

Ermittlung der Bezugswerte für die Charge 1040706 der Standardlösung für die Weinanalytik

Dr. R. Ristow, Speyer

Einleitung

Der Verband Deutsche Weinanalytiker e.V. hat im Jahr 1993 erstmals eine Standardlösung für die Weinanalytik herausgebracht, deren Bezugswerte im Rahmen einer Zusammenarbeit der damaligen Chemischen Untersuchungsämter und Landes-Lehr- und Versuchsanstalten des Landes Rheinland-Pfalz festgestellt wurden. Dieser Standard hat in der Praxis der Laboratorien, die Analysen für die Qualitätsweinprüfung durchführen, und darüber hinaus auch in amtlichen Laboratorien Anwendung und Anerkennung gefunden. In den Jahren 1996 und 2001 wurden neue Chargen der Standardlösung hergestellt, nachdem die Bestände der jeweils vorangegangenen Chargen erschöpft waren. Deren Bezugswerte wurden auf der Basis der Ergebnisse von Laborvergleichsuntersuchungen festgelegt. Dieses Verfahren ist in den 'Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Laboratories' (Pure Appl. Chem. 65 (1993), S. 2123-2144) ausdrücklich als geeignet erwähnt. Die langjährige Zuverlässigkeit nahezu aller so ermittelten Bezugswerte wurde in einer besonderen Untersuchung (V. Heidger und R. Ristow, Der Deutsche Weinbau Heft 14/2005, S. 12-15) nachgewiesen.

Da die Bestände der im Jahr 2001 hergestellten Charge 030106 der Standardlösung, die nach Feststellung der Bezugswerte im Laufe des Jahres 2002 in den Vertrieb kam, zur Neige ging, wurde im Jahr 2007 eine vierte Charge mit der Chargennummer 1040706 hergestellt. Die Bezugswerte sollten wiederum auf der Basis der Ergebnisse von Laborvergleichsuntersuchungen festgelegt werden.

Herstellung der Standardlösung

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Standardlösung dienten etwa 2.600 L Weißwein, die aus einem Verschnitt von 1.250 L qualitätsweingeeignetem Weißwein, 750 L eines Weines aus faulem Lesegut mit natürlich erhöhtem Gehalt an flüchtiger Säure, D-Milchsäure und Gluconsäure und 600 L Wein aus verschiedenen Versuchsanstellungen, vorwiegend zur jährlichen Erhebung von Vergleichsdaten für die kernresonanzspektroskopische Analyse, bestanden. Die beiden erstgenannten Verschnittanteile stammten aus dem Jahrgang 2006 und dem Anbaugebiet Pfalz. Zur Süßung wurden 185 L rektifiziertes Traubenmostkonzentrat hinzu gegeben, so dass die Gesamtmenge ca. 2.800 L betrug. Davon wurden 2.500 L mit weiteren Zusätzen darunter 50 L Alkohol dotiert. Analysen des Ausgangsweines wurden von mehreren Laboratorien in unterschiedlichem Umfang erstellt. Außerdem erfolgten analytische Kontrollen vor allem des Alkohol- und Zuckergehaltes auf verschiedenen Stufen des Herstellungsprozesses.

Der neu zu erstellende Standard sollte weitgehend dieselbe Zusammensetzung wie die vorangegangene Charge 030106 aufweisen. Der Standard wird erfahrungsgemäß häufig für die Einpunktkalibrierung in Matrixgegenwart vor allem bei der Bestimmung von Alkohol, Zuckern und Säuren mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie eingesetzt. Er sollte hierfür geeignet sein. Daher wurden ein von 10 %vol auf 13 %vol erhöhter Alkoholgehalt und eine Erhöhung des Zuckergehaltes auf 60 g/L angestrebt. Die relativ hohen Gehalte der Säuren sollten beibehalten werden, ohne jedoch einen Gesamtsäuregehalt von 11 - 12 g/L zu überschreiten. Dies begrenzte die Säurezusätze. Auf der Basis der Voranalysen erfolgten unter Berücksichtigung der Volumenvermehrung durch Zusatz von rektifiziertem Traubenmostkonzentrat und Alkohol die in der Tabelle 1 bezogen auf ein Liter Ausgangswein aufgeführten Zusätze. Diese wurden aus den eingewogenen Zusatzmengen und den Stoffgehalten der eingesetzten Präparate errechnet.

Tabelle 1: Zusätze zum Ausgangswein

zugesetzter Stoff	Zusatzmenge
Zucker (aus RTK)	59,2 g/L
Alkohol	15,0 g/L
Glycerin	0,58 g/L
Ethylenglykol	0,037 mg/L
Diethylenglykol	0,037 mg/L
cyclische Diglyceride	1,17 mg/L
3-Methoxypropandiol	0,39 mg/L
D,L-Äpfelsäure	0,912 g/L
D,L-Milchsäure	1,33 g/L
Citronensäure	0,879 g/L
Essigsäure	0,468 g/L
Phosphat	0,232 g/L
Natrium	0,063 g/L
Chlorid	0,060 g/L
Sulfat	0,275 g/L
Sorbinsäure	0,212 g/L
Benzoessäure	0,053 g/L
Salicylsäure	0,021 g/L
Fumarsäure	0,021 g/L
Carboxymethylcellulose	0,100 g/L

Abgesehen von der Erhöhung des Gesamtsäuregehaltes des Ausgangsweines durch die zugesetzten Säuren führten die eingesetzten Präparate auch zur Erhöhung des Kaliumgehaltes um etwa 30 mg/L sowie des Magnesiumgehaltes um etwa 20 mg/L. Der Zusatz von Glycerin erfolgte lediglich um die darin mit ca. 2 mg/g enthaltenen cyclischen Diglyceride in die Standardlösung einzubringen. Er glich in Anbetracht des mit 8,9 g/L relativ hohen Glyceringehaltes im Ausgangswein lediglich dessen Verminderung durch die Volumenvermehrung aus. Die Zusätze an Benzoessäure und Salicylsäure erfolgten weniger aus analytischen Erwägungen als zur mikrobiellen Stabilisierung des Standards. Der Zusatz an Carboxymethylcellulose dient der Verhinderung von kristallinen Ausscheidungen, da der gesüßte und mit den Zusätzen versehene Wein nicht Weinstein stabil ist. Die Wirksamkeit dieses Zusatzes hat sich bei der Lagerung der vorangegangenen Chargen bei niedrigen Temperaturen erwiesen.

Der Wein wurde in 250-ml-Bordeauxflaschen gefüllt, etikettiert, zu je 24 Flaschen pro Karton verpackt und kommt in dieser Packungsgröße in den Versand.

Prüfung der Homogenität

Zur Prüfung der Homogenität wurde während des Abfüllvorganges jede 12. Flasche entnommen und fortlaufend nummeriert. Insgesamt wurden so 871 fortlaufend nummerierte Proben gezogen, von denen 48 Proben für die Homogenitätsprüfung ausgelost wurden. Die detaillierten Mess- und Auswertungsergebnisse können dem Bericht über die Laborvergleichsuntersuchung 2007 des Verbandes der Deutschen Weinanalytiker entnommen werden. Die Auswertung der Daten bestätigte die Homogenität der abgefüllten Partie. Lediglich bei der Dichte und dem vorhandenen Alkohol waren gegenläufige Korrelationen zur Füllreihenfolge nachweisbar, auf die im Abschnitt über die Ableitung der Bezugswerte zurückgekommen wird.

Durchführung der Untersuchungen

Das vorstehend beschriebene Standardmaterial war, insbesondere infolge der Zusätze, geeignet zur Feststellung von Bezugswerten für 36 analytisch ermittelte und 2 berechnete Parameter.

Um die Grundlage für deren Feststellung zu erhalten, wurde das Material im Sommer des Jahres 2007 in zwei nach den Regeln des 'International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories' gestalteten Laborvergleichsuntersuchungen eingesetzt. Dies schloss die freie Wahl der Untersuchungsmethoden durch die Laboratorien ein.

Eine der Laborvergleichsuntersuchungen wurde vom Verband Deutsche Weinanalytiker mit seinen Mitgliedern zwischen dem 06. August und dem 20. September 2007 durchgeführt. Von allen Mitgliedern wurde die Beteiligung an einer Untersuchung im Umfang der Parameter für die Qualitätsweinanalyse erwartet und für alle an der Standardlösung sinnvoll bestimmbar Parameter angeboten. An der Laborvergleichsuntersuchung beteiligten sich unter Ausschöpfung ihrer Untersuchungsmöglichkeiten 70 Laboratorien.

Eine weitere, ihrerseits in zwei Teilen durchgeführte Laborvergleichsuntersuchung veranstaltete die LVU Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen GbR, Ute und Ralf Lippold, Herbolzheim (nachstehend kurz: LVU Herbolzheim). Der erste Teil dieser Laborvergleichsuntersuchung wurde zwischen dem 23. Juli und dem 15. September 2007 durchgeführt und umfasste die jährlich von diesem Veranstalter zur Bestimmung angebotenen Parameter. Es beteiligten sich 59 Laboratorien. Im zweiten Teil der Laborvergleichsuntersuchung, die zwischen dem 23. Juli und dem 14. Oktober 2007 durchgeführt wurde, waren die restlichen an der Standardlösung sinnvoll zu bestimmenden Parameter ausgeschrieben. An deren Ermittlung beteiligten sich 31 Laboratorien.

Für jede der beiden Laborvergleichsuntersuchungen wurde ein Auswertebereich erstellt, in dem die von den beteiligten Laboratorien mitgeteilten Untersuchungsverfahren und Einzelergebnisse dokumentiert sind. Auf deren Wiedergabe wird daher in diesem Bericht verzichtet. Alle Berichte liegen beim Verband der Deutschen Weinanalytiker vor. Die Er-

gebnisse der Laboratorien wurden in den Auswertebereichen unter Ermittlung der Abweichung vom Median aller Ergebnisse der jeweiligen Laborgruppe und dem aus der Abweichung mit Hilfe einer Zielstandardabweichung abgeleiteten Z-Score bewertet.

Die Teilnehmerkreise der beiden Veranstalter wiesen keine Überschneidungen auf, so dass für 18 Parameter zwei Untersuchungsserien durch getrennte Gruppen von Laboratorien erhalten und zunächst getrennt ausgewertet wurden. Die Ergebnisse aus Laboratorien beider Gruppen wurden jedoch von vornherein zusammengefasst, wenn die Anzahl der Ergebnisse aus einer der Gruppen für eine eigenständige Auswertung zu gering war. Dies trifft für die Parameter Shikimisäure, Sorbinsäure, Fumarsäure, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Chlorid zu. Für diese Parameter enthalten die oben genannten Berichte nicht die Ergebnisse, die von Mitgliedern der Deutschen Weinanalytiker beigesteuert wurden. Infolgedessen können Unterschiede zwischen den Auswertebereichen und Angaben in diesem Bericht bestehen. Zu den weiteren 12 Parametern lagen jeweils nur Ergebnisse einer der Laborgruppen vor.

Ergebnisse

Für die Ableitung der Bezugswerte der Standardlösung sind die in den Laborvergleichsuntersuchungen erhaltenen Mittelwerte von Interesse. Diese gibt Tabelle 2 für die zwei Laborvergleichsuntersuchungen für jeden zur Bestimmung eines Bezugswertes vorgesehene Parameter wieder. Sie wurden ohne Ausschluss extremer Ergebnisse erhalten.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass die von den verschiedenen Laboratoriumsgruppen erhaltenen Mittelwerte in der Regel eine gute Übereinstimmung aufweisen. Dahingegen sind die Standardabweichungen der Ergebnisse in einigen Fällen sehr groß und zwischen den Gruppen deutlich unterschiedlich. Dies ist z.B. bei den Parametern Glucose und Fructose der Fall, bei denen im rohen Datenmaterial der LVU Herbolzheim mehrere offensichtliche Fehlergebnisse enthalten waren. Die Rohergebnisse bedürfen daher für die Ermittlung zuverlässiger Bezugswerte noch einer kritischen Bearbeitung.

Ableitung der Bezugswerte

Generelle Verfahrensweise

Für die Ermittlung der bestmöglichen Bezugswerte liefern, da die Analyse des Ausgangsweines nicht durch eine Laborvergleichsuntersuchung abgesichert werden konnte, die bei der Herstellung des Standards zugegebenen Stoffmengen nur dann einen Anhalt, wenn davon auszugehen ist, dass der betreffende Stoff im Ausgangswein nicht in nachweisbarer Konzentration vorhanden war. Dies kann für D-Äpfelsäure, Sorbinsäure, Benzoesäure, Salizylsäure, Diethylenglykol, cyclische Diglyceride und 3-Methoxypropandiol sowie wegen möglicher geringer natürlicher Gehalte mit Vorbehalt für D-Milchsäure und Ethylenglykol angenommen werden. Für den weit überwiegenden Teil der Parameter sind mithin die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen ausschlaggebend.

Tabelle 2: Rohergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen

Lfd. Nr.	Parameter	Dimension	LVU Herbolzheim		Deutsche Weinanalyti-	
			Mittelwert	Stdabw.	Mittelwert	Stdabw.
1	relative Dichte		1,01865	0,000433	1,01879	0,000157
2	Vorhandener Alkohol	%vol	12,51	0,216	12,43	0,146
3	Vergärbare Zucker	g/L	60,52	2,10	60,89	1,36
4	Glucose	g/L	28,92	6,18	30,44	1,07
5	Fructose	g/L	28,64	6,19	30,03	0,618
6	Glycerin	g/L	8,91	0,538	8,96	0,154
7	Methanol	mg/L	80,6	14,4	-	-
8	cyclische Diglyceride	mg/L	0,92	0,206	-	-
9	3-Methoxypropandiol	mg/L	0,81	0,211	-	-
10	Ethylenglykol	mg/L	50,6	15,1	-	-
11	Diethylenglykol	mg/L	44,5	14,7	-	-
12	Gesamtsäure	g/L	11,46	0,325	11,29	0,310
13	Weinsäure	g/L	2,39	0,324	2,34	0,436
14	Äpfelsäure, gesamt	g/L	3,08	0,558	2,88	0,424
15	L-Äpfelsäure	g/L	2,54	0,174	2,56	0,112
16	D-Äpfelsäure	g/L	0,401	0,088	-	-
17	Milchsäure, gesamt	g/L	1,98	0,668	1,71	0,228
18	L-Milchsäure	g/L	1,12	0,121	1,13	0,123
19	D-Milchsäure	g/L	0,733	0,087	-	-
20	Citronensäure	g/L	0,956	129	0,916	105
21	Flüchtige Säure	g/L	1,19	0,234	1,12	0,165
22	Shikimisäure	mg/L	53,8	3,99	-	-
23	Fumarsäure	mg/L	22,7	2,98	-	-
24	Freie Schweflige Säure	mg/L	20,4	6,37	18,7	3,08
25	Gesamte Schweflige Säure	mg/L	183,7	23,3	182,4	9,63
26	Sorbinsäure	mg/L	325,9	74,5	-	-
27	Benzoesäure	mg/L	59,8	4,18	-	-
28	Salizylsäure	mg/L	22,1	3,45	-	-
29	Asche	g/L	2,71	0,291	-	-
30	Natrium	mg/L	91,6	6,96	-	-
31	Kalium	mg/L	936,7	52,9	-	-
32	Calcium	mg/L	93,3	12,5	-	-
33	Magnesium	mg/L	96,2	10,1	-	-
34	Phosphat als PO4-	mg/L	510,3	74,3	-	-
35	Chlorid	mg/L	80,8	4,46	-	-
36	Sulfat als Kaliumsulfat	mg/L	987,8	238	-	-
37	Gesamtalkohol	%vol	17,07	6,76	16,06	0,156
38	Gesamtextrakt	g/L	87,52	16,0	91,10	0,913

Wie oben beispielhaft für die Parameter Glucose und Fructose angesprochen, muss bei jeder Laborvergleichsuntersuchung, deren primärer Zweck die Darstellung und Überprüfung der Leistungsfähigkeit der beteiligten Laboratorien ist, mehr noch als bei methoden-

prüfenden Ringversuchen, damit gerechnet werden, dass einzelne Laboratorien aus unterschiedlichsten Gründen systematisch abweichende Ergebnisse erhalten. Solche Ergebnisse sollen keinen Einfluss auf die festzustellenden Bezugswerte bekommen, da bei stark abweichenden Ergebnissen davon auszugehen ist, dass entweder die angewandte Untersuchungsmethode ungeeignet oder ein systematischer Fehler gegeben ist. Hierzu wurden, sofern Laborergebnisse beider Gruppen vorlagen, die Z-Scores für die zusammengefassten Daten neu berechnet. Dabei wurde die Ausschlussgrenze mit einem Absolutbetrag des Z-Score von 4 etwas enger gewählt, als bei den Laborvergleichsuntersuchungen, bei denen als Ausschlussgrenze ein Z-Score vom Absolutbetrag 5 angewendet wurde. Soweit für einen Parameter nur Laborergebnisse aus einer Gruppe vorlagen bzw. wegen einer geringen Anzahl an Laborergebnissen nur eine gemeinsame Auswertung mit der Ausschlussgrenze $z = |5|$ stattfand, wurden die Daten darauf geprüft, ob durch Laborergebnisse mit einem Absolutbetrag des Z-Score über 4 und nahe 5 Lage und Zuverlässigkeit des Mittelwertes merklich beeinträchtigt wurden. Da dies nicht der Fall war, wurde in diesen Fällen keine Neuberechnung von Mittelwert und Standardabweichung der Laborergebnisse mit der engeren Ausschlussgrenze durchgeführt, sondern Mittelwert und Standardabweichung beibehalten wie sie bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen erhalten wurden.

Nach der Erfahrung wird mit den gewählten Ausschlussgrenzen eine zu stark idealisierende Aufbereitung der Ergebnisse vermieden. Zugleich werden Standardabweichungen zwischen den Laborergebnissen erreicht, die in der Regel mit den für die Referenzmethoden vorgegebenen Vergleichsstandardabweichungen hinreichend übereinstimmen. Weiterhin wurde die für die Auswertung von methodenprüfenden Ringversuchen bewährte Regel berücksichtigt, dass nicht mehr als 2 von 9, d.h. nicht mehr als 22,2 %, der Laborergebnisse ausgeschlossen werden sollten. Aus diesem Grunde wurde bei den Parametern Flüchtige Säure, Phosphat und Kaliumsulfat das Ausschlusskriterium auf der Basis der nach Horwitz berechneten Vergleichsstandardabweichung und nicht aufgrund der ebenfalls verfügbaren experimentell ermittelten Vergleichsstandardabweichung ermittelt. Die nach Horwitz berechnete Vergleichsstandardabweichung wurde auch in den Fällen verwendet, in denen keine aus anerkannten Ringversuchen stammende experimentelle Vergleichsstandardabweichung zur Verfügung steht.

Weiterhin wurde auf mögliche systematische Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Laborgruppen geachtet. Soweit die Ergebnisdaten aus beiden Laborgruppen in den Laborvergleichsuntersuchungen getrennt ausgewertet wurden, wurde daher durch einen t-Test auf Unterschiedlichkeit der Mittelwerte beider Laborgruppen geprüft. Zu dieser Prüfung wurden nur die Laborergebnisse verwendet, deren Z-Score bei der gemeinsamen Auswertung den absoluten Betrag 4 nicht überschritt. Außerdem wurden bei dem Parameter Freie Schweflige Säure in diese Prüfung nur Ergebnisse jodometrischer Bestimmungen ohne Reduktionabzug sowie bei Gesamter Schwefliger Säure und Flüchtiger Säure nur die Ergebnisse von Destillationsverfahren einbezogen. Beim Parameter Flüchtige Säure galt als weitere Voraussetzung ein Ausschluss des Einflusses der Schwefligen Säure oder eine entsprechende Ergebniskorrektur. Infolge der genannten Bedingungen können sich für die dem t-Test unterzogenen Daten Mittelwerte und Standardabweichungen von den Werten unterscheiden, die bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen erhalten wurden. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 3 aufgenommen.

Tabelle 3: t-Tests nach Laborgruppen

Gruppe1: DWA: Labors der Deutschen Weinanalytiker
 Gruppe2: LVU: Labors der LVU Herbolzheim

Variable	Mittelwert DWA	Mittelwert LVU	t-Wert	FG	p	T getr. Varianz	FG	p 2-seitig	Gült. N DWA	Gült. N LVU	Stdabw. DWAL	Stdabw. LVU	F-Quot. Varianz	p Varianz
Dichte, $z_E < 4 $	1,018770	1,018691	3,4384	117	0,0008	3,4394	109,9	0,0008	67	52	0,000124	0,000124	1,004	0,9957
vorh. Alkohol, $z_E < 4 $	12,438	12,530	-3,2658	123	0,0014	-3,1762	100,9	0,0020	69	56	0,137	0,180	1,721	0,0335
Verg. Zucker, $z_E < 4 $	60,893	60,543	1,2296	108	0,2215	1,1798	71,7	0,2420	70	40	1,355	1,576	1,353	0,2709
Glucose, $z_E < 4 $	30,442	30,120	1,5481	80	0,1255	1,5596	73,0	0,1232	34	48	0,905	0,944	1,089	0,8064
Fructose, $z_E < 4 $	30,025	30,049	-0,1339	80	0,8938	-0,1430	79,8	0,8867	33	49	0,618	0,874	2,000	0,0407
Glycerin, $z_H < 4 $	8,958	8,973	-0,1725	51	0,8637	-0,1670	30,8	0,8662	27	26	0,154	0,443	8,239	<0,0001
Gesamtsäure, $z_E < 4 $	11,270	11,426	-3,4121	118	0,0009	-3,3419	98,9	0,0012	69	51	0,233	0,268	1,318	0,2875
Weinsäure, $z_H < 4 $	2,456	2,385	1,4879	65	0,1416	1,4441	52,6	0,1546	29	38	0,218	0,174	1,560	0,2039
Äpfelsäure(ges.), $z_E < 4 $	3,000	2,928	1,5103	46	0,1378	1,3866	24,3	0,1781	16	32	0,181	0,141	1,666	0,2246
Milchsäure(ges.), $z_H < 4 $	1,754	1,898	-4,2930	53	0,0001	-4,1576	31,2	0,0002	18	37	0,124	0,113	1,200	0,6253
Flüchtige Säure, $z_H < 4 $	1,101	1,123	-0,8293	70	0,4097	-0,8492	70,0	0,3987	40	32	0,122	0,099	1,530	0,2249
Fr. Schwefl. Sre., $z_H < 4 $	18,307	18,758	-0,5860	70	0,5598	-0,6028	16,2	0,5550	60	12	2,453	2,352	1,087	0,9443
Ges. Schwefl. Sre., $z_E < 4 $	181,32	189,76	-4,1831	42	0,0001	-4,2199	40,1	0,0001	19	25	6,387	6,801	1,1337	0,7956
Gesamtalkohol, $z_E < 4 $	16,061	16,139	-2,4495	110	0,0159	-2,3648	79,2	0,0205	69	43	0,156	0,181	1,3533	0,2635
Gesamtextrakt, $z_E < 4 $	91,008	90,923	0,8009	115	0,4249	0,7959	103,2	0,4279	67	50	0,557	0,581	1,0879	0,7427

Erläuterungen: Die maßgeblichen signifikanten Testergebnisse sind rot gekennzeichnet ($p < 0,05$); Zielstandardabweichung: z_E experimentell, z_H nach Horwitz

Bei vergleichbarer Streuung innerhalb der Laborgruppen (s. Tabellenspalte ' $p_{\text{Varianz}} > 0,05$ ') ist das Ergebnis des einfachen t-Testes (s. Spalten ',t-Wert', ',FG' und ',p)'), bei unterschiedlicher Streuung zwischen den Laborgruppen die Ergebnisse des t-Testes mit getrennter Varianz (s. Spalten: ',T getrennt Varianz', ',FG' und ',p zweiseitig') maßgeblich. Signifikante Ergebnisse sind rot gedruckt. Hierbei ist eine interessante Randbeobachtung, dass bei signifikanten Unterschieden der Streuung innerhalb der Gruppen die Laborergebnisse der Deutschen Weinanalytiker die geringere Streuung aufweisen.

Schließlich wurden die zusammengefassten Untersuchungsergebnisse beider Laborvergleichsuntersuchungen anhand der Angaben zur Untersuchungsmethodik graphisch dargestellt und varianzanalytisch geprüft, ob deutliche Abhängigkeiten der Ergebnisse von der eingesetzten Analysenmethode erkennbar sind. Bei einigen Parametern wurden varianzanalytisch signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Methoden festgestellt. Weitergehende Testverfahren zur Ermittlung der ursächlichen Methoden ergaben keine Anhaltspunkte, dass signifikante Unterschiede zwischen den Laborgruppen methodenbedingt sind oder – abgesehen von den oben für die Parameter Freie und Gesamte Schweflige und Flüchtige Säure genannten Einschränkungen – eine methodenspezifische Festlegung des Bezugswertes geboten ist.

Der endgültige Bezugswert wurde daher in der Regel auch bei möglichen Einflüssen der Untersuchungsmethoden mit allen gültigen ($z < |4|$ resp. $z < |5|$) Ergebnissen ermittelt, da dies für eine befriedigend geringen Standardfehler der Gesamtmittelwerte ausreicht und eine Entscheidung über die tatsächliche Richtigkeit der unterschiedlichen Ergebnisse unter den gegebenen Voraussetzungen nicht getroffen werden konnte. Bei diesen Gegebenheiten wird durch Einbeziehen aller gültigen Ergebnisse nach allen Methoden ein Bezugswert erhalten, der die eventuellen Einflüsse unterschiedlicher Verfahrensweisen bestmöglich berücksichtigt.

Im Folgenden wird nur auf jene Parameter eingegangen, bei denen weitergehende Überlegungen von Bedeutung waren.

Bemerkungen zu speziellen Parametern

Dichte, Vorhandener Alkohol und Gesamtalkohol

Wie Tabelle 3 zeigt, ergaben sich für die Parameter Dichte mit $p < 0,001$, Vorhandenen Alkohol mit $p < 0,01$ und Gesamtalkohol mit $p < 0,05$ signifikante Unterschiede der mittleren Laborergebnisse beider Laborgruppen, die eine nähere Erörterung geboten erscheinen lassen.

Bereits bei der Prüfung der Homogenität der Standardlösung war beobachtet worden, dass für Dichte und Vorhandenen Alkohol mit $r = 0,5870$ und $r = -0,6172$ mittlere, gegenläufige und hoch signifikante ($p < 0,0001$) Korrelationen zur fortlaufenden Abfüllnummer bestanden. Da der Parameter Dichte in Laborvergleichsuntersuchungen in der Regel mit einer sehr guten Präzision bestimmt wird, d.h. die Standardabweichung der Laborergebnisse stimmt mit der Vergleichsstandardabweichung des Referenzverfahren überein, wurden die Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchungen gebeten, zum Ergebnis der Dichtemessung jeweils die laufende Nummer des Probegebindes mitzuteilen. Die Prüfung der so erhaltenen 164 Datenpaare ergab ohne jeden Ausschluss mit $r = 0,1770$ ebenfalls eine schwache positive aber mit $p = 0,023$ nur schwach gesicherte Korrelation zur Abfüllnum-

mer. Nach Ausschluss der Laborergebnisse mit $z > |4|$ ergab sich für 147 verbleibende Wertepaare $r = 0,2565$ mit $p < 0,01$ und somit eine hoch gesicherte Korrelation. Es bestätigt sich also, dass im Abfüllvorgang ein geringer Anstieg der Dichte eingetreten ist.

Da die Teilnehmer der LVU Herbolzheim Proben mit den laufenden Abfüllnummern 50 bis 670 und die Teilnehmer der Deutschen Weinanalytiker überwiegend Proben der laufenden Abfüllnummern über 670 bis 870 untersuchten, erklärt sich hieraus auch der Befund, dass die Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker eine im Mittel zwar nur um 0,000079 aber hoch signifikant höhere Dichte erhalten hat.

Gleichzeitig hat die Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker einen im Mittel um 0,092 %vol signifikant niedrigeren Gehalt an Vorhandenem Alkohol gefunden als die Laborgruppe der LVU Herbolzheim. Dies passt zu der Beobachtung aus der Homogenitätsprüfung, dass eine negative Korrelation des Vorhandenen Alkohols zum fortschreitenden Abfüllvorgang vorlag.

Die nur schwach signifikante Differenz beim Parameter Gesamtalkohol von 0,078 %vol zwischen den Laborgruppen stimmt im Betrag praktisch mit der beim Vorhandenen Alkohol überein und wird daher als Fortpflanzung dieses Befundes bewertet.

Insgesamt erscheint es vernünftig anzunehmen, dass während des Abfüllvorganges ein geringer Alkoholverlust eingetreten ist, der zum beobachteten Anstieg der Dichte geführt hat und letztlich auch die Ursache der Mittelwertunterschiede zwischen den Laborgruppen ist.

Gesamtsäure

Bei dem Vergleich der Ergebnisse beider Laborgruppen im t-Test zeigte sich eine hoch signifikante Differenz ($p < 0,001$). Die Laborgruppe der LVU Herbolzheim hat einen um 0,16 g/L höheren Gehalt als die Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker erhalten. Die Homogenitätsprüfung der Standardlösung ergab keine Hinweise auf eine Inhomogenität oder eine Korrelation der Messergebnisse zum Abfüllvorgang. Das in der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker überwiegend eingesetzte Bestimmungsverfahren ist praktisch identisch mit dem in der Laborgruppe der LVU Herbolzheim bevorzugt eingesetzten Verfahren nach der VO(EG) Nr. 2676/90 Anhang Nr. 13 Ziffer 5.2. Der Gehalt an Kohlensäure liegt bei 0,08 g/L. Damit kommen Unterschiede der Verfahren oder deren Durchführung als Ursache ebenfalls nicht in Betracht. Es ist aus der wiederholten Untersuchung von Weinen zwar bekannt, dass bei mehrjährige Lagerungszeiten regelmäßig eine geringe Abnahme des Gehaltes an Gesamtsäure in der beobachteten Größenordnung eintritt, doch wurden beide Laborvergleichsuntersuchungen im fast gleichen Zeitraum durchgeführt, so dass auch diese Erklärungsmöglichkeit ausscheidet. Ob bei mit Säuren hoch dotierten Erzeugnissen wie dem vorliegenden im Zeitraum der Untersuchungen, die etwa 4 bis 12 Wochen nach der Herstellung stattfanden, die beobachteten Veränderungen eintreten können, ist ebenso wenig bekannt wie der genaue Zeitpunkt der Analysendurchführung in den beteiligten Laboratorien.

In dieser Situation wird als Bezugswert der Mittelwert aller Ergebnisse mit z-Scores, die absolut kleiner als 4 sind, als bestmögliche Schätzung des 'richtigen' Wertes angegeben.

Freie und Gesamte Schweflige Säure

Für die Ergebnisse der Bestimmung der Freien Schwefligen Säure ergab sich kein Unterschied zwischen den Laborgruppen, wobei nur die Ergebnisse der jodometrischen Bestimmungen ohne Abzug der Reduktone einbezogen wurden. Ausschlaggebend für diese Entscheidung waren folgende Überlegungen.

Eine Bestimmung der Freien Schwefligen Säure nach dem Referenzverfahren der Destillation wurde in der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker nur von so wenigen Laboratorien durchgeführt, dass ein Vergleich beider Gruppen nicht sinnvoll erschien. Ein Vergleich war damit nur auf der Basis des gebräuchlichen Verfahrens der jodometrischen Bestimmung möglich. Dabei wurde von einem Abzug der Reduktone abgesehen, da der Reduktongehalt der Standardlösung mit etwa 4 mg/L im Bereich der Bestimmungsgrenze liegt. Ein Abzug führt wegen der damit verbundenen Streuungsförderung nicht zu einer zuverlässigeren Feststellung des Bezugswertes.

Ergänzend soll hier noch darauf hingewiesen werden, dass die Ergebnisse der Bestimmung durch Destillation in beiden Gruppen zumindest tendenziell höher lagen als die Ergebnisse der jodometrischen Bestimmungen, obwohl bei der Destillation verfahrensbedingt Reduktone nicht erfasst werden. Da ein Anteil der Standardlösung aus von Fäulnis befallenem Material stammte, kommt als Ursache eine Nachlieferung von SO₂ aus schwach bindenden Inhaltsstoffen während der Destillation in Betracht. Dieser Effekt kann durch Nichteinhaltung der im Referenzverfahren zu 10 °C vorgegebenen Destillationstemperatur verstärkt worden sein, wie eine entsprechende Überprüfung zeigte.

Für den Vergleich der Laborgruppen wurde bei der Gesamten Schwefligen Säure auf die Ergebnisse der Destillationsverfahren abgestellt, weil innerhalb der Laborgruppen keine Unterschiede zwischen den Ergebnissen nach dem Referenzverfahren und den anderen Destillationsverfahren erkennbar waren. Bei den Ergebnissen der jodometrischen Bestimmungen wurde von den Teilnehmern hinsichtlich des Reduktionsabzuges uneinheitlich verfahren und nach anderen Methoden lagen für einen Vergleich jeweils zu wenige Laborergebnisse vor.

Der Vergleich der mittleren Ergebnisse der Destillationsverfahren ergab eine mit 8,4 mg/L hoch signifikante ($p < 0,001$) Differenz zwischen beiden Laborgruppen. Eine Ursache lässt sich weder aus den Ergebnissen der Homogenitätsprüfung noch den Angaben und Daten zu den Laborvergleichsuntersuchungen ableiten. Insbesondere erscheint die Annahme einer Abnahme des Gehalte im Zeitraum der Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung in Verbindung mit einem im Schwerpunkt unterschiedlichen Zeitpunkt der Bestimmung zwischen den beiden Laborgruppen nicht sinnvoll, weil sich eine derartige Abnahme auch in den Ergebnissen der Bestimmung des Gehaltes an Freier Schwefliger Säure spiegeln müsste.

Die Festlegung des Mittelwertes aller Ergebnisse der Bestimmung durch Destillation mit einem z-Score unter absolut 4 als Bezugswert stellt daher die bestmögliche Entscheidung dar.

Milchsäure, gesamt

Auch für diesen Parameter liegt ein hoch signifikanter Unterschied zwischen den Laborgruppen von 0,14 g/L vor. Die Betrachtung der nach Methoden und Laborgruppen geordneten Ergebnisse zeigt, dass für die vorwiegend eingesetzten Bestimmungsmethoden HPLC und Enzymatik kein Unterschied zwischen den Ergebnissen der Bestimmung vorliegt, während in der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker mehrere bei der Gesamtbetrachtung der Daten durch deutlich negative z-Scores auffällige enzymatisch bestimmte Laborergebnisse vorliegen. Es entsteht der Eindruck, dass diese das Testergebnis prägen. Da der z-Score der auffälligen Ergebnisse aber noch über -4 liegt, erscheint es sachgerecht, den Bezugswert aus der Zusammenfassung aller Daten, deren Z-Score den absoluten Betrag von 4 nicht überschreitet, zu berechnen und die geringere Sicherheit des Bezugswertes in Kauf zu nehmen.

Vergleich zugesetzter und bestimmter Stoffmengen

Bei der Herstellung der Standardlösung wurden zur Einstellung erwünschter Gehalte einer Reihe von Parametern definierte Präparate analytisch erfasster Stoffe in exakt bestimmter Menge zugesetzt. Dennoch können, wie bereits oben bemerkt, die aus den Ergebnissen der Laborvergleichsuntersuchungen abgeleiteten bestmöglichen Gehaltsdaten nur für einen relativ geringen Anteil der Parameter sinnvoll den zugesetzten Mengen gegenübergestellt werden. Dies ist jedoch möglich für die Stoffe, die im Ausgangswein nicht oder nur in Gehalten nahe der Erfassbarkeitsgrenze vorhanden gewesen sein können. Für diese Stoffe liefert Tabelle 4 eine Gegenüberstellung der dotierten Mengen, der aufgrund der bereinigten Untersuchungsergebnisse festgestellten mittleren Gehalte, deren Differenz, den 95 %-Vertrauensbereich der gefundenen mittleren Gehalte und die prozentuale Wiederfindung.

Tabelle 4: Gegenüberstellung dotierter und ermittelter Gehalte

zugesetzter Stoff	Dimension	zugesetzte Menge	gefundener Gehalt	Differenzbetrag	Vertrauensbereich	Wiederfindung
Ethylenglykol	mg/L	37	46	+ 9	9,0	124 %
Diethylenglykol	mg/L	37	37	+ 0	5,0	99,9 %
3-Methoxypropan-1,2-diol	mg/L	0,39	0,80	+ 0,41	0,13	205 %
cycl. Diglyceride	mg/L	1,17	0,92	- 0,25	0,13	79 %
D-Äpfelsäure	g/L	0,456	0,435	- 0,021	0,013	95,4 %
D-Milchsäure	g/L	0,913 ¹⁾	0,749	+ 0,164	0,021	82,0 %
Sorbinsäure	mg/L	212	325	+ 113	4,9	153 %
Benzoesäure	mg/L	52,9	60,4	+ 7,5	1,6	114 %
Salizylsäure	mg/L	21,2	23,1	+ 1,9	2,0	109 %
Fumarsäure	mg/L	21,2	22,7	+ 1,5	2,5	107 %

¹⁾ Bei D-Milchsäure ist wegen des natürlichen Ausgangsgehaltes statt der zugesetzten Menge der erwartete Gehalt angegeben.

Aus den zusammengestellten Daten wird erkennbar, dass für Ethylenglykol, Diethylenglykol, Salicylsäure und Fumarsäure die Differenz zwischen dotiertem und gefundenem Gehalt nicht größer ist als der Vertrauensbereich, innerhalb dessen mit 95 % Sicherheit der wahre Gehalt des Analyten liegt. Bei D-Äpfelsäure wird zwar der 95 %-Vertrauensbereich überschritten, die Differenz überschreitet aber nicht den 99 %-Vertrauensbereich von

0,022 g/L. Für diese Parameter kann somit von einer Übereinstimmung beider Werte ausgegangen werden. Bei den anderen Parametern sind weitere Erwägungen in Betracht zu ziehen.

Der Stoff 3-Methoxypropandiol wurde aus einem Kleingebinde mit der Mengenangabe 1 g ohne Kontrolle des Inhaltsgewichtes zugesetzt. Wie nachträglich bekannt wurde, werden bei solchen Gebinden in Praxis größere Überfüllungen beobachtet. Die analytische Bestimmung ist nach der Erfahrung mit für den Konzentrationsbereich guter Präzision möglich. Es ist daher plausibel anzunehmen, dass tatsächlich etwa das Doppelte der deklarierten Menge zugesetzt wurde und der analytische Wert zuverlässiger ist als die berechnete Zusatzmenge.

Die zugesetzte Menge an cyclischen Diglyceriden wurde aufgrund eines Vorversuches mit zwei Testweinen berechnet, bei denen bezogen auf den rohen Glycerinzusatz, d.h. ohne Berücksichtigung der wahren Glycerinkonzentration im verwendeten synthetischen Handelsglycerin Gehalte von 1,74 mg bzw. 2,27 mg pro Gramm Rohglycerin gefunden und aufgrund dieser Analysen ein Gehalt von 2 mg cyclische Diglyceride pro Gramm Rohglycerin angenommen wurden. Ausgehend von dem niedrigeren Analyseergebnis ergibt sich ein Erwartungswert von 1,02 g/L cyclische Diglyceride und mit 0,10 g/L eine Differenz zum gefundenen Gehalt, die kleiner ist als der 95 %-Vertrauensbereich. Es erscheint daher nicht geboten von einem gesicherten Unterschied zwischen erwartetem und gefundenem Gehalt auszugehen sondern den in der Laborvergleichsuntersuchung erhaltenen Gehalt als in den Grenzen des Vertrauensbereiches zuverlässig anzusehen.

Bei dem Parameter D-Milchsäure ist zu berücksichtigen, dass der Erwartungswert auf der Basis weniger Voranalysen und auf der Basis der Konzentrationsangaben für das D,L-Milchsäurepräparat berechnet wurde. Es entspricht aber der Erfahrung aus wiederholten Zusatzversuchen, dass – vermutlich aufgrund der bei konzentrierten Milchsäurepräparaten zu erwartenden Lactyllactatbildung – ohne besondere Maßnahmen bei der Analytik nur etwa 80 % des berechneten Gehaltes an Milchsäure gefunden werden. Wird der Erwartungswert unter Berücksichtigung dieses Erfahrungswertes berechnet, so ergibt er sich zu 0,780 g/L. Die verbleibende Differenz zum gefundenen Gehalt liegt dann mit 0,03 g/L im 99 %-Vertrauensbereich und die Wiederfindung bei 96 %. Dieses Ergebnis kann als zufrieden stellend und der festgestellte Wert somit als hinreichend zuverlässig angesehen werden.

Bei den Parametern Sorbinsäure und Benzoessäure überschreitet sowohl die Differenz von Erwartungswert und gefundenem Gehalt erheblich die Grenzen des Vertrauensbereiches als auch die Wiederfindung den Wert von 100 %. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass der tatsächliche Gehalt der Standardlösung höher ist als beabsichtigt wurde. Eine Erklärung für diese erhöhten Befunde lässt sich weder aus den Chromatogrammen der Standardlösung als auch der Vorstufen vor dem Zusatz dieser Stoffe noch aus den Herstellungsprotokollen ableiten. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass versehentlich überhöhte Zusätze erfolgt sind.

Abgesehen von diesen beiden Parametern kann die Übereinstimmung von dotierten und gefundenen Gehalten als zufrieden stellend bewertet werden. Sie zeigt zugleich, dass das angewandte Auswertungsverfahren eine gute Schätzung des wahren Gehaltes darstellt.

Einsatz des Standards in der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Im Zusammenhang mit der Laborvergleichsuntersuchung 2007 der Deutschen Weinanalytiker wurden von insgesamt 21 Laboratorien auch Bestimmungen von 15 Parametern der Standardlösung mit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) durchgeführt. Die Laborergebnisse wurden einerseits gegen den Median der Ergebnisse der anderen Untersuchungsergebnisse durch z-Scores bewertet sowie die Mittelwerte und die Standardabweichungen der FTIR-Untersuchungsergebnisse ermittelt. Eine zusammenfassende Übersicht im Vergleich zu den mittleren Ergebnissen der anderen Untersuchungsmethoden gibt die Tabelle 5. Die Einzelergebnisse können dem Bericht über die oben genannte Laborvergleichsuntersuchung entnommen werden.

Tabelle 5: Vergleich der herkömmlichen mit den FTIR-Untersuchungsergebnissen

	Herkömmliche Verfahren		FTIR-Verfahren	
	Mittelwert	Labor-Stdabw.	Mittelwert	rob. Labor-Stdabw. ^{*)}
Relative Dichte 20 °C/20 °C	1,01879	0,000157	1,01897	0,000446
Vorhandener Alkohol [%vol]	12,43	0,146	12,35	0,219
Gesamtextrakt [g/L]	91,01	0,557	91,50	1,326
Vergärbare Zucker [g/L]	60,89	1,355	60,28	1,512
Gesamtsäure [g/L]	11,28	0,198	11,16	0,286
Ges. Schweflige Säure [mg/L]	181,3	9,827	173,8	31,94
Glucose [g/L]	30,44	0,905	29,20	0,598
Fructose [g/L]	30,03	0,618	30,17	0,933
Glycerin [g/L]	8,96	0,154	8,71	0,525
pH-Wert	2,96	0,082	2,84	0,189
Weinsäure [g/L]	2,45	0,283	3,08	0,583
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	2,97	0,212	3,24	0,474
Gesamte Milchsäure [g/L]	1,75	0,124	1,69	0,403
Citronensäure [mg/L]	968,3	43,95	807,4	230,2
Flüchtige Säure [g/L]	1,115	0,144	1,004	0,200

^{*)}Die robuste Berechnung der Laborstandardabweichung vermindert den Einfluss extremer Ergebnisse

Das FTIR-Verfahren verwendet eine matrixabhängige Kalibrierung. Wegen der erheblichen Eingriffe in die Weinmatrix bei der Herstellung der Standardlösung ist daher mit systematischen Abweichungen der FTIR-Ergebnisse von den Ergebnissen der anderen Methoden zu rechnen. Eine Prüfung im t-Test zeigt, dass bei den Parametern Dichte, Glucose, Weinsäure und mit schwacher Signifikanz bei der Gesamten Äpfelsäure statistisch gesicherte Unterschiede vorliegen. Im Übrigen wird aus der Gegenüberstellung in Tabelle 5 unter Berücksichtigung der jeweiligen Standardabweichungen der Laborergebnisse deutlich, dass sich die Mittelwerte der FTIR-Ergebnisse in der Regel nicht wesentlich von den Mittelwerten herkömmlicher Untersuchungsergebnisse unterscheiden.

Regelmäßig ist allerdings die Standardabweichung zwischen den Laboratorien bei den FTIR-Ergebnissen deutlich größer als – trotz des Einsatzes verschiedener herkömmlicher Methoden – bei deren Ergebnissen. Dieser Befund steht im scheinbaren Widerspruch zu den Ergebnissen der Ringversuche, die zur Bestimmung der Präzision des FTIR-Verfahrens durchgeführt wurden. Diese haben gezeigt, dass in der Regel die Streumaße der Referenzverfahren mit dem FTIR-Verfahren nahezu erreicht werden können. Nach den Beobachtungen bei umfangreichen FTIR-Laborvergleichsuntersuchungen sind die Verwendung von hinsichtlich Matrixeinflüssen unterschiedlich robusten Basiskalibrierungen und die Durchführung von Slope-Interzept-Korrekturen auf der Basis unsicherer Bezugsdaten wahrscheinliche Ursachen der erhöhten Ergebnisstreuung. Bei Verwendung einer einheitlichen Basiskalibrierung konnte die Ergebnisstreuung deutlich verringert werden.

Für die Verwendung der Standardlösung beim Vergleich von FTIR-Ergebnissen mit den Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden ergibt sich die Schlussfolgerung, dass in Abhängigkeit von der eingesetzten Kalibrierung auch andere mittlere Ergebnisse erhalten werden können als sie in der Tabelle 5 zusammengefasst sind. Bei Verwendung nur einer Kalibrierung sind aber wesentlich geringere Streuungen der FTIR-Untersuchungsergebnisse zu erwarten. Die Standardlösung kann daher bei Berücksichtigung eventueller systematischer Abweichungen zu den Ergebnissen anderer Untersuchungsverfahren sehr wohl zu Prüfung der Stabilität der FTIR-Ergebnisse herangezogen werden.

Stabilität der Standardlösung

Wie die in der Einleitung zitierten, umfangreichen Untersuchungen zur Stabilität verschiedener Standardlösungen ergeben haben, deren Ergebnisse bei weiteren zwischenzeitlichen Langzeituntersuchungen an verschiedenen Weinen bestätigt wurden, kann bei der ganz überwiegenden Mehrzahl der für die Standardlösung festgestellten Parameterwerte davon ausgegangen werden, dass sie über viele Jahre unverändert bleiben. Ausnahmen konnten bei den zitierten Untersuchungen nur für die Parameter Gesamtsäure und Äpfelsäure festgestellt werden. Wiederholte Untersuchungen der vorangegangenen Charge 030106 der Standardlösung haben darüber hinaus gezeigt, dass der Gehalt an Citronensäure mit der Zeit abnimmt. Im Übrigen ist es aus fachlicher Sicht selbstverständlich, dass die Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure nicht stabil sind.

Für die vorliegende Standardlösung ergibt sich hieraus die Schlussfolgerung, dass die in den Laborvergleichsuntersuchungen festgestellten Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure nicht mehr in die Zusammenstellung der Bezugswerte aufgenommen werden. Mindestens die Bezugswerte für die Parameter Gesamtsäure, Citronensäure und Äpfelsäure werden in regelmäßigen Zeiträumen überprüft. Sofern hierbei signifikante Veränderungen gefunden werden, erfolgt eine Anpassung der Bezugswerte in den jeweils bei der Auslieferung beigefügten aktualisierten Zusammenstellungen der Bezugswerte.

Zusammenfassung

Im Ergebnis zeigt sich, dass unterschiedliche Mittelwerte zwischen den Laborgruppen bei den Parametern Dichte und Vorhandener Alkohol und daraus folgend beim Gesamtalkohol auf einer geringen Abnahme des Alkoholgehaltes im Abfüllverlauf zurückzuführen sind. Signifikante Unterschiede zwischen den Laborgruppen wurden bei den Parameter Gesamtsäure mit 0,16 g/L und gesamte Milchsäure mit 0,14 g/L beobachtet, ohne dass hierfür eine Ursache ermittelt werden konnte.

Die mit zwei Ausnahmen gute Übereinstimmung bzw. die Plausibilität der Abweichungen zwischen den nach diesem Verfahren ermittelten Bezugswerten und den dotierten Gehalten bei den Parametern, bei denen ein unmittelbarer Vergleich möglich ist, bestätigt die Zweckmäßigkeit des gewählten Verfahrens zur Festlegung der Bezugswerte und stellt ein starkes Indiz für ihre Zuverlässigkeit dar.

Als Bezugswerte für die Gesamtcharge werden daher bei allen Parametern die Mittelwerte angegeben, die sich aus allen Ergebnissen beider Laborgruppen ergeben, wenn zuvor die Daten ausgeschlossen wurden, für die sich auf der Basis der Gesamtdaten ein dem absoluten Betrage nach größerer z-Score als 4 ergab. Lagen im Wesentlichen nur die

Ergebnisse einer Laborgruppe vor, wurde als Ausschlusskriterium ein z-Score verwendet, dessen absoluter Betrag über 5 liegt. Eine weitergehende Eliminierung von Werten führt nicht zu einer wesentlichen Verringerung der Unsicherheit des Bezugswertes und eher zu einem hohen Anteil ausgeschlossener Laborergebnisse. Es ist nicht erforderlich getrennte Bezugswerte für verschiedene Bestimmungsmethoden anzugeben.

Es resultieren mithin für die Gesamtcharge die in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellten Mittelwerte, Standardabweichungen sowie Standardfehler. Die Mittelwerte gelten als Bezugswerte. Den jeweiligen Auslieferungen der Standardlösung werden aktualisierte Zusammenstellungen der jeweils gültigen Bezugswerte beigelegt. Hierbei werden die systematischen Veränderungen der Werte für Dichte und Vorhandenen Alkoholgehalt in der Gesamtcharge und eventuelle im Zeitablauf eintretende Veränderungen der Bezugswerte für weitere Parameter, insbesondere Gesamtsäure, Citronensäure und Äpfelsäure berücksichtigt. Die Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure werden wegen ihrer grundsätzlichen Instabilität nicht in diese Zusammenstellungen aufgenommen.

Tabelle 6: Festgestellte Bezugswerte für die Standardlösung zur Weinanalytik Charge Nr. 1040706

Parameter	Dimension	Anzahl Werte	Mittelwert	Standardabweichg.	Standardfehler
Relative Dichte 20 °C/20 °C		119	1,018735	0,000130	0,000012
Vorhandener Alkohol	%vol	125	12,479	0,163	0,015
Vergärbare Zucker	g/L	110	60,77	1,44	0,14
Glucose	g/L	82	30,25	0,936	0,10
Fructose	g/L	82	30,04	0,777	0,086
Glycerin	g/L	53	8,97	0,326	0,045
Methanol	mg/L	18	80,6	14,4	3,38
cyclische Diglyceride	mg/L	12	0,92	0,206	0,059
3-Methoxypropaniol	mg/L	12	0,81	0,211	0,061
Ethylenglykol ¹⁾	mg/L	7	46,3	9,68	3,7
Diethylenglykol ¹⁾	mg/L	6	37,3	4,75	1,9
Gesamtsäure ²⁾	g/L	120	11,34	0,259	0,024
Weinsäure	g/L	67	2,42	0,196	0,024
Äpfelsäure, ges.	g/L	48	2,95	0,157	0,023
L-Äpfelsäure ²⁾	g/L	50	2,52	0,088	0,012
D-Äpfelsäure	g/L	16	0,435	0,026	0,006
Milchsäure, ges.	g/L	55	1,85	0,135	0,018
L-Milchsäure	g/L	44	1,14	0,088	0,013
D-Milchsäure	g/L	21	0,749	0,045	0,010
Citronensäure ²⁾	g/L	54	0,968	44,0	0,006
Flüchtige Säure ³⁾	g/L	72	1,11	0,129	0,013
Shikimisäure	mg/L	22	53,8	3,99	0,85
Fumarsäure ⁴⁾	mg/L	8	22,7	2,98	1,2
Freie Schweflige Säure ⁶⁾	mg/L	72	18,4	2,43	0,29
Gesamte Schweflige Säure ⁶⁾	mg/L	44	186,1	7,80	1,18
Sorbinsäure	mg/L	31	324,7	13,7	2,5
Benzoessäure	mg/L	19	60,4	3,29	0,75
Salizylsäure ⁴⁾	mg/L	7	23,1	2,15	0,81
Asche	g/L	21	2,76	0,102	0,022
Natrium	mg/L	24	91,0	4,38	0,89
Kalium	mg/L	28	943,8	37,0	6,9
Calcium	mg/L	28	93,5	4,61	0,87
Magnesium	mg/L	26	95,0	4,29	0,84
Phosphat	mg/L	20	528,9	44,9	10,0
Chlorid	mg/L	20	80,6	2,15	0,48
Kaliumsulfat ⁵⁾	mg/L	19	1039	55,1	12,6
Gesamtalkohol	%vol	112	16,09	0,170	0,016
Gesamtextrakt	g/L	117	90,97	0,566	0,052

¹⁾ Orientierender Wert; der Zusatz betrug 37 mg/L, der natürliche Ethylenglykolgehalt ca. 5mg/L.

²⁾ Der Gehalt kann während der Lagerung abnehmen.

³⁾ Einfluss der Schwefligen Säure aber nicht der Sorbin-, Benzoe- und Salicylsäure korrigiert.

⁴⁾ Orientierender Wert; der Zusatz betrug 21 mg/L

⁵⁾ Der Gehalt kann sich durch Oxidation von Schwefliger Säure geringfügig erhöhen.

⁶⁾ Der Gehalt ist nicht lagerungsstabil.