1,65	ja	ja	131,1	1,64	ja	ja	127,5
53	1,06	ja	nein	14,2	0,99	ja	nein	4,0	1,01	nein	nein	7,7
54	0,95	nein	nein	28,6	0,65	ja	ja	71,0	0,62	ja	ja	76,9
55	1,12	ja	ja	24,5	1,01	ja	nein	3,2	1,03	ja	ja	6,0
56	0,99	nein	nein	10,0	0,96	ja	nein	9,7	0,95	ja	ja	10,1
57	1,14	ja	ja	27,7	1,10	ja	ja	19,7	1,04	ja	ja	8,8
58	1,08	ja	nein	18,7	1,01	nein	nein	5,9	1,02	ja	nein	5,2
59	1,10	ja	ja	20,7	0,98	ja	nein	5,8	1,00	nein	nein	3,6
60	1,05	ja	nein	21,0	0,97	ja	ja	5,8	1,03	ja	nein	6,7
61	1,20	ja	ja	39,7	1,01	ja	ja	2,3	1,05	ja	ja	9,8
62	1,07	ja	ja	14,1	1,08	ja	ja	16,8	1,00	ja	ja	0,2
63	1,07	ja	nein	16,4	1,01	nein	nein	3,4	1,01	ja	ja	2,3
64	1,16	ja	ja	32,7	1,01	nein	nein	6,4	1,03	ja	nein	6,8
65	1,06	ja	nein	18,3	0,99	ja	nein	5,9	1,01	ja	nein	5,0
66	1,13	ja	nein	27,8	0,99	nein	nein	7,0	1,05	ja	nein	11,0

4.4.2. POISSON-Verteilung vs. Wiederholstandardabweichung des Ringversuchs

Für eine Abschätzung der Messunsicherheit ist es u. a. möglich – d.h. wenn die Anforderungen an die MU eher gering sind („konservative Schätzung“) – Ringversuchskenn-
daten (bspw. die im Ringversuch ermittelte Standardabweichung) zu verwenden. Nach
EN 15204 können Messunsicherheitsabschätzungen bei der Phytoplanktonanalyse (A-
bundanzermittlung) auf der Grundlage der POISSON-Verteilung erfolgen. Nachfolgend ist
diese Verfahrensweise anhand ihrer relativen theoretischen Standardabweichung, für
die im Ringversuch verwendeten Mikropartikel demonstriert.

Entspricht die mittlere Individuenzahl einer Zählprobe N , ist die relative theoretische
Standardabweichung wie folgt abzuleiten:

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \times 100\%$$

Es ist offensichtlich, dass die Standardabweichung der POISSON-Verteilung überpropor-
tional stark von der Individuenzahl abhängig ist.

Tabelle 19 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse für die Bestimmung der Messunsi-
cherheit (MU) der relativen Standardabweichungen für die im Ringversuch gezählten
Mikropartikel entsprechend POISSON-Verteilung (rel. MU [POISSON]).

Tabelle 19: Relative Messunsicherheiten für verschiedene Mikropartikel auf der Grund-
lage der relativen Standardabweichung der POISSON-Verteilung.

	geometrischer Zählzahlmittelwert	Min	Max	rel. MU [POISSON]	rel. MU ²
blaue Mikropartikel	129	2	768	8,80%	15,02%
weiße Mikropartikel	196	9	4307	7,15%	9,45%
rote Mikropartikel	544	66	28226	4,29%	5,00%

Aufgrund der relativ großen Schwankungsbreite des individuellen Zählaufwandes kön-
nen die so vorgenommenen Abschätzungen für die MU nur eine grobe Orientierung bie-
ten, weshalb über den individuellen Zählaufwand die MU auf der Grundlage quadrati-
scher Gesamtmittelwerte ermittelt wurde (rel. MU²). Die auf diese Weise ermittelten rela-
tiven Unsicherheiten sind jedoch nur im Fall der weißen Mikropartikel mit der relativen

Wiederholstandardabweichung des Ringversuch-Referenzwertes, welcher 8,3% beträgt, verträglich. Angesichts einer relativen Wiederholstandardabweichung der Ringversuchs-Referenzwerte von 9,4% für die blauen bzw. 10,3% für die roten Mikropartikel ist die Abweichung jedoch als zu groß einzuschätzen.

Fazit: Die relative Standardabweichung entsprechend POISSON-Verteilung sollte als ‚theoretische Untergrenze‘ der relativen Abundanzstandardunsicherheit angesehen werden, in der Regel sind darüber hinausgehende Unsicherheitskomponenten wirksam. Die für die Abschätzung der Messunsicherheit relevantere Vergleichstandardabweichung ist in der Regel größer als die aus der POISSON-Verteilung abgeleitete Standardabweichung. Die POISSON-Verteilung lässt sich für eine Abschätzung der Messunsicherheit folglich nur unter Vorbehalten instrumentalisieren.

4.4.3. Systematische (individuelle) Abweichungen von Ringversuchswerten am Beispiel der Mikropartikel

Entsprechend ISO/TS 21748 müssen von einem Ringversuchsteilnehmer folgende Bedingungen erfüllt werden, um die Vergleichsstandardabweichung(en) aus Ringversuch(en) zur Abschätzung der Unsicherheit von individuellen Messergebnissen verwenden zu können:

- Die Analysen/Messungen müssen standard-konform erfolgen, d.h. die Messbedingungen müssen mit denen des Ringversuchs übereinstimmen und
- Richtigkeit und Präzision müssen mit den im Ringversuch ermittelten Daten kompatibel sein.

Da keine (zertifizierten) Referenzmaterialien für die Phytoplanktonzählung zur Verfügung stehen, wurde ein gegenüber der ISO 5725-2 modifizierter Ansatz zur Verifizierung von Richtigkeits- und Präzisionsdaten verwendet: Für die Anwendung der Vergleichsstandardabweichung als Messunsicherheitsbudget muss sichergestellt werden, dass die systematische Abweichung des Labors im Rahmen der systematischen Abweichungen bleibt, die beim Ringversuch auftraten (ISO/TS 21748). Folgende Kriterien wurden aus den Ringversuchsdaten abgeleitet:

- Präzisionskriterium: Überprüfung der Verträglichkeit zwischen den laborinternen Standardabweichungen mit der Wiederholstandardabweichung des Ringversuchs (p-Werte unter 0,05 signalisieren nichtkonsistente Abweichungen zur Wiederholstandardabweichung des Ringversuchs).
- Richtigkeitskriterium: Überprüfung der Verträglichkeit der systematischen Abweichung der einzelnen Labore mit der Zwischen-Labor-Standardabweichung des Ringversuchs (Verfahren ist nahezu gleichwertig dem der z-score-Bestimmung).

Tabelle 20: Testergebnisse für die Verträglichkeit zwischen laborinterner Standardabweichung und Wiederholstandardabweichung des Ringversuchs sowie zwischen systematischer Abweichung der Einzellabore und der Zwischen-Labor-Standardabweichung bei den blauen Mikropartikeln.

Labor	$\bar{x}_{lab,i}$ mittl. Konz. (Partikel/L)	laborinterne Standardabw. (Partikel/L)	σ_{Rv} (Partikel/L)	Verträglichkeit der systematischen Abweichung vom Ringversuchswert	Verträglichkeit der laborinternen Abweichung (p-Wert)
1	134000	9367	20829	ok	0,46
2	124563	22969	11392	ok	0,01
3	121556	1925	8384	ok	0,97
4	106233	11509	6938	ok	0,31
5	135433	6436	22262	ok	0,70
6	109667	3722	3505	ok	0,89
7	86667	21079	26505	ok	0,02
8	23000	1000	90171	unverträglich	0,99
9	127650	19209	14479	ok	0,04
10	127059	21747	13888	ok	0,02
11	134133	24372	20962	ok	0,01
12	107899	7046	5273	ok	0,65
13	121665	7320	8494	ok	0,63
14	97253	21056	15918	ok	0,02
15	125333	15144	12162	ok	0,14
16	165213	30998	52042	ok	0,00
17	111634	17554	1538	ok	0,07
18	241733	11316	128562	unverträglich	0,33
19	121300	13114	8129	ok	0,22
20	272706	73622	159534	unverträglich	0,00
21	123556	3369	10385	ok	0,91
22	112833	289	338	ok	1,00
23	100146	7171	13026	ok	0,64
24	117333	2082	4162	ok	0,96
25	86500	46789	26671	ok	0,00
26	99105	8719	14066	ok	0,51
27	95040	37475	18131	ok	0,00
28	120167	12292	6995	ok	0,27
29	136858	2209	23686	ok	0,96
30	91633	7500	21538	ok	0,61
31	116167	5107	2995	ok	0,80
32	111067	6601	2105	ok	0,68
33	122666	24828	9495	ok	0,01
34	77325	20620	35846	ok	0,03
35	469216	99359	356045	unverträglich	0,00
36	116044	2627	2873	ok	0,94
37	226904	4376	113733	unverträglich	0,85
38	97944	838	15228	ok	0,99
39	130000	10392	16829	ok	0,39
40	129106	8386	15934	ok	0,54
41	99372	1297	13799	ok	0,99
42	136627	3586	23455	ok	0,89
43	56233	3785	56938	unverträglich	0,88
44	46901	10395	66271	unverträglich	0,39
45	105667	8622	7505	ok	0,52
46	118316	59158	5145	ok	0,00
48	100000	0	13171	ok	1,00
49	130500	4272	17329	ok	0,85
50	47667	4726	65505	unverträglich	0,82
51	103333	5774	9838	ok	0,75
52	73249	19957	39922	ok	0,03
53	110273	10240	2898	ok	0,40
54	122000	6245	8829	ok	0,71
55	114556	17768	1384	ok	0,07
56	172984	27573	59813	unverträglich	0,00
57	116111	4671	2940	ok	0,83
58	114667	6110	1495	ok	0,72
59	141667	8083	28495	ok	0,56
60	114222	4550	1051	ok	0,83
61	125889	7434	12717	ok	0,62
62	181667	28919	68495	unverträglich	0,00
63	115271	9186	2099	ok	0,48
64	103587	35882	9585	ok	0,00
65	112333	7506	838	ok	0,61
66	105841	6772	7330	ok	0,67

Tabelle 21: Testergebnisse für die Verträglichkeit zwischen laborinterner Standardabweichung und Wiederholstandardabweichung des Ringversuchs sowie zwischen systematischer Abweichung der Einzellabore und der Zwischen-Labor-Standardabweichung bei den weißen Mikropartikeln.

Labor	$\bar{x}_{lab,i}$ mittl. Konz. (Partikel/L)	laborinterne Standardabw. (Partikel/L)	\bar{x}_{RV} (Partikel/L)	Verträglichkeit der systematischen Abweichung vom Ringversuchswert	Verträglichkeit der laborinternen Abweichung (p-Wert)
1	1325666	91918	185108	ok	0,39
2	1333132	500677	192574	ok	0,00
3	1258550	29777	117992	ok	0,91
4	1275000	460407	134442	ok	0,00
5	1230667	42194	90109	ok	0,82
6	1879055	144761	738497	ok	0,10
7	599500	25204	541058	ok	0,93
8	63333	2309	1077225	unverträglich	1,00
9	1169240	406008	28682	ok	0,00
10	822860	52180	317698	ok	0,74
11	1321333	35907	180775	ok	0,87
12	695921	109409	444637	ok	0,26
13	1396057	395220	255499	ok	0,00
14	1276960	114194	136402	ok	0,24
15	930000	13528	210558	ok	0,98
16	1374625	240885	234067	ok	0,00
17	609819	103289	530739	ok	0,31
18	2972667	366857	1832109	unverträglich	0,00
19	909213	121857	231345	ok	0,19
20	2245469	851750	1104911	unverträglich	0,00
21	1842105	47233	701547	ok	0,78
22	1326893	155908	186335	ok	0,07
23	1508358	166697	367800	ok	0,05
24	1311767	24564	171209	ok	0,93
25	938000	85159	202558	ok	0,45
26	1320971	52456	180413	ok	0,74
27	642960	156958	497598	ok	0,07
28	1391667	167860	251109	ok	0,05
29	693702	14235	446856	ok	0,98
30	619767	619767	520791	ok	0,98
31	1217333	144880	76775	ok	0,10
32	1324533	27647	183975	ok	0,92
33	2481984	777374	1341426	unverträglich	0,00
34	1439383	180613	298825	ok	0,03
35	781829	228658	358729	ok	0,00
36	1369832	51534	229274	ok	0,74
37	1183381	166511	42823	ok	0,05
38	1109221	49870	31337	ok	0,76
39	1325569	25416	185011	ok	0,93
40	1324502	91124	183944	ok	0,40
41	619219	55904	521339	ok	0,71
42	475006	9477	665552	ok	0,99
43	409500	67248	731058	ok	0,60
44	394258	64592	746300	ok	0,63
45	1119667	58535	20891	ok	0,68
46	729614	162908	410944	ok	0,05
48	1383333	45092	242775	ok	0,80
49	1293182	135867	152624	ok	0,13
50	380667	25007	759891	ok	0,93
51	757000	294002	383553	ok	0,00
52	827328	61681	313230	ok	0,65
53	1100450	103236	40108	ok	0,31
54	990816	213792	149742	ok	0,01
55	2648347	344893	1507789	unverträglich	0,00
56	1257716	188175	117158	ok	0,02
57	1760377	59442	619819	ok	0,67
58	1295000	114529	154442	ok	0,23
59	1462000	29866	321442	ok	0,90
60	1394111	55310	253553	ok	0,71
61	1411333	27479	270775	ok	0,92
62	1916333	270060	775775	ok	0,00
63	1290650	37257	150092	ok	0,86
64	580083	20715	560475	ok	0,95
65	1337333	58859	196775	ok	0,68
66	1174336	241024	33778	ok	0,00

Tabelle 22: Testergebnisse für die Verträglichkeit zwischen laborinterner Standardabweichung und Wiederholstandardabweichung des Ringversuchs sowie zwischen systematischer Abweichung der Einzellabore und der Zwischen-Labor-Standardabweichung bei den roten Mikropartikeln.

Labor	$x_{lab,i}$ mittl. Konz. (Partikel/L)	laborinterne Standardabw. (Partikel/L)	σ_{Rv} (Partikel/L)	Verträglichkeit der systematischen Abweichung vom Ringversuchswert	Verträglichkeit der laborinternen Abweichung (p-Wert)
1	11481932	379411	1036147	ok	0,88
2	11463704	200338	1017919	ok	0,97
3	11730178	1088740	1284392	ok	0,36
4	7888667	1626476	2557118	ok	0,11
5	11510000	474447	1064215	ok	0,82
6	10564579	966971	118794	ok	0,45
7	6446000	300795	3999785	ok	0,92
8	2246667	80090	8199118	unverträglich	0,99
9	7837117	1983536	2608668	ok	0,04
10	9235011	3716357	1210774	ok	0,00
11	10503472	1666898	57687	ok	0,09
12	6031776	265130	4414009	ok	0,94
13	11243641	1124197	797856	ok	0,34
14	10658603	1707588	212818	ok	0,08
15	8883000	57611	1562785	ok	1,00
16	15688193	2316464	5242408	ok	0,01
17	11176533	2238412	730748	ok	0,02
18	19083867	4585618	8638082	unverträglich	0,00
19	19288779	4277376	8842994	unverträglich	0,00
20	21105669	2562828	10659884	unverträglich	0,00
21	14907782	996856	4461997	ok	0,43
22	9752273	289101	693512	ok	0,93
23	8257620	293515	2188165	ok	0,93
24	10781267	1222900	335482	ok	0,28
25	9640000	663023	805785	ok	0,68
26	9075092	864030	1370693	ok	0,53
27	9499879	2842016	945906	ok	0,00
28	10233333	1013760	212452	ok	0,41
29	11093897	566228	648112	ok	0,76
30	10405800	49800	39985	ok	1,00
31	12280000	1835020	1834215	ok	0,06
32	11413333	588586	967548	ok	0,74
33	12587547	3740144	2141762	ok	0,00
34	28788100	32526366	18342315	unverträglich	0,00
35	4502507	697601	5943278	ok	0,66
36	13578666	512306	3132881	ok	0,80
37	7676096	270821	2769689	ok	0,94
38	10672623	301202	226838	ok	0,92
39	12615384	542718	2169599	ok	0,78
40	12598214	858954	2152429	ok	0,53
41	8826005	580726	1619781	ok	0,75
42	8423295	416175	2022490	ok	0,86
43	3982500	796445	6463285	ok	0,58
44	3248920	320792	7196865	unverträglich	0,91
45	11579667	980214	1133882	ok	0,44
46	13537291	1001033	3091506	ok	0,42
48	15500000	1178983	5054215	ok	0,30
49	9578280	1520064	867506	ok	0,14
50	3394667	431585	7051118	unverträglich	0,85
51	8716667	65064	1729118	ok	1,00
52	8531131	1148607	1914654	ok	0,32
53	7741277	1342359	2704508	ok	0,21
54	9016793	1314113	1428992	ok	0,23
55	12863401	1001971	2417616	ok	0,42
56	17222222	1094592	6776437	ok	0,36
57	12408270	966563	1962485	ok	0,45
58	11878667	700611	1432882	ok	0,65
59	13490000	1083467	3044215	ok	0,36
60	10474971	1374919	29186	ok	0,20
61	7246260	495728	3199525	ok	0,81
62	10522333	2155072	76548	ok	0,02
63	15301155	2410202	4855370	ok	0,01
64	5925150	800238	4520635	ok	0,58
65	13506667	475774	3060882	ok	0,82
66	9271077	1852008	1174708	ok	0,05

Wie die Tabellen 20, 21 sowie 22 zeigen, weisen einige Laboratorien (rot gekennzeichnete Laboratorien) mit dem Ringversuch nichtverträgliche systematische Abweichungen auf. Diese Teilnehmer können die Vergleichsstandardabweichung(en) des vorliegenden Ringversuchs (d.h. die der Teilkomponente ‚Mikropartikel‘) **nicht** zur Abschätzung ihres Messunsicherheitsbudgets verwenden.

4.4.4. Individuelle Unsicherheiten der Ringversuchsteilnehmer vs. Ringversuchswert am Beispiel der blauen Mikropartikel

In Ergänzung wurden die Ringversuchsergebnisse für die blauen Mikropartikel in Form von PomPlots (POMMÉ 2006, SPASOVA et al. 2007) visualisiert. PomPlots zeigen auf der horizontalen Achse die (relativen) individuellen Abweichungen (x_{lab}) vom Referenzwert und auf der vertikalen Achse die relativen Unsicherheiten.

Der im Plot dargestellte Referenzwert $\langle x_{RV} \rangle$ wurde mit Verfahren der robusten Statistik ermittelt (siehe Abschnitt statistische Methodenbeschreibung), seine Unsicherheit ist im vorliegenden Fall als Standardfehler definiert $s_{RV}/\sqrt{n_{RV}}$ (s_{RV} ...Standardabweichung der Labormittelwerte, die den Referenzwert abbilden, n_{RV} ...Anzahl Werte). Aus diesen Werten wurden die folgenden Größen der ‚eingeschränkten Richtigkeitskontrolle‘ (*sensu* EUROLAB 2006) berechnet:

- die Differenz (D_i) zwischen Labormittelwert und Referenzwert mit

$$D_i = \overline{x_{lab,i}} - \langle x_{RV} \rangle$$

- die Standardunsicherheit $u(D_i)$ dieser Differenz mit

$$u(D_i) = \sqrt{\frac{s_{lab}^2}{n_{lab}} + \frac{s_{RV}^2}{n_{RV}}}$$

Die Konstruktion der PomPlots erfolgte entsprechend SPASOVA et al. (2007), abweichend dazu wurde allerdings auf Grund ihrer höheren Effizienz die Standardabweichung (SD) nach DIN 38402 A45 verwendet.

Für jeden Datenpunkt wurde die individuelle Unsicherheit als Summe der Unsicherheiten von $x_{lab,i}$ und x_{RV} ermittelt:

$$u_i^2 = u^2(x_{lab,i}) + u^2(x_{RV})$$

Im Fall des Referenzwertes ist die relative Abweichung Null und die relative Unsicherheit (u/SD) wurde als der Quotient aus der Unsicherheit von x_{RV} und SD bestimmt.

Für den Vergleich von Standardunsicherheiten werden im allgemeinen zeta-scores (ζ -scores) verwendet. Der ζ -score ist ein Maß für die Abweichung des Messergebnisses vom Referenzwert relativ zu dessen Unsicherheit. Der ζ -score indiziert ob die individuelle Unsicherheit (der Einzelteilnehmer) geringer ist als die mit welcher der Referenzwert (Standardunsicherheit „aller“ Ringversuchsteilnehmer) behaftet ist:

$$\zeta = \frac{(x_{lab,i} - x_{RV})}{u(x_{lab,i})^2 + u(x_{RV})^2}$$

Die ζ -scores, $|\zeta| = |D/u| = 1, 2, \text{ und } 3$ werden durch die Diagonalen, welche die pyramidale Struktur eines PomPlots vorgeben, abgebildet.

PomPlots können wie folgt interpretiert werden (siehe auch ‚Interpretationshilfen‘ in Abbildung 39): Punkte im rechten bzw. linken Bereich des Plots sind größer bzw. kleiner als der Referenzwert des Ringversuchs. Ist die Unsicherheit des erzielten Ergebnisses niedrig (geringes u/SD -Verhältnis), liegt der dazugehörige Punkt in der Spitze des Plots nahe dem Referenzwert. Messergebnisse, die mit nichtakzeptablen Unsicherheiten behaftet sind (großes u/SD -Verhältnis), befinden sich niedriger. Punkte außerhalb der $\zeta = \pm 3$ Linien weisen inkonsistente Abweichungen zum Referenzwert auf.

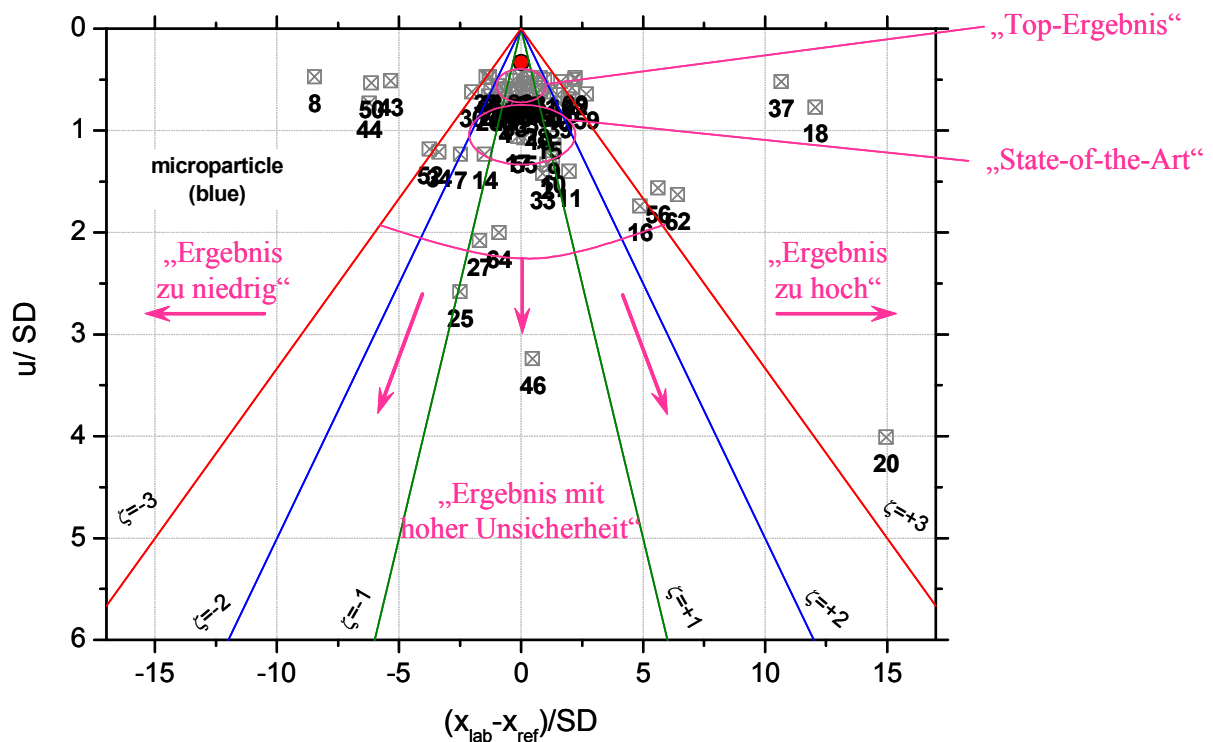


Abbildung 39: PomPlot für die blauen Mikropartikel (inklusive „PomPlot-Interpretation-Hilfe“, rotes Symbol: Referenzwert des Ringversuches).

Da es sich im vorliegenden Fall um einen Berechnungsansatz der eingeschränkten Richtigkeitskontrolle handelt und die laborinterne Wiederholstandardabweichung lediglich auf der Grundlage der Ringversuchsdaten¹ ermittelt wurde, erfordert Wertung der Ergebnisse eine entsprechend differenzierte Interpretation: Wie Abbildung 39 zeigt, finden sich die Mehrzahl der Ringversuchsteilnehmer im „Top“- bzw. „State-of-the-Art“-Bereich des Plots wider, welche das ‚angemessene Verhältnis‘ zwischen Richtigkeit des Zählergebnisses, Zähltechnik (Zählstrategie und -aufwand) und Probenvorbereitungssorgfalt repräsentieren. Minderbefunde wurden im Fall der blauen Mikropartikel von den Laboren 8, 34, 43, 44, 50 und 52, Mehrbefunde dagegen von den Laboren 16, 18, 20, 35, 37, 56 und 62 angegeben. Die Laboratorien 25, 27, 46 und 64 bilden den Referenzwert zwar richtig ab, zeigen aber aufgrund des geringen Zählaufwandes ein großes relatives Unsicherheitsbudget für die ermittelte Abundanz, welche sich u. a. auch in Variationskoeffizienten $> 0,5$ äußern. Diese Zählergebnisse müssen demzufolge als nicht signifikant eingeschätzt werden. Als Vorgabewert für den erforderlichen Zählaufwand werden in der Regel (d.h. bei abundanten Formen/Zähleinheiten) eine Mindestanzahl von

¹ entspricht einer „Typ A-Standardmessunsicherheit“ nach „ISO-Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“

100 und nicht weniger als 40 Zähleinheiten als notwendig erachtet² (HORN et al. 1987, HOEHN et al. 1998). Dies entspricht näherungsweise einer Präzision zwischen 10 und 15%.

4.4.5. Bestimmung des Unsicherheitsbudgets des Ringversuch-Testmaterials anhand von Ringversuchskenndaten

Anhand der Ringversuchskenndaten erfolgte darüber hinaus eine Abschätzung des Unsicherheitsbudgets der verwendeten Ringversuch-Testmaterialien. Exemplarisch ist die Vorgehensweise, welche den Test auf systematische Unterschiede zwischen Erwartungswert [assigned reference value] und dem aus den Ringversuchsdaten über robuste Verfahren ermittelten Referenzwert [substitute reference value] erfordert, für die blauen Mikropartikel dargestellt:

(substitute) reference value		
X_{RV} :	0,1132	Mio. Mikropartikel/L
reproducibility SD:	0,0283	Mio. Mikropartikel/L
repeatability SD:	0,0107	Mio. Mikropartikel/L
rel. reproducibility SD:	24,98%	
rel. repeatability SD:	9,42%	
assigned reference value:	0,11279	Mio. Mikropartikel/L
Δ :	0,00038	Mio. Mikropartikel/L
$s(\text{ref}) = u(\text{ref})$:	0,05	(equivalent to the default uncertainty estimate)
criterion:	0,10	

Es wird davon ausgegangen, dass bei der Homogenitätsuntersuchung des Ringversuch-Testmaterials keine systematischen Fehler aufgetreten sind (Gesamtkammerzählungen). Diese Annahme ist vor dem Hintergrund der guten Übereinstimmung (es treten keine signifikanten Differenzen zwischen dem Erwartungswert und dem ermittelten Referenzwert auf) mit dem aus den Ringversuchsdaten ermittelten Referenzwert plausibel.

² Zählraten kleiner als 10 sind für ‚wichtige Arten/Organismen‘ bei Planktonorganismen prinzipiell inakzeptabel (vgl. HORN et al. 1987)

Folglich können die Ringversuchsdaten zur Ermittlung des Unsicherheitsbudgets des Testmaterials (Unsicherheitsbudget der Zählung $u_{\text{rel}}(\text{ref})$) verwendet werden:

assigned value:

assigned reference value:	112790	Mikropartikel/L
standard error of assigned reference value:	1609	Mikropartikel/L

proficiency test data:

(substitute) reference value X_{RV} :	113171	Mikropartikel/L
reproducibility SD:	28269	Mikropartikel/L
repeatability SD:	10662	Mikropartikel/L
standard variance (concentration):	11128292	
standard error (concentration):	3336	

t-test for agreement:

difference:	-381,37	
combined standard error:	3704	
t-value:	-0,10	(no significant divergence)
measurement uncertainty:		
$u_{\text{rel}}(\text{ref}) + u_{\text{rel}}(\text{counting chamber})$	3,3	%

Unter Einbeziehung der Messunsicherheit des Volumens der verwendeten Zählkammern $u_{\text{rel}}(\text{counting chamber})$ beträgt das erweiterte Messunsicherheitsbudget ($k = 2$) für das Ringversuchs-Testmaterial „blaue Mikropartikel“ somit etwa 7%.

4.5. Gruppenübergreifende Effekte – systematische vs. zufällige Fehler bei Abundanz und Biovolumen

In Ergänzung der Betrachtungen zur Vergleichsstandardabweichung wurden gruppenübergreifende Effekte für die Zellzahlen und Biovolumina der Realproben abgeschätzt. Dazu wurde für das Biovolumen als auch die Zellzahlen diejenigen Vergleichsstandardabweichungen ermittelt, die sich theoretisch ergeben würde, wären systematische gruppenübergreifende Fehler vernachlässigbar klein.

Tabelle 23: Übersicht zu gruppenübergreifenden Fehlereffekten

	Σ	Biovolumen (mm ³ /L)					
		Bacillario- phyceen	Chloro- phyceen	Crypto- phyceen	Cyano- phyceen	Dino- phyceen	Eugleno- phyceen
Mittelwert	1,588	0,75	0,028	0,014	0,024	0,125	0,599
Vergleichs-SD (SR)	0,635	0,391	0,015	0,012	0,015	0,059	0,215
Wiederhol-SD (Sr)	0,135	0,089	0,007	0,006	0,007	0,019	0,069
SR: Sr	4,7	4,4	2,2	1,9	2,3	3,1	3,1
Vergleichs-SD einschließlich gruppenübergreifender systematischer Fehler: 28%							
theoretische Vergleichs-SD ohne gruppenübergreifende systematische Fehler: 28%							

	Σ	Abundanz (Zellzahl/L)					
		Bacillario- phyceen	Chloro- phyceen	Crypto- phyceen	Cyano- phyceen	Dino- phyceen	Eugleno- phyceen
Mittelwert	845734	387830	69380	12401	191253	8939	156265
Vergleichs-SD (SR)	333221	136237	34697	7076	131506	3705	47898
Wiederhol-SD (Sr)	95489	44796	16242	4017	43431	1668	21083
SR: Sr	3,5	3,0	2,1	1,8	3,0	2,2	2,3
Vergleichs-SD einschließlich gruppenübergreifender systematischer Fehler: 31%							
theoretische Vergleichs-SD ohne gruppenübergreifende systematische Fehler: 23%							

Wie in Tabelle 23 ersichtlich, sind zwar bei der Ermittlung der Abundanzen durchaus gruppenübergreifende Effekte detektierbar, diese üben aber letztlich auf die Bestimmung von ‚Biovolumeneinheiten‘ keine nennenswerten systematischen Effekte aus. Darüber hinaus indizieren die Quotienten aus relativer Vergleichs- und Wiederholstandardabweichung für alle Planktongruppen eine Balance zwischen systematischen und zufälligen Fehlern. Eine Ausnahme hiervon bildete die Restgruppe, deren Quotienten eher für systematische als zufällige Abweichungen zwischen den Teilnehmern sprechen. Bei den Mikropartikelzählungen sind zufällige und systematische Effekte ebenfalls als gleichwertig einzuschätzen.

5. Zusammenfassung

Seit Anfang der 90er Jahre führen die ATT und die LTV Vergleichsuntersuchungen auf dem Gebiet der Phytoplanktonanalyse durch. Der Ringversuch 2007 war der erste

Ringversuch, an dem alle interessierten Labore teilnehmen konnten. Die Teilnehmeranzahl belief sich auf 66 Labore aus 10 europäischen Ländern und Israel.

Mit dieser Maßnahme zur externen Qualitätssicherung wurde den teilnehmenden Laboren die Möglichkeit gegeben, ihre analytische Leistungsfähigkeit auf dem Gebiet der Phytoplanktonanalyse einzuschätzen und mit der von anderen Teilnehmern vergleichen zu können.

Zu diesem Zweck wurde ein Ringversuchsdesign angeboten, welches alle notwendigen Komponenten beinhaltet, die zur erfolgreichen Durchführung von quantitativen und qualitativen Phytoplanktonuntersuchungen erforderlich sind. Im Rahmen der Auswertung wurde versucht, sowohl rein praktische Fragen als auch weiterführende Aspekte der Messunsicherheit zu behandeln. Es wurde deutlich, dass sich die Fehlerquellen auf alle Komponenten der Analyse verteilten. Hinsichtlich des Zählaufwandes und der Auswahl der Zählstrategie traten zum Teil sehr große Unterschiede zwischen den Teilnehmern zu Tage. Im Fall der Konzentrationsbestimmung der Mikropartikel konnte deutlich gemacht werden, dass bei vielen Laboren zum Teil beträchtliche, über den statistischen Zählfehler hinausgehende Fehlerquellen wirksam geworden sind. Hinsichtlich der Vermessung der Mikropartikel, die als Überprüfung der Kalibrierung der Messeinrichtung am Mikroskop fungierte, wurde trotz der großen Spannweite der Ergebnisse eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen den Teilnehmern gefunden. Die größten Unterschiede wurden bei der Berechnung des Algenbiovolumens gefunden. In dieser Komponente summieren sich alle möglichen Fehlerquellen inklusive die Verwendung unterschiedlicher Volumenformeln und Fehler in der Berechnung der geforderten Einheit. Hinsichtlich der taxonomischen Bestimmung der Algenvideos als auch bei der taxonomischen Charakterisierung der natürlichen Probe verfügt ein großer Anteil der Teilnehmer über sehr gute taxonomische Kenntnisse.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Richtigkeit als auch die Präzision der Phytoplanktonanalyse einer Verbesserung bedürfen. EQAT Phytoplankton plant in Zukunft weitere Ringversuche, die auch auf diese Fragen hin ausgerichtet sein werden.

Die gefundenen Kennwerte des Ringversuchs müssen bei der Entwicklung und Anwendung von Bewertungsverfahren, die auf Ergebnisse von Phytoplanktonuntersuchungen aufbauen, berücksichtigt werden. Die dokumentierten Ergebnisse bestätigen darüber hinaus die Notwendigkeit der regelmäßigen Teilnahme an externen Qualitätssicherungsmaßnahmen wie Workshops und Ringversuchen.