



Ermittlung der Bezugswerte für die Charge 1061305 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. 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. Daher wurden in den Jahren 1996, 2001, 2007 und 2008 neue Chargen der Standardlösung hergestellt, nachdem die Bestände der jeweils vorangegangenen Chargen erschöpft waren. Die Bezugswerte wurden seit 1996 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 der Mehrzahl der so ermittelten Bezugswerte wurde in einer besonderen Untersuchung (V. Heidger und R. Ristow, Der Deutsche Weinbau Heft 14/2005, S. 12-15) nachgewiesen. Für die Parameter, deren Werte sich nach den zwischenzeitlich gewonnenen Erfahrungen verändern, wurde seit 2008 eine regelmäßige Überprüfung aufgebaut. Die Ergebnisse dieser Qualitätssicherung dienen einer stetigen Aktualisierung der veränderlichen Bezugswerte.

Nachdem seit Sommer 2012 die 2007 hergestellte Charge 1040706 ausverkauft ist, steht nur noch die im Jahr 2008 hergestellte Charge 1050807 zur Verfügung. Da die Veränderungen der Beschaffenheit im ersten Jahr nach der Herstellung besonders ausgeprägt sind, wurde als deren Nachfolger im Frühjahr 2013 eine weitere Charge der Standardlösung hergestellt, um eine ausreichende Lagerzeit bis zum Vertriebsbeginn zu gewährleisten. Diese sechste Charge der Standardlösung erhielt die Chargennummer 1061305. Ihre Bezugswerte sollen auf der Basis der Ergebnisse von Laborvergleichsuntersuchungen im Jahr 2013 festgelegt werden, da Laborvergleichsuntersuchungen im Umfang der für die Standardlösungen üblichen Parameter nur in zweijährigem Rhythmus durchgeführt werden. Zum Vertriebsbeginn wird eine Aktualisierung der Bezugswerte für die Parameter vorzunehmen sein, deren Bezugswerte sich besonders rasch verändern.

Herstellung der Standardlösung

Die neu zu erstellende Standardlösung sollte weitgehend dieselbe Zusammensetzung wie die vorangegangenen Chargen aufweisen. Sie wird erfahrungsgemäß häufig für die Einpunktkalibrierung in Matrixgegenwart vor allem bei der Bestimmung von Alkohol, Zuckern und Säuren mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie eingesetzt und sollte hierfür geeignet sein. Daher wurden ein Alkoholgehalt von 13 %vol und ein Zuckergehalt

von 60 g/L angestrebt. Die relativ hohen Gehalte verschiedener Säuren sollten beibehalten werden, ohne jedoch einen Gesamtsäuregehalt von 11 g/L zu überschreiten.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Standardlösung dienten etwa 4.000 L eines einheitlichen Weißweines aus dem Jahrgang 2012 und dem Anbaugebiet Nahe. Da kein rektifiziertes Traubenmostkonzentrat (RTK) zur Verfügung stand wurden zur Süßung 225 kg Saccharose und zur Einstellung des gewünschten Alkoholgehaltes 100 L Alkohol (96,7 %vol) hinzu gegeben. Das Mindervolumen durch die Verwendung von Saccharose anstelle von RTK wurde mit 155 Liter Wasser ausgeglichen. Darüber hinaus wurden weitere Zusätze dotiert, so dass ein Gesamtvolumen von etwa 4.434 L resultierte. 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.

Auf der Basis der Voranalysen erfolgten unter Berücksichtigung der Volumenvermehrung durch Saccharose, Wasser, Alkohol und die weiteren Zusätze die in der Tabelle 1 bezogen auf ein Liter Gesamtvolumen aufgeführten Zusätze. Diese wurden aus den eingewogenen Zusatzmengen und den Stoffgehalten der eingesetzten Präparate errechnet.

Tabelle 1: Zusätze zum Gesamtvolumen der Standardlösung

zugesetzter Stoff	Zusatzmenge
Zucker (aus Saccharose)	60,0 g/L
Alkohol	9,2 g/L
Methanol	0,200 g/L
1,2-Propandiol	0,200 g/L
Ethylenglykol	0,050 g/L
Diethylenglykol	0,050 g/L
3-Methoxypropandiol	0,50 mg/L
Weinsäure	1,18 g/L
D,L-Äpfelsäure	1,90 g/L
D,L-Milchsäure	0,70 g/L
L-Milchsäure	0,63 g/L
Citronensäure	1,11 g/L
Essigsäure	0,653 g/L
Natrium	0,039 g/L
Kalium	0,618 g/L
Calcium	0,012 g/L
Eisen	1,40 mg/L
Kupfer	0,9 mg/L
Zink	1,50 mg/L
Phosphat	0,463 g/L
Chlorid	0,090 g/L
Sulfat	0,340 g/L
Sorbinsäure	0,220 g/L
Benzoessäure	0,100 g/L
Salicylsäure	0,050 g/L
Fumarsäure	0,025 g/L
Carboxymethylcellulose	0,100 g/L

Da der Ausgangswein nur einen Alkoholgehalt von rund 11,8 %vol aufwies, diente der zugesetzte Alkohol der Erhöhung dieses Alkoholgehaltes und dem Ausgleich der Volumenvermehrung durch die Zusätze. Ein Teil der Erhöhung des Gesamtsäuregehaltes des Ausgangsweines durch die zugesetzten Säuren wurde durch den Zusatz von Kaliumhydrogencarbonat und Calciumcarbonat ausgeglichen. Ersteres erhöhte den Kaliumgehalt um etwa 374 mg/L, während Kaliumchlorid und Kaliumsorbat weitere 244 mg/L beitrugen. Das Calciumcarbonat erhöhte den Calciumgehalt um etwa 12 mg/L. Die Zusätze an Benzoesäure 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 im Mai 2013 in 250-ml-Bordeauxflaschen gefüllt, etikettiert, zu je 24 Flaschen pro Karton verpackt und kommt in dieser Packungsgröße in den Versand.

Prüfung der Homogenität

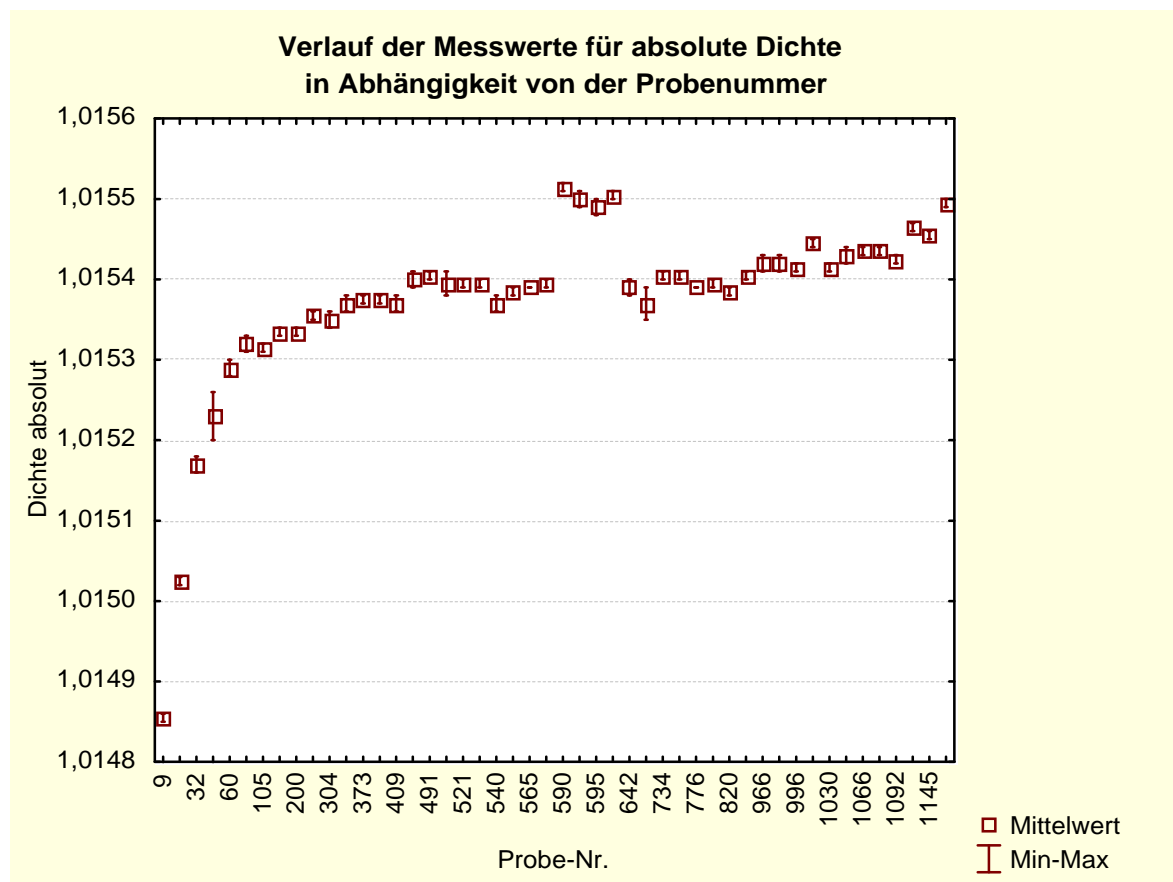
Während der Füllung des Gesamtvolumens von etwa 4.400 Liter in 0,25-L-Flaschen wurde jede 15. Flasche als Probe entnommen und fortlaufend nummeriert. Insgesamt wurden so 1172 Proben gezogen, von denen 48 Proben für die Homogenitätsprüfung ausgelost wurden. Die Reihenfolge entsprach bei der ersten Messung ihrer Ziehung aus der Gesamtheit der Proben. Für die wiederholte Messung wurde eine neue Reihenfolge ausgelost. Für beide Messungen ist die Reihenfolge also zufälliger Natur. Für jeden Durchgang wurden fünf Teilproben benutzt, von denen eine für die Messungen mittels elektronischem Densitometer (Biegeschwinger), eine weitere für die Bestimmung der Parameter Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtsäure, pH-Wert, Glucose, Fructose, Saccharose, Gesamtzucker, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure und Flüchtige Säure mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie, die dritte für automatisierte enzymatische Bestimmungen von Glucose, Fructose und Gesamtglucose sowie daraus berechnet Saccharose, Zucker vor und nach Inversion verwendet wurden. Die vierte Teilprobe diente zur automatisierten photometrischen Bestimmung der Freien und Gesamten Schwefligen Säure, während an der fünften Teilprobe mit Atomabsorptionsspektroskopie Eisen und Kupfer bestimmt wurden. Die Messungen wurden am 05.06.2013 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Anlage zusammengestellt.

Die Messergebnisse wurden graphisch und in einem Korrelationstest auf eine Abhängigkeit von der Messreihenfolge und der Probennummer geprüft. Die Darstellung im Punktdiagramm ermöglichte dabei auch die Erkennung anderer Irregularitäten. Auffällige Differenzen zwischen den Messwiederholungen wurden praktisch nicht beobachtet. Im Korrelationstest zeigten sich vereinzelt mäßige Abhängigkeiten der Messergebnisse von der Messreihenfolge. Diese Korrelationen waren wegen der relativ hohen Anzahl von 96 Messungen je Parameter im statistischen Test als signifikant nachweisbar. Obwohl durch einzelne Fehlmessungen oder derartige Korrelationen die Wiederholstreuung der Messungen vergrößert wird, wurde von einem Ausschluss der betroffenen Proben bzw. einer Korrektur der Korrelation abgesehen soweit die anschließende Varianzanalyse nicht

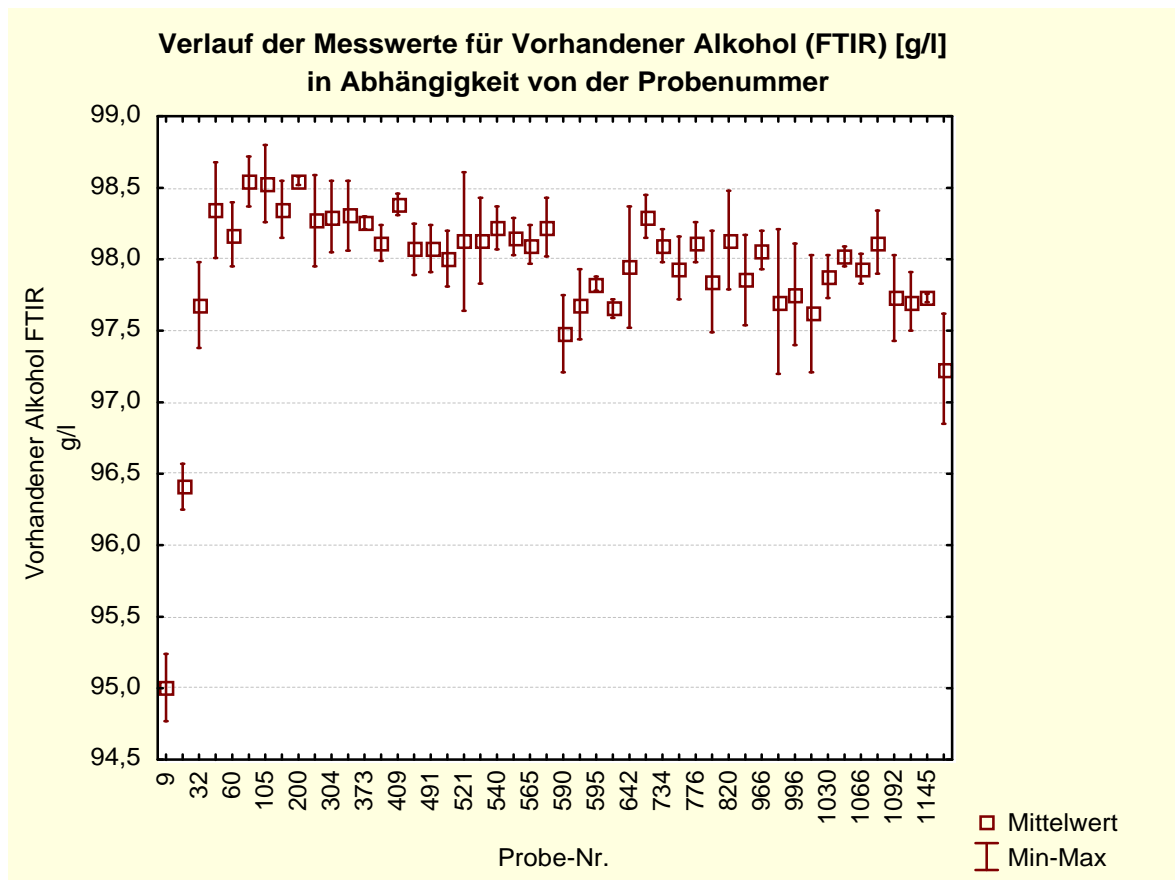
ergab, dass die Wiederholstreuung über den halben Betrag der Zielstandardabweichung anstieg, die üblicherweise in den Laborvergleichsuntersuchungen angewendet wird.

Bereits bei der Vorbereitung der Proben für die analytischen Untersuchungen war bis etwa zur Probennummer 50 eine rötliche Färbung der Flüssigkeit aufgefallen. Ausgehend von dieser Beobachtung erscheint es nicht überraschend, dass für die Parameter absolute Dichte und Vorhandener Alkohol die nachstehenden Graphiken, die in Abhängigkeit von der Probennummer, mithin vom Füllverlauf, Mittelwert und Spannweite der beiden Wiederholungsmessungen darstellen, erhebliche Auffälligkeiten zeigen.

Abbildung 1



Ein entsprechender Verlauf wie für die absolute Dichte wird auch für die Messwerte der Gesamtsäure (FTIR) beobachtet. Nach einem raschen Ansteigen der Messwerte zu Beginn der Abfüllung, der etwa bei der Probennummer 60 abgeschlossen erscheint, zeigen die Messwerte der Dichte einen stetigen Anstieg und korrespondierend die Messwerte für Vorhandenen Alkohol eine tendenzielle Abnahme im weiteren Füllablauf. Bei den hier nicht dargestellten Messergebnissen für den Parameter Eisen wird zu Beginn der Füllung umgekehrt eine deutliche Abnahme der Gehalte graphisch erkennbar. Vor allem bei der absoluten Dichte zeigt sich eine weitere Inhomogenitätsstelle etwa in der Mitte des Füllablaufs, die mit dem Wiederanfahren der Füllanlage nach der Mittagspause korrespondiert. Diese Störung im Bereich der Probennummern 590, 594, 595 und 596 wird überdeutlich, weil die gezogenen Probennummern zufällig sehr dicht zusammen liegen.

Abbildung 2

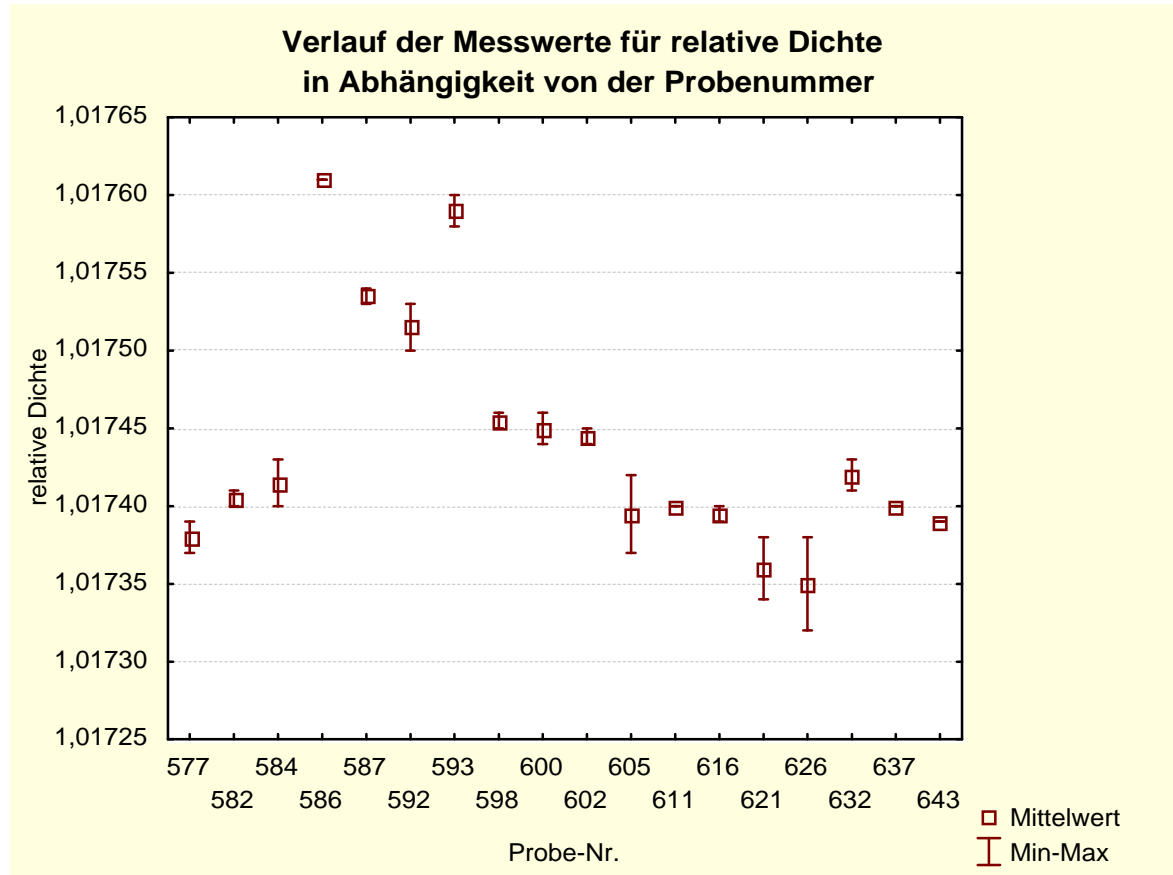
Sowohl bei den Messungen mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie als auch bei den enzymatischen Bestimmungen zeigen sich auch bei den Parametern Glucose und Fructose im Füllablauf ansteigende Werte. Dem stehen aber abnehmende Werte für den infrarotspektroskopisch gemessenen Gehalt an Saccharose gegenüber, die im Füllverlauf von etwa 20 g/L bei den Proben 53 oder 60 auf etwa 12 g/L bei den Proben 1138 oder 1161 abnehmen, d.h. die Inversion der zugegebenen Saccharose war zur Zeit der Füllung bzw. Homogenitätsanalyse noch nicht abgeschlossen. Da die Messergebnisse keine Abhängigkeit von der Messreihenfolge zeigen, ist zu schließen, dass die Inversion während der Füllung deutlich angeregt war.

Aus dem steilen Anstieg der Werte für Dichte und Alkohol zu Beginn der Füllung ist zu schließen, dass vor Beginn des Füllens die Phase des Umpumpens und Mischens des Füllgutes zu kurz gehalten wurde und in der Füllanlage, z.B. in den Filtern, noch Anteile eines anderen, roten Erzeugnisses vorhanden waren. Der Bereich bis zur Probennummer 60 entspricht 840 abgepackten Flaschen. Das entspricht rund 35 Kartons a 24 Flaschen. Da jede Palette mit fünf Lagen a 9 Kartons, d.h. 45 Kartons belegt wurde, sollte die erste Palette ausgesondert werden und nicht in den allgemeinen Verkauf gelangen.

Der möglicherweise gestörte Bereich um die Proben 590 bis 596 liegt zwischen den untersuchten Proben 579 und 642. Er entspricht 882 Flaschen oder etwa 37 Kartons a 24 Flaschen. Es wurde daher geprüft inwieweit dieser Bereich durch die Untersuchung weiterer Proben präzisiert werden kann.

In einem ersten Schritt wurde hierzu an weiteren Proben aus dem kritischen Bereich die Dichte mittels Biegeschwinger (5 Stellen Genauigkeit) und Vorhandener Alkohol durch Nahinfrarotmessung bestimmt. Abbildung 3 zeigt die Messergebnisse für Relative Dichte.

Abbildung 3



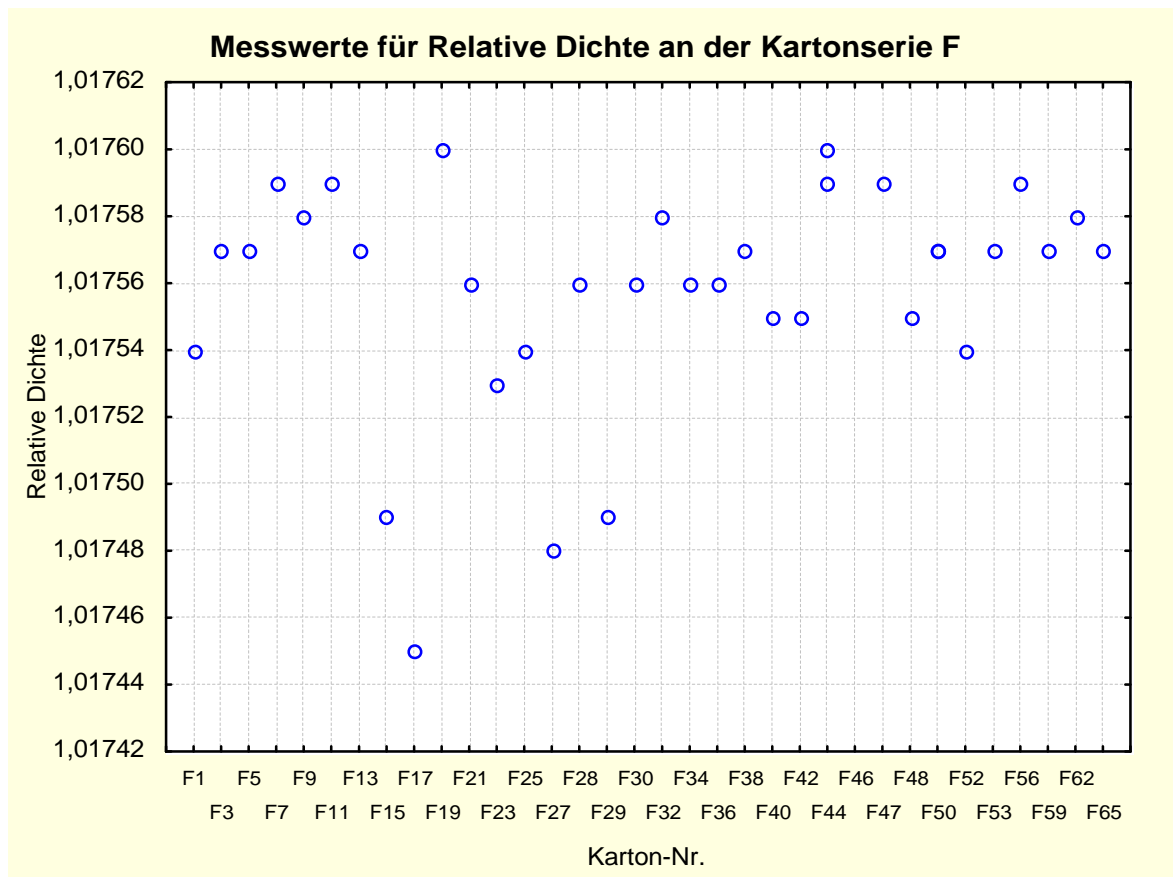
Nach den erhaltenen Messergebnissen wird der gestörte Bereich durch die Probennummern 584 bis 598 eingegrenzt, wobei diese und die bis Probe Nr. 602 folgenden Proben noch eine gegenüber dem Mittelwert (ohne Proben 586, 587, 592 und 593) von 1,01742 leicht erhöhte Dichte aufweisen. Der Mittelwert stimmt im Rahmen der Messunsicherheit mit dem Mittelwert der Relativen Dichte aus der Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker von 1,01746 überein.

Geht man bei vorsichtiger Betrachtungsweise davon aus, dass der auffällige Bereich durch Probe Nr. 584 und Probe Nr. 605 eingeschlossen wird, so sollte die Probe Nr. 584 bei je Probe 14 abgepackten Flaschen 8176 Flaschen bzw. bei 24 Flaschen je Karton 340 "sicheren" Kartons entsprechen. Die Probe Nr. 605 sollte 8470 abgepackten Flaschen bzw. dem 354. als erstem wieder "sicheren Karton" entsprechen. Die Kartons wurden während der Füllung mit einer Kombination aus Buchstaben und Zahlen nummeriert, wobei die Zahlen jeweils von 1 bis 65 laufen. Daraus ist abzuleiten, dass der 340. Karton den Kode F16 und der 354. Karton die Kode F29 trägt.

Zunächst wurden vom Lager in zwei Etappen Proben aus den Kartons mit den Bezeichnungen F15 bis F52 entnommen. Nachdem in diesem Bereich nicht die erwartete Veränderung der Dichte erkennbar war, wurde der geprüfte Bereich auf den gesamten Bereich

des Kodebuchstabens F erweitert. Die Messungen wurden an drei Tagen jeweils in der Reihenfolge steigender Kodenummern durchgeführt. Am ersten Messtag wurden die Proben mit den geradzahligem Kodenummern aus dem Bereich F28 bis F52, am zweiten Messtag die Proben mit den ungeradzahligem Kodenummern aus dem Bereich F15 bis F29 und am dritten Messtag die Proben von F1 bis F13 sowie der ungeradzahligem Kodenummern F47 bis F65 unter Wiederholung der Messungen an Proben aus den Kartons F40 und F50 untersucht. Die Abbildung 4 zeigt alle Messwerte der Relativen Dichte.

Abbildung 4



Ein Bereich erhöhter Dichten ist nicht erkennbar. Allenfalls zeigt sich im Bereich F15 bis F29 eine stärkere Streuung der Messergebnisse, die durch eine Instabilität der Messungen am zweiten Messtag bedingt sein kann. Die aufgrund der in den Abbildungen 1 bis 3 dargestellten Messergebnisse vermutete Inhomogenität in der Größe der Standardabweichung für die Dichtebestimmung zwischen den Laboratorien konnte somit bei der gefüllten und abgepackten Ware nicht bestätigt werden.

Die weitere Prüfung auf Homogenität erfolgte nach den Vorgaben des Protocol for Proficiency Testing in der Fassung von 1993, die auch in die Norm ISO 13528 übernommen wurde, und der Anfang 2006 erschienen Neufassung, insbesondere durch Quotientenbildung und unter Verwendung eines modifizierten Prüfverfahrens von Fearn und Thompson (Analyst 126(2001), S. 1414 – 1417).

Diese Prüfung beginnt mit einer varianzanalytischen Untersuchung der Streuung der Werte innerhalb der abgefüllten Charge. Als abhängige Variable wurden die Stoffgehalte

und als unabhängige Variable die Probe-Nummern betrachtet. Die Streuung der Messwerte wird hierbei in die Streuung zwischen den Messwiederholungen an einer Probe und den Streuungen zwischen den Probennummern aufgeteilt. Die wesentlichen Ergebnisse der einfachen Varianzanalyse zeigt die Tabelle 2. Es wurden nur die Parameter berücksichtigt, bei denen der unterschiedliche Gehalt an Saccharose keinen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis der Varianzanalyse hat. In der Regel wurden die Berechnungen sowohl für alle untersuchten Proben als auch unter Ausschluss der Proben bis zur Probennummer 60 oder 100 und der Probennummern 580 bis 641 durchgeführt. In der Spalte 'Parameter' der Tabelle 2 sind bei alternativen Berechnungen jeweils die Füllnummern der ausgeschlossenen Proben bzw. durch den Zusatz 'korr.' die Korrektur einer Korrelation zur Messfolge angegeben. Die Zeilen mit den entscheidungsrelevanten Berechnungsvarianten sind durch fette Schrift hervorgehoben.

In der Varianzanalyse gilt ein Unterschied zwischen den Proben als nachgewiesen, wenn die Irrtumswahrscheinlichkeit p kleiner als 0,05 ($p < 0,005$) ist. In diesem Fall sind die Werte in der Spalte p rot markiert. Signifikante Unterschiede zwischen den Proben sind somit für die Parameter absolute und Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtsäure, Gesamtzucker, Milchsäure, Freie und Gesamte Schweflige Säure sowie Eisen bei Einschluss aller Proben nachgewiesen. Nach Ausschluss der gestörten Bereiche, d.h. der Probennummern unter 60 bzw. 100 und von 580 bis 641 ist für die Parameter Vorhandener Alkohol, Gesamtsäure, Gesamtzucker und Eisen kein signifikanter Unterschied zwischen den Proben nachweisbar.

Im Falle einer nicht signifikanten Varianzanalyse ist zu prüfen, ob die Wiederholstreuung für diese Beweisführung gering genug war. Dies geschieht wie bei Laborvergleichsuntersuchungen mit Hilfe des Quotienten aus der Wiederholstandardabweichung (s_r) und einer Zielstandardabweichung (s_z) als Obergrenze der tolerierten Streuung. Als Zielstandardabweichung wurde bevorzugt die Vergleichsstandardabweichung des Referenzverfahrens im Übrigen deren nach Horwitz berechneter Erwartungswert verwendet. Liegt der Wert des Quotienten s_r/s_z unter 0,5 gilt ein nicht signifikantes Ergebnis der Varianzanalyse als aussagekräftig für den Nachweis einer ausreichenden Homogenität. Dies trifft bei den jeweils maßgeblichen Auswertungsvarianten für die Parameter Gesamtsäure, pH-Wert, Gesamtzucker, Weinsäure, Gesamtglucose, Zucker nach Inversion, Kupfer und Eisen zu.

Tabelle 2: Ergebnisse der Varianzanalyse

	Mittelwert	N	F	p	Standardabweichungen			Quotienten		Maximal tolerierter Wert für s _{Pr}
					Wiederholg. (s _r)	Proben (s _{Pr})	Ziel (s _Z)	s _r /s _Z	s _{Pr} /s _Z	
Dichte absolut	1,015375	48	167,978	0,0000	0,000012	0,000113	0,000132	0,093	0,854	0,000047
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	1,015396	39	25,183	0,0000	0,000011	0,000037	0,000132	0,081	0,283	0,000047
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	1,015393	40	28,845	0,0000	0,000011	0,000040	0,000132	0,082	0,306	0,000047
Rel. Dichte 20°C/20°C	1,017197	48	33,675	0,0000	0,000027	0,000109	0,000132	0,205	0,827	0,000049
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	1,017216	40	7,544	0,0000	0,000025	0,000045	0,000132	0,189	0,343	0,000049
Vorhandener Alkohol (FTIR)	97,932	48	5,202	0,0000	0,351	0,508	0,535	0,656	0,950	0,2704
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	98,063	39	1,176	0,3085	0,357	0,106	0,535	0,666	0,198	0,2850
Vorh. Alkohol (FTIR), korr.	97,503	48	24,165	0,0000	0,161	0,548	0,535	0,301	1,025	0,2076
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	97,635	39	5,324	0,0000	0,158	0,233	0,535	0,296	0,435	0,2123
Gesamtsäure (FTIR)	11,009	48	4,964	0,0000	0,047	0,067	0,107	0,442	0,622	0,0458
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	11,023	40	0,820	0,7310	0,049		0,107	0,458		0,0477
pH-Wert (FTIR)	3,294	48	1,153	0,3125	0,013	0,004	0,048	0,280	0,077	0,0182
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	3,296	40	0,854	0,6879	0,013		0,048	0,277		0,0186
Gesamtzucker (FTIR)	61,106	48	3,255	0,0000	0,272	0,289	1,693	0,161	0,171	0,6116
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	61,168	39	0,931	0,5861	0,264		1,694	0,156		0,6226
Weinsäure (FTIR)	3,408	48	0,677	0,9083	0,045		0,160	0,283		0,0615
Äpfelsäure (FTIR)	1,634	48	0,606	0,9558	0,105		0,059	1,774		0,0622
Milchsäure (FTIR)	2,168	48	2,453	0,0012	0,066	0,056	0,109	0,603	0,514	0,0529
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	2,183	40	1,316	0,1953	0,067	0,027	0,110	0,613	0,244	0,0556
Flüchtige Säure (FTIR)	1,241	48	1,397	0,1259	0,041	0,018	0,068	0,598	0,266	0,0328
Gesamtglucose (enz.)	30,796	48	1,099	0,3723	0,446	0,099	0,874	0,510	0,114	0,3938
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	30,809	39	0,911	0,6119	0,461		0,875	0,527		0,4148
Zucker nach Inv. alle Gruppen	58,865	48	1,076	0,4008	0,875	0,170	1,632	0,536	0,104	0,7505
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	58,938	40	0,947	0,5671	0,849		1,634	0,519		0,7665
Freie SO2 (phot.)	67,979	48	1,019	0,4739	4,361	0,425	5,764	0,757	0,074	3,1548
Freie SO2 (phot.), korr.	72,172	48	2,680	0,0004	2,705	2,480	6,064	0,446	0,409	2,6019
Gesamte SO2 (phot.)	165,521	48	1,018	0,4755	4,985	0,471	5,357	0,931	0,088	3,3470
Ges.SO2 (phot.), korr.	170,633	48	2,747	0,0003	2,970	2,776	5,357	0,554	0,518	2,4989
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	171,102	40	2,542	0,0021	2,850	2,503	5,357	0,532	0,467	2,5387
Kupfer (AAS)	1,421	48	1,218	0,2493	0,070	0,023	0,216	0,323	0,107	0,0849
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	1,425	39	0,792	0,7634	0,073		0,216	0,338		0,0883
Eisen (AAS)	2,509	48	2,527	0,0009	0,100	0,087	0,350	0,286	0,250	0,1344
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	2,482	40	1,236	0,2535	0,102	0,035	0,346	0,294	0,101	0,1368

Erreichte der Wert des Quotienten s_r/s_z den Betrag 0,5 bzw. überschritt er ihn bei Rundung auf eine Dezimalstelle nicht, so sind seine Werte in der Tabelle 2 blau bzw. bei größerer Überschreitung rot markiert. Wesentlich erhöhte Werte des Quotienten s_r/s_z lagen bei den Parametern Vorhandener Alkohol, Äpfelsäure, Milchsäure, Flüchtige Säure, Freie und Gesamte Schweflige Säure vor. Da erhöhte Werte der Wiederholstandardabweichung – und damit des Quotienten s_r/s_z durch einzelne Ausreißer oder durch einen systematischen Trend der Messergebnisse in Abhängigkeit von der Messfolge bedingt sein können, wurde auf diese Störmöglichkeiten geprüft. Während stark abweichende Messergebnisse nicht als Ursache festgestellt wurden, bestand eine wesentliche Korrelation der Messergebnisse zur Messfolge bei den Parametern Vorhandener Alkohol, Freie und Gesamte Schweflige Säure. Die Korrektur dieses Messungseffektes führte bei den Parametern Vorhandener Alkohol und Freie Schweflige Säure zu einem Wert des Quotienten s_r/s_z unter 0,5 und damit zu einem aussagekräftigen – signifikanten – Ergebnis der Varianzanalyse. Bei dem Parameter Gesamte Schweflige Säure bedeutet der Wert für s_r/s_z von 0,532 eine eher formale Überschreitung. Bei den Parametern Äpfelsäure, Milchsäure und Flüchtige Säure konnten weder einzelne Ausreißer noch eine Korrelation der Werte zur Messreihenfolge festgestellt werden. Die Wiederholstandardabweichungen sind damit bei diesen Parametern so groß, dass die Untersuchungsergebnisse nicht zur Entscheidung über die Homogenität des Prüfgutes beitragen aber ihr auch nicht widersprechen.

Wird bei Einhalten des Höchstwertes für den Quotienten s_r/s_z in der Varianzanalyse ein signifikantes Ergebnis erhalten, wie bei den Parametern absolute Dichte und Relative Dichte, sowie nach Korrektur der Korrelation zur Messreihenfolge bei den Parametern Vorhandener Alkohol, Freie und – bedingt – auch Gesamte Schweflige Säure, so ist zu prüfen, ob die in diesen Fällen ermittelte Standardabweichung zwischen den Proben (s_{Pr}) die Eignung des Prüfgutes, z.B. für eine Laborvergleichsuntersuchung, beeinträchtigt. Denn ein signifikantes Ergebnis der Varianzanalyse kann, wie z.B. wie im Falle der absoluten Dichte auch bei einer sehr geringen Wiederholstandardabweichung erhalten werden, ohne dass die nachgewiesene Inhomogenität die Eignung des Prüfgutes für die vorgesehene Verwendung beeinträchtigt. Diese Prüfung geschieht durch die Berechnung des Quotienten aus der Probenstandardabweichung und der Zielstandardabweichung s_{Pr}/s_z , der einen Wert von 0,3 möglichst nicht überschreiten soll, und wird letztlich nach dem Prüfverfahren von Fearn und Thompson entschieden, bei dem die beobachtete Probenstandardabweichung s_{Pr} mit einem für den Einzelfall berechneten maximal tolerierbarem Wert für s_{Pr} verglichen wird. Dieser Maximalwert ist jeweils in der letzten Spalte der Tabelle 2 angegeben. Wird dieser Höchstwert eingestellt, so ist der Wert für s_{Pr} blau und bei Überschreitung rot markiert. Für die Parameter, über deren ausreichende Homogenität noch zu entscheiden ist, ergibt diese Prüfung, dass für absolute und Relative Dichte sowie Freie Schweflige Säure der Maximalwert für s_{Pr} nicht überschritten wird und damit eine ausreichende Homogenität gegeben ist.

Bei den Parametern Vorhandener Alkohol und Gesamte Schweflige Säure wird der Höchstwert eingestellt bzw. formal überschritten. Bei den korrigierten Werten für die Parameter Vorhandener Alkohol und Gesamte Schweflige Säure ist nach Ausschluss der gestörten Bereiche eine signifikante negative Korrelation zwischen Messwerten und Probennummern zu beobachten, die beim Vorhandenen Alkohol einer Abnahme der Messwer-

te um 1 g/L und bei der Gesamten Schwefligen Säure um etwa 10 mg/L während der Füllung entspricht. Diese systematischen Einflüsse sind als Ursache der Überschreitung des maximal zulässigen Betrages für s_{Pr} anzusehen. Die geringe Überschreitung des Höchstbetrages der Streuung zwischen den Proben kann für den Einsatz des Prüfgutes in Laborvergleichsuntersuchungen vermieden werden, indem jeweils nur Proben aus einem Teilbereich des gesamten Abfüllvorganges verwendet werden und damit der Einfluss der Abnahme der Werte auf die Homogenität der Proben hinreichend vermindert wird¹. Für die Verwendung als Standardlösung ist der Einfluss durch Maßnahmen der Qualitätssicherung, insbesondere eine dem Füllablauf angepasste Feststellung der Werte für Vorhandenen Alkohol, aufzufangen, während für den Parameter Gesamte Schweflige Säure schon wegen der Abnahme der Werte während der Lagerung keine festgestellten Werte mitgeteilt werden.

Zusammenfassend wird aus den Ergebnissen der Homogenitätsprüfung geschlossen, dass das Material ausreichend homogen und damit für die vorgesehenen Verwendungen geeignet ist, wenn beachtet wird, dass die erste Palette der Charge 1061305, die in etwa dem inhomogenen Bereich bis zur Probennummer 60 entspricht, nicht in den allgemeinen Vertrieb gelangt.

Durchführung der Untersuchungen zur Ermittlung der Bezugswerte

Das vorstehend beschriebene Standardmaterial war, insbesondere infolge der Zusätze, geeignet zur Feststellung von Bezugswerten für 41 analytisch ermittelte und 2 berechnete Parameter.

Um die Grundlage für deren Feststellung zu erhalten, wurde das Material im Sommer des Jahres 2013 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 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 20. Juni und dem 18. August 2013 durchgeführt und umfasste die jährlich von diesem Veranstalter zur Bestimmung angebotenen Parameter. Es beteiligten sich 46 Laboratorien. Im zweiten Teil der Laborvergleichsuntersuchung, die zwischen dem 20. Juni und dem 01. September 2013 durchgeführt wurde, waren die restlichen an der Standardlösung sinnvoll zu bestimmenden Parameter ausgeschrieben. An diesem Teil der Untersuchungen beteiligten sich in unterschiedlichem Umfang 31 Laboratorien.

¹ Für die Laborvergleichsuntersuchungen Wein (2013) Standardparameter und Erweiterte Parameter wurden die Proben Nr. 193 bis 771 unter Ausschluss der Probennummern 577 bis 648 und für die Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker die Probennummern 772 bis 1048 verwendet.

Eine weitere Laborvergleichsuntersuchung wurde vom Verband Deutsche Weinanalytiker mit seinen Mitgliedern zwischen dem 30. September und dem 15. November 2013 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 74 Laboratorien.

Für jede Laborvergleichsuntersuchung 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 Ergebnisse 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 Überschneidung bei den untersuchten Parametern auf, so dass für 19 Parameter zwei Untersuchungsserien durch getrennte Gruppen von Laboratorien erhalten und zunächst getrennt ausgewertet wurden. Für die Parameter Shikimisäure, Sorbinsäure, Calcium, Eisen, Kupfer und Zink wurden von Laboratorien der Deutschen Weinanalytiker nur vereinzelte Ergebnisse mitgeteilt. Diese Einzelergebnisse wurden für diese Teilnehmer unter Bezug auf den Median der Ergebnisse der Teilnehmer der LVU Herbolzheim bewertet. Bei der hier folgenden Ableitung der Bezugswerte werden sie zur Erweiterung der Datengrundlage genutzt. Zu weiteren 18 Parametern lagen jeweils nur Ergebnisse einer der Laborgruppen vor.

Ergebnisse der Untersuchungen

Für die Ableitung der Bezugswerte der Standardlösung sind die in den Laborvergleichsuntersuchungen erhaltenen Mittelwerte von Interesse. Diese gibt Tabelle 3 für die zwei Laborvergleichsuntersuchungen für jeden zur Bestimmung eines Bezugswertes vorgesehenen Parameter wieder. Sie wurden unter Ausschluss von Ergebnissen erhalten, die offensichtlich in fehlerhafter Maßeinheit angegeben waren oder um mehr als 50 % bzw. den fünffachen Betrag der jeweiligen Zielstandardabweichung ($|z| > 5$) vom Median abweichen. Da zur Zeit der Untersuchung der Proben durch die Teilnehmer der LVU Herbolzheim noch Saccharose zwischen 1,79 g/L und 9,19 g/L, im Mittel 5,336 g/L enthalten war, wurden in der Tabelle bei den Rohergebnissen für die LVU Herbolzheim nur die unter Berücksichtigung des im jeweiligen Labor gefundenen Saccharosewertes berechneten Ergebnisse für Gesamtglucose und Gesamtfructose sowie die daraus gebildete Summe als Vergärbare Zucker berücksichtigt. Von den Teilnehmern der Deutschen Weinanalytiker wurden Saccharosewerte zwischen "nicht nachweisbar" und 2 g/L mitgeteilt, d.h. es kann davon ausgegangen werden, dass zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen kein relevanter Rest an Saccharose mehr vorhanden war.

Die Zusammenstellung zeigt, dass die von den beiden Gruppen der Laboratorien erhaltenen Mittelwerte und Standardabweichungen in der Regel insoweit übereinstimmen, dass sie eine geeignete Basis für die Ermittlung zuverlässiger Bezugswerte bilden.

Tabelle 3: Rohergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen

Lfd. Nr.	Parameter	Dimension	LVU Herbolzheim		Dt. Weinanalytiker	
			Mittelwert	Stdabw.	Mittelwert	Stdabw.
1	relative Dichte		1,01735	0,000159	1,01746	0,000117
2	Vorhandener Alkohol	g/L	98,89	0,916	98,49	0,996
3	Vergärbare Zucker	g/L	62,37	1,63	63,40	1,56
4	Glucose	g/L	31,17	1,11	31,61	0,847
5	Fructose	g/L	31,19	1,02	31,53	0,827
6	Glycerin	g/L	6,02	0,327	6,09	0,232
7	Methanol	mg/L	230,4	48,6	-	-
8	1,2-Propandiol	mg/L	205,2	38,2		
9	3-Methoxypropandiol	mg/L	0,51	0,054	-	-
10	Ethylenglykol	mg/L	63,9	17,3	-	-
11	Diethylenglykol	mg/L	53,0	12,2	-	-
12	pH-Wert		-	-	2,974	0,064
13	Gesamtsäure	g/L	11,18	0,182	10,83	0,167
14	Weinsäure	g/L	2,65	0,122	2,57	0,214
15	Äpfelsäure, gesamt	g/L	2,81	0,148	2,71	0,115
16	L-Äpfelsäure	g/L	1,91	0,065	1,85	0,116
17	D-Äpfelsäure	g/L	0,914	0,048	-	-
18	Milchsäure, gesamt	g/L	2,24	0,135	2,31	0,137
19	L-Milchsäure	g/L	1,67	0,109	1,67	0,123
20	D-Milchsäure	g/L	0,592	0,030	-	-
21	Citronensäure	g/L	1,140	0,076	1,072	0,077
22	Acetat (als Essigsäure)	g/L	0,986	0,102	1,027	0,087
23	Flüchtige Säure	g/L	1,18	0,116	1,09	0,078
24	Shikimisäure	mg/L	30,1	3,29	-	-
25	Fumarsäure	mg/L	37,4	6,58	-	-
26	Freie Schweflige Säure	mg/L	52,1	6,11	43,1	3,98
27	Gesamte Schweflige Säure	mg/L	150,5	9,57	138,8	6,77
28	Sorbinsäure	mg/L	197,1	7,57	-	-
29	Benzoessäure	mg/L	98,1	3,87	-	-
30	Salicylsäure	mg/L	50,0	4,58	-	-
31	Asche	g/L	2,80	0,114	-	-
32	Natrium	mg/L	62,1	3,79	-	-
33	Kalium	mg/L	994,3	42,3	-	-
34	Calcium	mg/L	91,7	4,88	-	-
35	Magnesium	mg/L	74,6	4,67	-	-
36	Eisen	mg/L	2,70	0,253	-	-
37	Kupfer	mg/L	1,83	0,186	-	-
38	Zink	mg/L	2,26	0,242	-	-
39	Phosphat als PO4-	mg/L	768,0	21,3	-	-
40	Chlorid	mg/L	102,4	2,15	-	-
41	Sulfat als Kaliumsulfat	mg/L	945,4 *)	41,9	-	-
42	Gesamtalkohol	g/L	127,1	1,76	128,2	1,46
43	Gesamtextrakt	g/L	87,26	0,814	87,65	0,525

*) Korrigiert von 954,4 mg/L am 31.01.2018

Dr. R. Ristow 67346 Speyer

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, Fumarsäure, Sorbinsäure, Benzoesäure, Salizylsäure, Diethylenglykol 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 nur die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen ausschlaggebend.

Das primäre Ziel jeder Laborvergleichsuntersuchung ist die Darstellung und Überprüfung der Leistungsfähigkeit der beteiligten Laboratorien. Es muss 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. Zur Feststellung der Bezugswerte wurden, sofern Laborergebnisse beider Gruppen vorlagen, die Z-Score für die zusammengefassten Daten neu berechnet. Dabei wurden offensichtlich in fehlerhaften Maßeinheiten mitgeteilte Laborergebnisse sowie in Abstimmung mit den Laboratorien Übertragungsfehler korrigiert und die Ausschlussgrenze mit einem Absolutbetrag des Z-Score von 4 etwas enger gewählt, als bei den Laborvergleichsuntersuchungen. Infolgedessen können Unterschiede zwischen den Angaben in den Auswertebereichten und in diesem Bericht entstehen. Soweit für einen Parameter nur Laborergebnisse aus einer Gruppe vorlagen bzw. wegen einer zu 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 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 ergeben sich Standardabweichungen zwischen den Laborergebnissen, 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. Dieser Höchstwert wurde in keinem Falle erreicht.

Zur Bewertung der Laborergebnisse wurde wie in den Laborvergleichsuntersuchungen bevorzugt eine auf experimentellen Daten beruhende Zielstandardabweichung (s_E) und

das damit berechnete Ausschlusskriterium (z_E) verwendet. Von dieser Regel wurde bei den Parametern Citronensäure und Flüchtige Säure abgewichen und das Ausschlusskriterium (z_H) auf der Basis der nach Horwitz berechneten Vergleichsstandardabweichung (s_H) ermittelt, weil bei beiden Parametern für die vorliegenden Stoffgehalte die zu den OIV-Methoden angegebenen Vergleichsstandardabweichungen weniger als 50 % der nach Horwitz berechneten Vergleichsstandardabweichung betragen und die Auswertung langjähriger Ergebnisse von Laborvergleichsuntersuchungen bzw. Ringuntersuchungen der Deutschen Weinanalytiker gezeigt haben, dass die nach Horwitz berechnete Standardabweichung eine zutreffendere Bewertung der Ergebnisse ermöglicht. Die nach Horwitz berechnete Standardabweichung wurde ferner in den Fällen verwendet, in denen keine aus anerkannten Ringversuchen stammende experimentelle Vergleichsstandardabweichung zur Verfügung steht.

Bei einigen Parametern wurde in die Auswertung von vornherein nur ein Teil der Laborergebnisse in die weiteren Prüfungen einbezogen, der durch eine einheitliche Bestimmungsmethoden charakterisiert war. So wurden bei dem Parameter Vorhandener Alkohol nur die Ergebnisse aus Destillationsverfahren berücksichtigt, da bereits bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen festgestellt wurde, dass ein signifikanter Unterschied zu anders, z.B. den mittels Refraktion, erhaltenen Werten besteht. Beim Parameter Flüchtige Säure galten als Voraussetzungen die definitionsgemäße Bestimmung in einem Destillationsverfahren und ein Ausschluss des Einflusses der Schwefligen Säure oder eine entsprechende Ergebniskorrektur. Bei dem Parameter Freie Schweflige Säure wurden die Ergebnisse jodometrischer Bestimmungen ohne Reduktionabzug in diese Prüfung einbezogen, da nach den Ergebnissen in der Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker der Reduktongehalt mit etwa 6 mg/L im Bereich der Bestimmungsgrenze liegt, während bei dem Parameter Gesamte Schweflige Säure lediglich die Ergebnisse aus Destillationsverfahren berücksichtigt wurden.

Weiterhin wurde auf systematische Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Laborgruppen geprüft. Soweit Ergebnisdaten aus beiden Laborgruppen vorlagen, wurde unabhängig von der Verfahrensweise bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen bei ausreichend erscheinender Ergebniszahl je Laborgruppe durch einen t-Test auf Unterschiedlichkeit der Mittelwerte beider Laborgruppen geprüft. Für diese Prüfung wurde von der Hypothese ausgegangen, dass alle Laborergebnisse aus einer Grundgesamtheit stammen und grundsätzlich nur die Laborergebnisse verwendet, deren Z-Score bei der gemeinsamen Auswertung den absoluten Betrag 4 nicht überschritt. Eine beispielhafte Ausnahme wurde bei dem Parameter Gesamtsäure gemacht, indem alternativ keine Ergebnisse bzw. nur innerhalb der jeweiligen Gruppe durch einen absoluten Z-Score größer als 4 auffällige Ergebnisse ausgeschlossen wurden, wobei das Testergebnis jedoch nicht wesentlich beeinflusst wurde. Infolge der genannten Bedingungen können sich die dem t-Test unterzogenen Mittelwerte und Standardabweichungen von den Werten unterscheiden, die bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen erhalten wurden. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 4 aufgenommen.

Tabelle 4: t-Tests nach Laborgruppen

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

Variable	Mittelwert	Mittelwert	t-Wert	FG	p	t getr.		p		Gült.	Gült.	Stdabw.	Stdabw.	F-Quot.	p
	DWA	LVU				Varianz	FG	2-seitig	N	N	DWAL	LVU	Varianz	Varianz	
Relative Dichte $z_E < 4 $	1,017467	1,017355	4,7709	107	0,0000	4,1471	53,99	0,0001	68	41	0,000085	0,000158	3,506	0,0000	
Vorhandener Alkohol $z_E < 4 $	98,87	98,82	0,2360	58	0,8142	0,2523	57,71	0,8017	25	35	0,579	0,877	2,296	0,0369	
Vergärbare Zucker $z_E < 4 $	63,35	62,41	2,635	78	0,0101	2,6089	70,23	0,0111	45	35	1,537	1,664	1,171	0,6155	
Glucose $z_E < 4 $	31,65	31,36	1,4688	77	0,1460	1,4513	67,80	0,1513	45	34	0,835	0,910	1,186	0,5906	
Fructose	31,57	31,15	2,0224	79	0,0465	1,9688	64,89	0,0532	46	35	0,8448	1,029	1,485	0,2131	
Glycerin $z_H < 4 $	6,09	5,97	1,7549	47	0,0858	1,7488	45,52	0,0871	26	23	0,232	0,246	1,117	0,7837	
Gesamtsäure															
- alle mit Methodenangabe	10,83	11,22	-9,5105	107	0,0000	-8,7469	58,44	0,0000	72	37	0,179	0,233	1,693	0,0592	
- ohne $ Z_E > 4$ n. Gruppen	10,83	11,18	-9,9864	104	0,0000	-9,6942	62,78	0,0000	71	35	0,167	0,182	1,190	0,5327	
- ohne $ Z_E > 4$ insgesamt	10,84	11,10	-7,9498	92	0,0000	-8,7088	55,22	0,0000	68	26	0,144	0,117	1,505	0,2563	
Weinsäure $z_H < 4 $	2,60	2,65	-1,5052	73	0,1366	-1,6035	71,44	0,1132	43	32	0,189	0,120	2,478	0,0100	
Äpfelsäure (gesamt) $z_E < 4 $	2,72	2,80	-2,2839	41	0,0276	-2,3214	38,76	0,0256	18	25	0,115	0,127	1,217	0,6860	
L-Äpfelsäure	1,84	1,91	-2,4073	52	0,0197	-2,4073	40,79	0,0207	27	27	0,116	0,065	3,205	0,0042	
Milchsäure (gesamt) $z_H < 4 $	2,31	2,25	1,7541	50	0,0855	1,6869	38,24	0,0998	23	29	0,137	0,097	1,993	0,0859	
L-Milchsäure	1,67	1,67	0,1472	48	0,8836	0,1444	40,05	0,8859	21	29	0,123	0,109	1,267	0,5535	
Citronensäure $z_H < 4 $	1072,33	1146,64	-3,3681	45	0,0016	-3,3036	33,94	0,0023	18	29	77,200	71,196	1,176	0,6847	
Acetat $z_H < 4 $	1,03	0,99	1,2253	31	0,2297	1,1939	25,26	0,2436	19	14	0,086	0,102	1,397	0,5024	
Flüchtige Säure $z_H < 4 $	1,10	1,15	-1,8807	38	0,0677	-1,7534	22,00	0,0934	26	14	0,078	0,099	1,587	0,3114	
Freie Schweflige Säure	43,19	50,43	-6,1599	76	0,0000	-5,6623	21,20	0,0000	62	16	4,062	4,679	1,327	0,4294	
Ges. Schwefl. Säure $z_E < 4 $	138,77	148,94	-4,7389	46	0,0000	-4,7389	44,72	0,0000	24	24	6,775	8,035	1,407	0,4195	
Gesamtalkohol $z_E < 4 $	128,24	127,60	2,2810	88	0,0250	2,1694	39,63	0,0361	65	25	1,155	1,291	1,251	0,4722	
Gesamtextrakt $z_E < 4 $	87,65	87,25	3,3922	101	0,0010	3,1475	56,43	0,0026	68	35	0,521	0,659	1,600	0,1017	

Erläuterungen: Signifikante Testergebnisse sind rot gekennzeichnet ($p < 0,05$);

Zielstandardabweichung: s_E experimentell, s_H nach Horwitz; Ausschlusskriterium z_E bzw. z_H

Konzentrationsangaben in g/L mit Ausnahme der Gehalte an Citronensäure und Schwefliger Säure, die in mg/L angeben sind.

Bei vergleichbarer Streuung innerhalb der Laborgruppen (s. Tabellenspalte 'p Varianz' > 0,05) ist das Ergebnis des einfachen t-Testes (s. Spalten 't-Wert', 'FG' und 'p'), bei unterschiedlicher Streuung zwischen den Laborgruppen das Ergebnis des t-Testes mit getrennter Varianz (s. Spalten: 't getr. Varianz', 'FG' und 'p zweiseitig') maßgeblich. Signifikante Ergebnisse sind rot gedruckt.

Signifikante Unterschiede der Streuungen innerhalb der Gruppen traten nur bei vier Parametern (Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Weinsäure und L-Äpfelsäure) auf. Hierbei spiegeln beim Parameter Weinsäure die Unterschiede der Streuungen die überwiegend eingesetzten Bestimmungsverfahren wider, da die Weinsäure in erheblichem Umfang photometrisch mit in der Regel größerer Streuung als durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie oder Ionenchromatographie bestimmt wird. Bei den Parametern Vorhandener Alkohol und L-Äpfelsäure ist aus den verfügbaren Informationen keine Ursache der unterschiedlichen Streuungen ableitbar. Auf die Gegebenheiten beim Parameter Relative Dichte wird weiter unten eingegangen.

Schließlich wurden die zusammengefassten Untersuchungsergebnisse beider Laborvergleichsuntersuchungen graphisch dargestellt und anhand der Angaben zur Untersuchungsmethodik varianzanalytisch geprüft, ob deutliche Abhängigkeiten der Ergebnisse von der eingesetzten Analysenmethode erkennbar sind. Wie im Fall des Vorhandenen Alkohols wurden bei einzelnen Parametern varianzanalytisch signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Methoden festgestellt. Weitergehende Testverfahren zur Ermittlung der ursächlichen Methoden ergaben in der Regel keine Anhaltspunkte, dass signifikante Unterschiede zwischen den Laborgruppen methodenbedingt sind oder – abgesehen von den Parametern Vorhandener Alkohol und Flüchtige Säure – eine methodenspezifische Festlegung des Bezugswertes geboten ist.

Der endgültige Bezugswert wurde in der Regel auch bei möglichen Einflüssen der Untersuchungsmethoden mit allen gültigen ($z < |4|$ resp. $z < |5|$) Ergebnissen ermittelt, wenn dies für einen befriedigend geringen Standardfehler der Gesamtmittelwerte ausreicht und eine Entscheidung über die tatsächliche Richtigkeit der unterschiedlichen Ergebnisse unter den gegebenen Voraussetzungen nicht sinnvoll 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

Relative Dichte 20°C/20°C

Wie Tabelle 4 zeigt, ergab sich für den mit hoher Präzision bestimmbaren Parameter Relative Dichte unerwartet mit $p < 0,001$ ein statistisch hoch signifikanter Unterschied der Mittelwerte und der Standardabweichungen der Laborergebnisse beider Laborgruppen. Die Varianzanalyse nach den angegebenen Untersuchungsmethoden zeigt für die Ergebnisse herkömmlicher Methoden keine signifikanten Einflüsse auf. Aufgrund einer experi-

mentellen Überprüfung durch Dichtemessungen an Saccharoselösungen vor und nach Inversion sind die Unterschiede wie folgt zu erklären.

Die Laborgruppe der LVU Herbolzheim hat die Proben im Juli/August und die Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker die Proben im Oktober untersucht. In diesem Zeitraum ist die im Juli/August im Mittel noch zu 5,336 g/L gefundene Saccharose praktisch vollständig invertiert, da im Oktober nur in Einzelfällen noch Gehalte unter 2 g/L nachgewiesen wurden. Bei der Inversion von 5,336 g/L Saccharose entstehen 5,617 g/L Invertzucker. Nach den Tabellen zur Extraktberechnung entspricht einer Erhöhung des Extraktes um 0,250 g/L eine Erhöhung der Relativen Dichte um 0,0001 bzw. eine Erhöhung des Extraktes um 0,281 g/L einer Erhöhung der Dichte um 0,000112 und damit exakt der Differenz der Mittelwerte beider Ergebnisgruppen. Daher ist der Unterschied der Mittelwerte durch die Inversion der Restsaccharose und die größere Streuung der Laborergebnisse der Laborgruppe der LVU Herbolzheim durch die zum Untersuchungszeitpunkt unterschiedlichen Saccharosegehalte der einzelnen Proben zu erklären. Als Bezugswert für die Relative Dichte 20°C/20°C ist der Mittelwert der Ergebnisse der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker anzunehmen.

Vergärbare Zucker, Glucose und Fructose

Bei den Parametern Vergärbare Zucker, Glucose und Fructose sind die Mittelwerte bei der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker höher als bei der Laborgruppe der LVU Herbolzheim. Die Unterschiede sind bei Vergärbaren Zuckern und Fructose im t-Test mit $p < 0,05$ schwach signifikant, während für Glucose zwischen beiden Laborgruppen kein Unterschied der Mittelwerte nachgewiesen werden kann. Eine weitergehende Untersuchung auf einen Einfluss der Untersuchungsmethoden lässt keine Ursache erkennen. In beiden Laborgruppen sind die Mittelwerte enzymatischer Bestimmungen nominell höher als mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) erhaltene. Das gilt auch für den Parameter Fructose, für den in der Regel mit HPLC tendenziell höhere Werte erhalten werden. Für die Gruppe der Deutschen Weinanalytiker waren Angaben zur Kalibrierung verfügbar. Diese ließen keinen Einfluss des Kalibrierverfahrens, insbesondere zwischen Kalibrierungen unter Verwendung verschiedener Chargen der Standardlösungen zur Weinanalytik und Kalibrierungen auf der Basis von Reinstofflösungen erkennen.

Da sich ein sachlicher Grund für den Unterschied zwischen den Gruppen nicht finden ließ, wird bei diesem Parameter den Gesamtmittelwert aus beiden Laborgruppen von 62,97 g/L als Bezugswert festgestellt.

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 0,35 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 bis auf das eingesetzte Probevolumen praktisch identisch mit dem in der Laborgruppe der LVU Herbolzheim bevorzugt eingesetzten Verfahren nach der OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.2. Der Gehalt an Kohlensäure liegt bei 0,44 g/L. Bei einer vergleichbaren Situation hin-

sichtlich der Analysemethoden wurde auch bei der Prüfung der vorangegangenen Charge 1050807 selbst nach einjähriger Lagerung ein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen dieser beiden Laborgruppen beobachtet. Die Laborgruppe der LVU Herbolzheim hatte einen um 0,16 g/L signifikant höheren Gehalt als die Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker erhalten. Daher kann eine unterschiedliche Durchführung der Verfahren insbesondere im Hinblick auf die Entfernung der Kohlensäure als Ursache nicht ausgeschlossen werden. Maßgeblich dürfte im vorliegenden Fall zu dem Unterschied beigetragen haben, dass die Untersuchungen der Laborgruppe der LVU Herbolzheim überwiegend im Juli 2013 durchgeführt wurden, während die Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker das Prüfgut erst im Oktober 2013 untersuchte. Nach dem erheblichen Eingriff in das Säurespektrum des Prüfgutes bei der Herstellung im Mai 2013 ist davon auszugehen, dass Gleichgewichtsprozesse noch nicht abgeschlossen waren, zumal aus der regelmäßigen Qualitätskontrolle der Standardlösungen und weiteren Untersuchungen bekannt ist, dass auch nach mehrjähriger Lagerung regelmäßig eine weitere geringe Abnahme des Gehaltes an Gesamtsäure eintritt. Daher wird auch bei diesem Prüfgut eine regelmäßige Überprüfung dieses Parameters ab dem Zeitpunkt des Inverkehrbringens durchgeführt werden.

In dieser Situation wird als vorläufiger Bezugswert der Mittelwert der Untersuchungsergebnisse der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker nach Ausschluss der Laborergebnisse mit Z-Score, die absolut größer als 4 sind, als bestmögliche Schätzung des 'richtigen' Wertes angenommen.

Gesamte Äpfelsäure und L-Äpfelsäure

Auch bei diesen Parametern ergibt der t-Test auf Unterschiede bei einer Differenz von rund 0,1 g/L zwischen den Laborgruppen ein allerdings nur schwach signifikantes Ergebnis ($p < 0,05$). Eine Prüfung auf Abhängigkeit von den hauptsächlich angewendeten Methoden der Bestimmung mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und der enzymatischen Bestimmung von L- und D-Äpfelsäure lässt keinen wesentlichen Unterschied erkennen. Zwar wurde in der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker die Bestimmung der Gesamten Äpfelsäure ganz überwiegend mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie durchgeführt, der grundsätzliche Unterschied zwischen den Laborgruppen zeigt sich aber auch bei den Ergebnissen der ausschließlich enzymatischen Bestimmungen der L-Äpfelsäure. Als Ursache dürften wie bei dem Parameter Gesamtsäure nicht abgeschlossene Gleichgewichtsprozesse in Betracht kommen, zumal auch bei diesen Parametern langjährige Beobachtungen aus der Qualitätssicherung der Standardlösungen eine Abnahme der gefundenen Äpfelsäuregehalte während der Lagerung belegen.

Die Feststellung eines Bezugswertes kann für diese Parameter daher nur vorläufig auf der Basis der Ergebnisse der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker erfolgen und bedarf einer regelmäßigen Überprüfung.

Citronensäure

Der mit $p < 0,01$ signifikante Unterschied zwischen den im Abstand von etwa 3 Monaten erhaltenen Untersuchungsergebnissen beider Laborgruppen in einem Zeitraum, der kurz nach der Herstellung begann, ist bei diesem Parameter nicht überraschend, da die stetige Veränderung der Untersuchungsergebnisse für diesen Parameter bekannt ist. Wie bei

den übrigen hier angesprochenen Säureparametern ist daher eine regelmäßige Überprüfung und Anpassung des Bezugswertes erforderlich.

Weitere Parameter

Bei den verbleibenden Parametern mit signifikanten Unterschieden der Ergebnisse der Laborgruppen ist eine vertiefte Diskussion nicht erforderlich, da bei den Parametern Freie und Gesamte Schweflige Säure die beobachteten Differenzen zwischen den Laborgruppen ebenfalls auf nicht abgeschlossene Gleichgewichtseinstellung bzw. deren stoffspezifische Abnahme zurückzuführen ist, während bei dem Parameter Gesamtalkohol eine Fortpflanzung des signifikanten Unterschieds bei dem Parameter Vergärbare Zucker bzw. bei dem Parameter Gesamtextrakt der Differenzen bei dem Parameter Relative Dichte als Ursache anzunehmen ist.

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 Erfassungsgrenze vorhanden gewesen sein können. Für diese Stoffe liefert Tabelle 5 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 5: Gegenüberstellung dotierter und ermittelter Gehalte

zugesetzter Stoff	Dimension	zugesetzte Menge	gefundener Gehalt	Differenzbetrag	Vertrauensbereich	Wiederfindung
Ethylenglykol	mg/L	51	64	+ 13	16,0	125,5 %
Diethylenglykol	mg/L	50	53	+ 3	12,8	106,0 %
1,2-Propandiol	mg/L	198,5	205,2	+ 6,7	28,8	103,4 %
3-Methoxypropandiol	mg/L	0,50	0,51	+ 0,01	0,035	102,0 %
D-Äpfelsäure	g/L	0,953	0,914	- 0,039	0,025	95,9 %
D-Milchsäure	g/L	0,622 ⁾	0,592	- 0,030	0,060	95,2 %
Sorbinsäure	mg/L	220	197,7	- 22,3	2,7	89,9 %
Benzoessäure	mg/L	100	98	- 2,0	1,6	98 %
Salizylsäure	mg/L	50,0	50,0	0,0	2,7	100,0 %
Fumarsäure	mg/L	25,0	37,5	+ 12,5	5,1	148,0 %

⁾ unter Berücksichtigung der Voranalyse erwarteter Gehalt

Bei der Bewertung der Daten der Tabelle 5 ist zu berücksichtigen, dass die Übereinstimmung von zugesetzter Menge und analytischem Gehalt bei den nur in geringen Mengen zugesetzten Stoffen größeren Schwankungen unterliegt. Eine grundsätzliche Tendenz zu Wiederfindungen über oder unter 100 % ist nicht erkennbar. Es handelt sich insbesondere bei den ersten vier Stoffen um Parameter, die nicht häufig bestimmt werden. Dementsprechend ist eine relativ große Unsicherheit der erhaltenen Mittelwerte zu beachten. Diese findet ihren Ausdruck in den angegebenen 95 %-Vertrauensbereichen der Mittelwerte. Für Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, 3-Methoxypropandiol, D-

Milchsäure und Salicylsäure ist die Differenz zwischen dotiertem und gefundenem Gehalt nicht größer als der Vertrauensbereich. Bei Benzoesäure wird zwar der 95 %-Vertrauensbereich überschritten, die Differenz entspricht aber etwa dem 99 %-Vertrauensbereich. Für diese Parameter kann somit von einer Übereinstimmung beider Werte ausgegangen werden. Bei den anderen Parametern sind jedoch weitere Erwägungen in Betracht zu ziehen.

Die Tatsache, dass in Übereinstimmung mit der Erfahrung bei früheren Chargen der Standardlösung bei dem Parameter D-Äpfelsäure die Wiederfindung mit rund 96 % deutlich höher liegt, als bei der vorherigen Charge nach einjähriger Lagerung mit einer Wiederfindung von 85 % bestätigt die damalige Erklärung mit einer Abnahme des Gehaltes während der Lagerung. Dies steht im Einklang mit Langzeitbeobachtungen an verschiedenen Weinen und bei den früheren Chargen der Standardlösungen, bei denen regelmäßig ein signifikanter Rückgang der gesamten Äpfelsäure und der L-Äpfelsäure sowie in Übereinstimmung hiermit auch der Gesamtsäure beobachtet wurde. Eine Abnahme des Gehaltes an D-Äpfelsäure wurde auch bei einer Nachprüfung der Gehalte an D-Äpfelsäure durch ein Laboratorium in unterschiedlich alten Chargen der Standardlösung gefunden. Sie ist daher auch zukünftig zu erwarten und sollte gegebenenfalls zu einer Korrektur des Bezugswertes führen.

Bei dem Parameter D-Milchsäure wurde der Erwartungswert unter Berücksichtigung des aus den Voranalysen zu 0,30 g/L geschätzten Gehaltes an D-Milchsäure berechnet. Die Wiederfindung könnte mit rund 95 % überschätzt sein, da es der Erfahrung aus wiederholten Zusatzversuchen entspricht, dass – vermutlich aufgrund der bei konzentrierten Milchsäurepräparaten zu erwartenden Lactyllactatbildung – ohne besondere Maßnahmen bei der Analytik nur etwa 80 % des zugesetzten Gehaltes an Milchsäure gefunden werden. Andererseits betrug aber der Zusatz an D,L-Milchsäure nur 0,70 g/L, da der vorliegende Grundwein bereits knapp 1,5 g/L Gesamte Milchsäure enthielt. Der Effekt der Lactyllactatbildung hat daher bei dem vorliegenden Material weniger Einfluss als bei den sonst größeren Zusatzmengen.

Bei dem Parameter Sorbinsäure überschreitet die Differenz von Erwartungswert und gefundenem Gehalt erheblich die Grenzen des Vertrauensbereiches. Die Wiederfindung von knapp 90 % entspricht unter Berücksichtigung der Zeitspanne zwischen Herstellung und Untersuchung der Erfahrung aus früheren Versuchen. Ursächlich können Oxydationsvorgänge während der Herstellung sein.

Bei dem Parameter Fumarsäure erscheint die eindeutig zu hohe Wiederfindung im Vergleich zu den Erfahrungen bei früheren Standardlösungen zunächst überraschend. Berücksichtigt man jedoch, dass Fumarsäure in der Weinanalytik ein Indikator für den Zusatz kommerzieller Äpfelsäure ist und dass dem vorliegenden Erzeugnis wegen eines teilweisen Äpfelsäureabbaues wesentlich mehr D,L-Äpfelsäure zugesetzt wurde als vorherigen Chargen, so ist der Befund nicht überraschend. Der erhöhte Zusatz an D,L-Äpfelsäure führte auch dazu, dass der Gehalt an D-Äpfelsäure in der geprüften Standardlösung etwa doppelt so hoch ist wie in vorherigen Chargen.

Zusammenfassend können die Übereinstimmung von dotierten und gefundenen Gehalten sowie die Wiederfindungen als den Erwartungen entsprechend und zufrieden stellend

bewertet werden. Sie zeigen 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 2013 der Deutschen Weinanalytiker wurden von insgesamt 20 Laboratorien auch Untersuchungen der Standardlösung mit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) durchgeführt. Davon sandten 14 Laboratorien auch die Rohdaten ein. Da die Streuung der FTIR-Ergebnisse nach der Erfahrung durch die Verwendung unterschiedlicher Parameterkalibrierungen und Slope-Intercept-Korrekturen nachteilig beeinflusst wird, wurden die Messergebnisse aus den Rohdaten mit der erweiterten Kalibrierung AP_2011e ohne eine Slope-Intercept-Korrektur erneut berechnet. Ausgewertet wurden die Bestimmungen von 13 Parametern, wobei es – für diese Form der Auswertung ungewöhnlich – bei drei Parametern – davon zwei aus demselben Rohdatensatz – zum Ausschluss jeweils eines Berechnungsergebnisses kam. Dies legt die Vermutung nahe, dass zumindest eines der Geräte nicht in optimalem Zustand war und einer Wartung bedurfte. Eine zusammenfassende Übersicht im Vergleich zu den mittleren Ergebnissen der anderen Untersuchungsmethoden gibt die Tabelle 6.

Tabelle 6: Vergleich der herkömmlichen mit den FTIR-Untersuchungsergebnissen

	Herkömmliche Verfahren			FTIR-Verfahren			Signifikanz der Differenz
	N	Mittelwert	Labor-Stdabw.	N	Mittelwert	Labor-Stdabw.	
Relative Dichte	68	1,017467	0,000085	13	1,018169	0,000285	+++
Vorhandener Alkohol	25	98,87	0,579	14	97,67	1,100	++
Gesamtextrakt	68	87,65	0,521	14	89,92	0,701	+++
Vergärbare Zucker	45	63,40	1,561	14	62,89	0,501	-
Gesamtsäure	71	10,83	0,167	14	10,77	0,138	-
Glucose	45	31,60	0,847	14	30,85	0,570	++
Fructose	46	31,53	0,827	14	30,31	0,293	+++
Glycerin	26	6,09	0,232	13	6,15	0,319	-
pH-Wert	65	2,974	0,0642	14	3,063	0,0224	+++
Weinsäure	43	2,60	0,189	14	2,72	0,105	++
Gesamte Äpfelsäure	18	2,72	0,115	13	3,27	0,106	+++
Gesamte Milchsäure	23	2,31	0,137	14	1,77	0,0958	+++
Flüchtige Säure	26	1,10	0,078	14	0,997	0,0359	+++

Konzentrationen in g/L

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 meisten Parametern statistisch hoch gesicherte ($p < 0,001$; +++) oder gesicherte ($p < 0,01$; ++) Unterschiede vorliegen. Nur bei den Parametern Vergärbare Zucker, Gesamtsäure und Glycerin ist kein Unterschied nachweisbar.

Unter den gewählten Auswertungsbedingungen ist die Standardabweichung zwischen den Laboratorien bei den FTIR-Ergebnissen mit wenigen Ausnahmen (Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtextrakt, Glycerin zumindest numerisch kleiner als bei den mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen herkömmlichen Ergebnissen. Dies wurde bei der Durchführung der t-Tests berücksichtigt. Der Befund steht in Übereinstimmung mit 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 und bestä-

tigt, dass bei Verwendung einer einheitlichen Basiskalibrierung die Ergebnisstreuung deutlich verringert werden kann.

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 6 zusammengefasst sind. Bei Verwendung nur einer Kalibrierung sind aber wesentlich geringere Streuungen der FTIR-Untersuchungsergebnisse zu erwarten. Die Standardlösung kann daher bei Berücksichtigung der im konkreten Anwendungsfall auftretenden systematischen Abweichungen zu den Ergebnissen anderer Untersuchungsverfahren zur Prüfung der Stabilität der FTIR-Ergebnisse herangezogen werden.

Stabilität der Standardlösung

Wie die in der Einleitung zitierten, umfangreichen Untersuchungen zur Stabilität verschiedener Standardlösungen und die Ergebnisse weiterer Langzeituntersuchungen an verschiedenen Weinen ergeben haben, 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 sowie bei wiederholten Untersuchungen der früheren Chargen der Standardlösung für den Parameter Citronensäure festgestellt werden. 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 in die Zusammenstellung der Bezugswerte aufgenommen werden. Mindestens die Bezugswerte für die Parameter Gesamtsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Milchsäure und Weinsäure werden in regelmäßigen Zeiträumen überprüft. Sofern hierbei signifikante Veränderungen gefunden werden, erfolgt eine Anpassung der Bezugswerte. Deren jeweils aktuelle Zusammenstellung wird bei der Auslieferung der Standardlösungen beigelegt und zum Herunterladen auf der Website des Verbandes unter www.weinanalytiker.de/Standard.html bereit gestellt.

Zusammenfassung

Im Ergebnis zeigt sich, dass die signifikant unterschiedlichen Mittelwerte zwischen den Laborgruppen bei dem Parameter Relative Dichte durch die noch unvollständige Inversion im Zeitpunkt der ersten Laborvergleichsuntersuchung bedingt ist, während der Unterschied bei Vergärbarem Zucker und Fructose letztlich als zufällig bewertet wird.

Bei den Parametern Gesamtsäure, Gesamte Äpfelsäure, D- und L-Äpfelsäure sowie Citronensäure ist eine Abnahme der gefundenen Werte im Zeitablauf bekannt. Diese tritt verstärkt in der Phase einer Neueinstellung der Gleichgewichte nach den massiven Eingriffen in das Säurespektrum bei der Herstellung ein. Jedoch trägt bei dem Parameter Gesamtsäure ein nicht identifizierter Umstand zur Signifikanz des Unterschiedes zwischen den Laborgruppen bei.

Die gute Übereinstimmung bzw. die Plausibilität der Abweichungen zwischen den erhaltenen Mittelwerten und den dotierten Gehalten bei den Parametern, die im Ausgangsprodukt nicht bzw. nur in vernachlässigbarer Konzentration vorkommen, 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 grundsätzlich die Mittelwerte angegeben, die sich aus den zusammengefassten 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. 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 bzw. nicht sinnvoll getrennte Bezugswerte für verschiedene herkömmliche Bestimmungsmethoden anzugeben.

Mithin resultieren für die Gesamtcharge die in der folgenden Tabelle 7 zusammengestellten Mittelwerte, Standardabweichungen sowie Standardfehler. Die Mittelwerte gelten als Bezugswerte. Dies trifft zunächst nur für den Zeitraum der Feststellung durch die Laborvergleichsuntersuchungen zu. Die Mehrzahl der Bezugswerte bleibt aber nach der Erfahrung über lange Zeit konstant. Systematische, im Zeitablauf eintretende Veränderungen der Bezugswerte für einige Parameter, insbesondere Gesamtsäure, Citronensäure und Äpfelsäure werden durch regelmäßige Nachanalysen zur Qualitätssicherung überwacht. Diese Nachprüfungen sollen vor dem Zeitpunkt des ersten Inverkehrbringens erfolgen.

Den jeweiligen Auslieferungen der Standardlösung werden aktualisierte Zusammenstellungen der gültigen Bezugswerte beigelegt. Diese werden jeweils auch auf der Website des Verbandes unter www.weinanalytiker.de/Standard.html zum Herunterladen bereitgestellt. Die Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure werden wegen ihrer grundsätzlichen Instabilität nicht in diese Zusammenstellungen aufgenommen. Die in Tabelle 7 aufgeführten Gehalte können unter Berücksichtigung ihrer Veränderlichkeit dennoch orientierend herangezogen werden.

**Tabelle 7: Festgestellte Bezugswerte für die Standardlösung zur
 Weinanalytik Charge Nr. 1061305**

Parameter	Einheit	Anzahl Werte	Mittelwert	Standardabweichg.	Standardfehler
Relative Dichte 20 °C/20 °C		68	1,017467	0,000085	0,000010
Vorhandener Alkohol ¹⁾	g/L	60	98,84	0,761	0,098
Vergärbare Zucker	g/L	80	62,97	1,67	0,187
Glucose	g/L	79	31,50	0,877	0,099
Fructose	g/L	81	31,37	0,933	0,104
Glycerin	g/L	49	6,03	0,244	0,035
Methanol	mg/L	15	231	28,6	7,38
1,2-Propandiol ²⁾	mg/L	7	205,2	38,2	14,4
3-Methoxypropandiol	mg/L	12	0,512	0,054	0,016
Ethylenglykol ²⁾	mg/L	7	64,0	17,3	6,55
Diethylenglykol ²⁾	mg/L	6	53,0	12,2	4,96
pH-Wert		65	2,974	0,0642	0,080
Gesamtsäure ³⁾	g/L	71	10,83	0,167	0,020
Weinsäure	g/L	75	2,62	0,165	0,019
Äpfelsäure, ges. ³⁾	g/L	18	2,72	0,115	0,027
L-Äpfelsäure ³⁾	g/L	27	1,84	0,116	0,022
D-Äpfelsäure ³⁾	g/L	17	0,914	0,048	0,012
Milchsäure, ges.	g/L	52	2,28	0,119	0,017
L-Milchsäure	g/L	50	1,67	0,114	0,016
D-Milchsäure	g/L	21	0,592	0,030	0,006
Citronensäure ³⁾	g/L	18	1,072	0,077	0,018
Acetat als Essigsäure	g/L	33	1,010	0,09410	0,0164
Flüchtige Säure ⁴⁾	g/L	39	1,116	0,0870	0,0139
Shikimisäure	mg/L	23	29,79	2,41	0,504
Fumarsäure ⁵⁾	mg/L	9	37,4	6,58	2,19
Freie Schweflige Säure ⁶⁾	mg/L	78	44,7	5,10	0,577
Gesamte Schweflige Säure ⁶⁾	mg/L	48	143,9	8,97	1,29
Sorbinsäure	mg/L	31	197,7	7,47	1,34
Benzoessäure	mg/L	25	98,1	3,87	0,773
Salizylsäure ²⁾	mg/L	14	49,9	4,58	1,23
Asche	g/L	18	2,80	0,114	0,027
Natrium	mg/L	19	62,1	3,79	0,869
Kalium	mg/L	20	994,3	42,3	9,46
Calcium	mg/L	26	91,0	5,18	1,02
Magnesium	mg/L	21	74,6	4,67	1,02
Eisen	mg/L	25	2,74	0,379	0,076
Kupfer	mg/L	26	1,80	0,196	0,038
Zink	mg/L	22	2,23	0,247	0,053
Phosphat	mg/L	13	768,0	21,3	5,91
Chlorid	mg/L	16	102,4	2,15	0,537
Kaliumsulfat ⁷⁾	mg/L	17	945,4	41,9	10,2
Gesamtalkohol	g/L	91	128,02	1,28	0,134
Gesamtextrakt	g/L	103	87,51	0,600	0,059

¹⁾ Bestimmt in Destillationsverfahren; aus Dichte und Refraktion ermittelte Werte können abweichen.

²⁾ Orientierender Wert; der Zusatz betrug bei 1,2-Propandiol 199 mg/L bei den anderen Parametern 50 mg/L.

³⁾ Der Gehalt kann während der Lagerung abnehmen. Er unterliegt mit Ausnahme der D-Äpfelsäure einer stetigen Beobachtung.

⁴⁾ Korrigiert um den Einfluss der Schwefligen Säure aber nicht der Wiederfindung, der Sorbinsäure, der Benzoesäure- und der Salicylsäure.

⁵⁾ Orientierender Wert; der Zusatz betrug 25 mg/L

⁶⁾ Der Gehalt ist nicht lagerungsstabil.

⁷⁾ Der Gehalt kann sich durch Oxidation von Schwefliger Säure geringfügig erhöhen.

Anlage: Homogenitätsmessungen vom 05.06.2013

Teil 1: Messergebnisse mit verschiedenen Methoden

Mess-Nr.	Pro-be-Nr.	Wie-derholu ng	Dichte absolut	Relative Dichte	Glucose g/l	Gesamt glucose g/l	Fructo-se g/l	Saccharose g/l	Zucker vor Inv. g/l	Zucker nach Inv. g/l	Freie SO ₂ mg/l	Freie SO ₂ korrigiert mg/L	Ges. SO ₂ mg/l	Ges.SO ₂ korrigiert mg/L	Kupfer mg/l	Eisen mg/l
1	53	1	1,01520	1,0170	20,59	31,14	19,51	20,00	40,10	60,10	77	77,1	175	175,1	1,37	2,44
2	1017	1	1,01544	1,0173	24,99	31,39	22,96	12,20	48,00	60,10	67	67,2	165	165,2	1,41	2,35
3	1161	1	1,01550	1,0173	24,58	31,38	23,24	12,90	47,80	60,70	69	69,3	166	166,3	1,44	2,44
4	985	1	1,01543	1,0173	24,81	31,10	22,78	12,00	47,60	59,50	68	68,3	170	170,4	1,43	2,38
5	810	1	1,01540	1,0172	23,71	31,08	21,74	14,00	45,50	59,50	67	67,4	173	173,5	1,37	2,43
6	521	1	1,01540	1,0172	22,79	30,00	21,22	13,70	44,00	57,70	75	75,5	173	173,6	1,36	2,41
7	996	1	1,01542	1,0173	23,54	31,26	22,65	14,70	46,20	60,90	71	71,6	170	170,7	1,41	2,31
8	847	1	1,01541	1,0172	23,43	30,55	21,92	13,50	45,40	58,90	70	70,7	170	170,8	1,44	2,27
9	60	1	1,01530	1,0171	21,78	31,23	19,98	18,00	41,80	59,70	79	79,8	173	173,9	1,48	2,45
10	1092	1	1,01543	1,0173	24,96	31,55	22,93	12,50	47,90	60,40	72	72,9	168	169,1	1,42	2,53
11	220	1	1,01536	1,0172	23,39	31,06	21,12	14,60	44,50	59,10	74	75,0	171	172,2	1,42	2,41
12	9	1	1,01486	1,0167	21,68	30,54	19,34	16,80	41,00	57,90	67	68,0	160	161,3	1,36	2,76
13	110	1	1,01534	1,0172	22,01	31,59	20,23	18,20	42,20	60,40	77	78,1	175	176,4	1,51	2,55
14	450	1	1,01541	1,0172	23,34	30,81	21,27	14,20	44,60	58,80	72	73,2	169	170,5	1,48	2,51
15	32	1	1,01518	1,0170	21,19	30,95	19,49	18,50	40,70	59,20	72	73,3	169	170,6	1,33	2,52
16	1138	1	1,01547	1,0173	24,72	30,49	22,57	11,00	47,30	58,30	68	69,4	168	169,7	1,35	2,47
17	105	1	1,01532	1,0171	22,37	30,80	20,07	16,00	42,40	58,50	75	76,5	175	176,8	1,53	2,56
18	20	1	1,01503	1,0169	20,83	30,52	19,17	18,40	40,00	58,40	68	69,6	163	164,9	1,41	2,81
19	1030	1	1,01542	1,0172	25,14	31,16	22,99	11,40	48,10	59,60	68	69,6	166	168,0	1,38	2,68
20	579	1	1,01540	1,0172	22,90	29,85	21,07	13,20	44,00	57,20	68	69,7	168	170,1	1,60	2,62
21	304	1	1,01536	1,0172	22,57	31,09	21,03	16,20	43,60	59,80	81	82,8	176	178,2	1,38	2,36
22	748	1	1,01541	1,0172	22,40	30,09	21,47	14,60	43,90	58,50	66	67,9	160	162,3	1,25	2,14
23	565	1	1,01539	1,0172	24,17	31,02	21,82	13,00	46,00	59,00	80	82,0	173	175,4	1,38	2,49
24	540	1	1,01538	1,0172	22,86	30,69	21,33	14,90	44,20	59,10	69	71,1	165	167,5	1,43	2,63
25	374	1	1,01538	1,0172	22,75	30,90	21,10	15,50	43,90	59,30	73	75,2	171	173,6	1,32	2,43
26	1145	1	1,01546	1,0173	24,92	31,19	23,00	11,90	47,90	59,80	69	71,2	165	167,7	1,40	2,48
27	642	1	1,01540	1,0172	23,53	30,85	21,74	13,90	45,30	59,20	70	72,3	167	169,8	1,35	2,66
28	734	1	1,01541	1,0172	23,01	29,70	21,45	12,70	44,50	57,20	66	68,4	166	169,0	1,43	2,65
29	511	1	1,01541	1,0172	23,02	30,48	21,42	14,20	44,40	58,60	69	71,5	164	167,1	1,43	2,61
30	820	1	1,01539	1,0172	24,16	31,08	21,94	13,10	46,10	59,20	66	68,6	164	167,2	1,31	2,60
31	594	1	1,01551	1,0173	24,59	31,08	21,94	12,30	46,50	58,90	69	71,7	166	169,3	1,46	2,78
32	373	1	1,01538	1,0172	23,47	30,76	21,25	13,90	44,70	58,60	76	78,8	175	178,4	1,47	2,69
33	101	1	1,01533	1,0172	21,71	31,06	20,37	17,80	42,10	59,80	77	79,9	170	173,5	1,37	2,46
34	525	1	1,01540	1,0172	23,14	30,64	21,52	14,30	44,70	58,90	75	77,9	171	174,6	1,31	2,32

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Wiederholung	Dichte absolut	Relative Dichte	Glucose g/l	Gesamt glucose g/l	Fructose g/l	Saccharose g/l	Zucker vor Inv. g/l	Zucker nach Inv. g/l	Freie SO ₂ mg/l	Freie SO ₂ korrigiert mg/L	Ges. SO ₂ mg/l	Ges. SO ₂ korrigiert mg/L	Kupfer mg/l	Eisen mg/l
35	491	1	1,01541	1,0172	23,81	31,51	21,82	14,60	45,60	60,30	71	74,0	170	173,7	1,27	2,30
36	590	1	1,01552	1,0173	24,25	30,68	21,91	12,20	46,20	58,40	68	71,1	165	168,8	1,26	2,34
37	323	1	1,01538	1,0172	23,30	31,20	21,34	15,00	44,60	59,60	69	72,2	167	170,9	1,40	2,41
38	1066	1	1,01544	1,0173	24,79	30,80	22,81	11,40	47,60	59,00	69	72,3	165	169,0	1,43	2,47
39	1082	1	1,01544	1,0173	26,92	31,27	22,97	8,30	49,90	58,20	65	68,4	162	166,1	1,46	2,52
40	409	1	1,01538	1,0172	23,70	31,03	21,54	13,90	45,20	59,20	69	72,5	167	171,2	1,44	2,44
41	562	1	1,01539	1,0172	22,93	30,27	20,99	13,90	43,90	57,90	73	76,5	169	173,3	1,43	2,46
42	776	1	1,01539	1,0172	24,46	31,32	22,29	13,00	46,80	59,80	66	69,6	165	169,4	1,38	2,40
43	200	1	1,01534	1,0172	23,86	30,93	20,88	13,40	44,70	58,20	67	70,7	169	173,5	1,41	2,46
44	595	1	1,01550	1,0173	24,58	31,35	22,02	12,90	46,60	59,50	67	70,8	169	173,6	1,43	2,61
45	659	1	1,01539	1,0172	23,08	30,53	21,42	14,20	44,50	58,70	69	72,9	167	171,7	1,46	2,57
46	1051	1	1,01544	1,0173	24,98	31,20	22,88	11,80	47,90	59,70	64	68,0	171	175,8	1,48	2,50
47	596	1	1,01551	1,0173	23,68	30,79	22,15	13,50	45,80	59,30	66	70,1	170	175,0	1,49	2,61
48	966	1	1,01543	1,0173	25,48	31,14	22,90	10,80	48,40	59,10	65	69,1	168	173,1	1,49	2,52
49	776	2	1,01539	1,0172	23,95	31,07	22,29	13,50	46,20	59,80	63	67,2	165	170,2	1,53	2,56
50	110	2	1,01533	1,0172	23,30	31,50	20,32	15,60	43,60	59,20	65	69,3	168	173,3	1,47	2,48
51	374	2	1,01537	1,0172	23,14	30,85	21,53	14,60	44,70	59,30	70	74,4	173	178,4	1,43	2,39
52	810	2	1,01539	1,0172	24,94	31,21	22,07	11,90	47,00	58,90	62	66,5	160	165,5	1,45	2,33
53	60	2	1,01528	1,0171	22,06	31,29	19,92	17,50	42,00	59,50	66	70,6	164	169,6	1,46	2,51
54	1145	2	1,01545	1,0173	24,73	31,08	23,16	12,10	47,90	60,00	63	67,7	161	166,7	1,48	2,64
55	562	2	1,01538	1,0172	23,70	30,92	21,80	13,70	45,50	59,20	66	70,8	164	169,8	1,46	2,52
56	734	2	1,01540	1,0172	24,54	31,16	22,17	12,60	46,70	59,30	69	73,8	165	170,9	1,49	2,42
57	525	2	1,01539	1,0172	22,15	30,22	21,19	15,30	43,30	58,70	71	75,9	167	173,0	1,34	2,47
58	20	2	1,01502	1,0168	20,47	29,51	18,43	17,20	38,90	56,10	66	71,0	157	163,1	1,27	2,66
59	590	2	1,01551	1,0173	24,57	30,83	21,64	11,90	46,20	58,10	63	68,1	159	165,2	1,27	2,41
60	1051	2	1,01542	1,0173	24,87	30,19	22,32	10,10	47,20	57,30	65	70,2	161	167,3	1,25	2,26
61	373	2	1,01537	1,0172	23,94	30,94	21,56	13,30	45,50	58,80	70	75,3	168	174,4	1,33	2,44
62	220	2	1,01535	1,0172	23,56	30,99	21,14	14,10	44,70	58,80	67	72,4	162	168,5	1,31	2,41
63	847	2	1,01540	1,0172	24,40	30,95	22,28	12,40	46,70	59,10	65	70,4	163	169,6	1,34	2,37
64	985	2	1,01541	1,0172	23,50	30,15	22,62	12,60	46,10	58,80	64	69,5	159	165,7	1,39	2,54
65	521	2	1,01539	1,0172	23,22	30,93	21,57	14,60	44,80	59,40	67	72,6	160	166,9	1,29	2,27
66	820	2	1,01538	1,0172	24,42	30,63	22,22	11,80	46,60	58,40	66	71,7	159	166,0	1,43	2,47
67	1017	2	1,01545	1,0173	25,65	31,19	22,69	10,50	48,30	58,90	65	70,8	162	169,1	1,43	2,44
68	579	2	1,01539	1,0172	24,38	31,06	21,62	12,70	46,00	58,70	62	67,9	160	167,2	1,39	2,31
69	105	2	1,01531	1,0171	22,81	30,93	20,10	15,40	42,90	58,30	64	70,0	164	171,3	1,43	2,54
70	450	2	1,01539	1,0172	23,96	30,57	21,25	12,60	45,20	57,80	66	72,1	166	173,4	1,43	2,48
71	595	2	1,01548	1,0173	23,06	30,92	21,88	14,90	44,90	59,90	65	71,1	154	161,5	1,51	2,79
72	53	2	1,01526	1,0171	22,69	30,62	19,70	15,10	42,40	57,50	65	71,2	164	171,6	1,45	2,55
73	966	2	1,01541	1,0172	24,25	31,11	22,64	13,00	46,90	59,90	64	70,3	164	171,7	1,53	2,46
74	304	2	1,01534	1,0172	22,70	29,87	20,93	13,60	43,60	57,30	71	77,4	173	180,8	1,41	2,42
75	101	2	1,01531	1,0171	22,55	30,63	19,91	15,40	42,50	57,80	69	75,5	168	175,9	1,50	2,50

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Wiederholung	Dichte absolut	Relative Dichte	Glucose g/l	Gesamt glucose g/l	Fructose g/l	Saccharose g/l	Zucker vor Inv. g/l	Zucker nach Inv. g/l	Freie SO ₂ mg/l	Freie SO ₂ korrigiert mg/L	Ges. SO ₂ mg/l	Ges. SO ₂ korrigiert mg/L	Kupfer mg/l	Eisen mg/l
76	1161	2	1,01549	1,0173	25,44	31,17	23,30	10,90	48,70	59,60	56	62,6	162	170,0	1,54	2,60
77	540	2	1,01536	1,0172	22,61	30,01	20,66	14,10	43,30	57,30	60	66,7	160	168,1	1,48	2,48
78	748	2	1,01540	1,0172	23,63	30,96	21,84	13,90	45,50	59,40	63	69,7	156	164,2	1,48	2,48
79	9	2	1,01485	1,0167	20,08	29,67	18,82	18,20	38,90	57,10	61	67,8	154	162,3	1,28	2,94
80	996	2	1,01541	1,0172	25,05	30,88	22,94	11,10	48,00	59,10	68	74,9	166	174,4	1,46	2,59
81	1092	2	1,01542	1,0172	25,72	30,69	23,20	9,40	48,90	58,40	66	73,0	165	173,5	1,46	2,52
82	491	2	1,01540	1,0172	22,81	30,72	21,54	15,00	44,40	59,40	68	75,1	166	174,6	1,49	2,48
83	1066	2	1,01543	1,0173	25,62	31,07	23,12	10,40	48,70	59,10	65	72,2	171	179,7	1,39	2,53
84	409	2	1,01536	1,0172	23,37	30,84	21,39	14,20	44,80	59,00	67	74,3	164	172,9	1,45	2,57
85	659	2	1,01535	1,0172	23,49	30,81	21,85	13,90	45,30	59,20	65	72,3	162	171,0	1,52	2,57
86	594	2	1,01549	1,0173	23,85	30,77	22,20	13,10	46,00	59,20	63	70,4	161	170,1	1,52	2,75
87	323	2	1,01536	1,0172	24,13	30,91	21,44	12,90	45,60	58,50	70	77,5	163	172,2	1,48	2,58
88	1138	2	1,01546	1,0173	25,34	30,52	22,97	9,80	48,30	58,20	62	69,6	159	168,3	1,44	2,57
89	200	2	1,01533	1,0172	21,56	30,27	20,25	16,50	41,80	58,40	67	74,7	162	171,4	1,48	2,48
90	565	2	1,01539	1,0172	23,66	30,72	21,81	13,40	45,50	58,90	70	77,8	164	173,5	1,47	2,57
91	32	2	1,01516	1,0170	21,46	30,58	18,82	17,30	40,30	57,60	64	71,9	160	169,6	1,42	2,65
92	596	2	1,01550	1,0173	23,93	30,79	21,80	13,00	45,70	58,80	66	74,0	161	170,7	1,50	2,71
93	1030	2	1,01541	1,0172	23,14	29,44	21,75	12,00	44,90	56,90	66	74,0	155	164,8	1,47	2,57
94	642	2	1,01538	1,0172	23,85	30,58	21,68	12,80	45,50	58,30	68	76,1	162	171,9	1,44	2,57
95	511	2	1,01538	1,0172	22,72	29,99	21,07	13,80	43,80	57,60	69	77,2	165	175,0	1,47	2,61
96	1082	2	1,01543	1,0173	24,88	30,59	22,77	10,80	47,60	58,50	65	73,3	158	168,1	1,48	2,63

Teil 2: Messergebnisse mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Wiederholung	Relative Dichte	Vorhand Alkohol g/l	Vorh. Alkohol korrigiert g/L	Gesamt-säure g/l	pH-Wert FTIR	Glucose g/l	Fructose g/l	Saccharose g/l	Gesamt-zucker g/l	Weinsäure g/l	Äpfelsäure g/l	Milchsäure g/l	Flüchtige Säure g/l
1	53	1	1,0183	98,01	98,00	10,98	3,29	27,05	26,44	20,03	60,63	3,40	1,56	2,07	1,29
2	1017	1	1,0184	97,21	97,19	10,94	3,29	30,19	27,96	12,64	61,12	3,51	1,51	2,18	1,24
3	1161	1	1,0184	96,85	96,82	10,93	3,28	30,03	28,23	12,14	61,08	3,52	1,62	2,18	1,20
4	985	1	1,0185	97,20	97,16	10,94	3,30	30,21	27,92	12,57	60,93	3,47	1,46	2,28	1,28
5	810	1	1,0184	97,49	97,45	10,93	3,29	29,43	27,58	14,38	60,76	3,47	1,54	2,23	1,27
6	521	1	1,0185	97,64	97,59	10,97	3,31	29,36	27,42	15,20	60,85	3,40	1,56	2,21	1,28
7	996	1	1,0184	97,40	97,34	10,98	3,29	29,90	27,83	12,70	60,89	3,44	1,49	2,23	1,25
8	847	1	1,0184	97,54	97,47	10,96	3,29	29,42	27,77	13,93	61,03	3,47	1,51	2,25	1,26
9	60	1	1,0179	97,95	97,87	10,89	3,27	26,69	26,65	20,52	61,56	3,48	1,73	1,94	1,19
10	1092	1	1,0182	97,43	97,34	10,91	3,28	29,88	28,07	12,77	61,56	3,51	1,65	2,12	1,17
11	220	1	1,0184	97,95	97,85	10,98	3,29	28,33	27,07	17,00	60,84	3,44	1,54	2,19	1,29
12	9	1	1,0177	94,77	94,66	10,62	3,27	25,86	25,81	18,83	59,14	3,41	1,40	2,06	1,20
13	110	1	1,0183	98,15	98,04	10,99	3,29	28,02	26,77	18,74	61,24	3,43	1,58	2,09	1,26
14	450	1	1,0185	97,89	97,77	11,02	3,31	29,11	27,17	15,12	61,04	3,44	1,50	2,24	1,26

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Wiederholung.	Relative Dichte	Vorhand Alkohol g/l	Vorh. Alkohol korrigiert g/L	Gesamt-säure g/l	pH-Wert FTIR	Glucose g/l	Fructose g/l	Saccharose g/l	Gesamt-zucker g/l	Weinsäure g/l	Äpfelsäure g/l	Milchsäure g/l	Flüchtige Säure g/l
15	32	1	1,0179	97,38	97,25	10,87	3,26	25,61	26,22	20,87	60,73	3,46	1,65	1,95	1,18
16	1138	1	1,0185	97,50	97,36	11,01	3,31	30,78	28,27	11,90	61,16	3,42	1,56	2,27	1,28
17	105	1	1,0184	98,26	98,11	11,05	3,30	27,89	26,72	18,54	60,80	3,37	1,51	2,22	1,32
18	20	1	1,0178	96,25	96,09	10,76	3,27	25,76	26,04	20,12	60,12	3,40	1,58	2,00	1,19
19	1030	1	1,0185	97,73	97,56	11,05	3,30	29,82	27,94	12,30	60,95	3,46	1,50	2,29	1,24
20	579	1	1,0185	98,02	97,84	11,06	3,31	29,80	27,43	14,64	60,99	3,42	1,48	2,23	1,32
21	304	1	1,0186	98,05	97,86	11,05	3,31	29,12	27,16	16,13	60,72	3,43	1,50	2,25	1,32
22	748	1	1,0183	97,72	97,53	11,01	3,28	28,91	27,50	14,93	61,02	3,47	1,61	2,16	1,21
23	565	1	1,0186	97,97	97,77	11,03	3,30	29,53	27,42	14,80	60,67	3,41	1,50	2,24	1,30
24	540	1	1,0183	98,07	97,86	11,04	3,28	28,52	27,44	15,69	61,15	3,41	1,55	2,16	1,23
25	374	1	1,0182	97,99	97,77	10,98	3,27	28,50	27,35	16,08	61,42	3,39	1,63	2,05	1,19
26	1145	1	1,0185	97,70	97,47	11,00	3,30	30,10	28,06	12,33	60,98	3,44	1,67	2,21	1,24
27	642	1	1,0184	97,52	97,28	10,97	3,29	29,31	27,15	14,98	60,89	3,31	1,51	2,36	1,27
28	734	1	1,0186	97,98	97,73	11,04	3,30	29,55	27,49	14,41	60,73	3,37	1,48	2,28	1,30
29	511	1	1,0184	97,81	97,55	11,02	3,29	29,13	27,48	15,19	61,22	3,39	1,54	2,18	1,25
30	820	1	1,0181	97,79	97,53	10,96	3,27	28,79	27,73	14,63	61,59	3,50	1,69	2,07	1,15
31	594	1	1,0185	97,44	97,17	11,04	3,30	29,32	27,66	14,79	61,17	3,42	1,61	2,17	1,26
32	373	1	1,0185	98,21	97,93	11,04	3,31	29,19	27,14	15,71	60,85	3,38	1,58	2,22	1,29
33	101	1	1,0182	98,37	98,08	11,01	3,29	27,75	26,76	18,74	61,20	3,40	1,66	2,10	1,25
34	525	1	1,0183	97,83	97,53	10,98	3,28	28,97	27,49	15,41	61,44	3,46	1,70	2,13	1,21
35	491	1	1,0185	97,91	97,60	11,02	3,30	29,04	27,44	15,18	61,20	3,38	1,49	2,19	1,24
36	590	1	1,0187	97,21	96,89	11,02	3,30	29,19	27,50	14,88	60,84	3,43	1,42	2,33	1,27
37	323	1	1,0184	98,06	97,73	11,04	3,29	28,62	27,21	16,23	61,03	3,39	1,62	2,17	1,24
38	1066	1	1,0185	97,83	97,49	11,03	3,31	30,38	27,95	12,23	61,45	3,42	1,63	2,24	1,22
39	1082	1	1,0185	97,90	97,56	11,01	3,30	30,56	28,06	12,24	61,34	3,44	1,62	2,19	1,24
40	409	1	1,0184	98,31	97,96	11,03	3,30	29,06	27,44	15,77	61,10	3,41	1,61	2,16	1,27
41	562	1	1,0186	98,29	97,93	11,06	3,31	29,53	27,49	14,93	61,05	3,38	1,53	2,25	1,31
42	776	1	1,0183	97,98	97,61	10,92	3,29	29,33	27,73	14,50	61,28	3,41	1,69	2,19	1,23
43	200	1	1,0183	98,52	98,14	11,05	3,29	28,24	27,00	17,28	61,36	3,36	1,62	2,13	1,23
44	595	1	1,0184	97,88	97,49	11,03	3,29	29,21	27,67	14,98	61,51	3,36	1,73	2,13	1,21
45	659	1	1,0182	98,15	97,75	11,01	3,29	29,10	27,41	15,47	61,69	3,43	1,73	2,10	1,18
46	1051	1	1,0186	98,09	97,68	11,06	3,32	30,85	27,96	12,10	61,08	3,37	1,58	2,30	1,28
47	596	1	1,0186	97,72	97,30	11,04	3,30	29,22	27,59	14,67	61,06	3,41	1,64	2,17	1,24
48	966	1	1,0185	97,93	97,51	11,02	3,31	30,47	27,95	12,91	61,11	3,40	1,64	2,27	1,26
49	776	2	1,0183	98,26	97,83	10,97	3,30	29,49	27,70	14,35	61,25	3,43	1,68	2,18	1,24
50	110	2	1,0185	98,55	98,11	11,07	3,31	28,22	26,78	18,49	60,87	3,31	1,63	2,20	1,32
51	374	2	1,0183	98,24	97,79	11,01	3,28	28,59	27,41	16,00	61,29	3,38	1,66	2,12	1,22
52	810	2	1,0186	98,20	97,74	11,03	3,31	29,57	27,71	14,33	60,96	3,35	1,56	2,26	1,30
53	60	2	1,0182	98,40	97,93	11,00	3,29	27,25	26,49	19,92	61,24	3,38	1,70	2,06	1,25
54	1145	2	1,0185	97,76	97,28	11,02	3,30	30,59	28,05	12,28	61,33	3,41	1,74	2,22	1,24
55	562	2	1,0182	98,03	97,54	11,02	3,26	28,27	27,52	15,51	61,40	3,45	1,72	2,05	1,16
56	734	2	1,0186	98,21	97,72	11,09	3,30	29,70	27,47	14,50	60,77	3,39	1,61	2,24	1,29

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Wiederholung.	Relative Dichte	Vorhand Alkohol g/l	Vorh. Alkohol korrigiert g/L	Gesamt-säure g/l	pH-Wert FTIR	Glucose g/l	Fructose g/l	Saccharose g/l	Gesamt-zucker g/l	Weinsäure g/l	Äpfelsäure g/l	Milchsäure g/l	Flüchtige Säure g/l
57	525	2	1,0184	98,43	97,93	11,05	3,31	29,54	27,49	15,13	61,26	3,35	1,69	2,19	1,27
58	20	2	1,0179	96,57	96,06	10,81	3,28	25,97	26,00	20,28	60,10	3,38	1,65	1,98	1,18
59	590	2	1,0186	97,75	97,23	11,10	3,29	28,96	27,52	14,91	61,10	3,42	1,62	2,24	1,24
60	1051	2	1,0182	97,95	97,42	10,99	3,28	29,87	28,10	12,95	61,84	3,46	1,80	2,07	1,14
61	373	2	1,0184	98,30	97,76	11,04	3,30	28,79	27,30	15,87	61,04	3,39	1,65	2,16	1,27
62	220	2	1,0185	98,59	98,04	11,09	3,31	28,48	26,97	16,88	60,98	3,38	1,62	2,18	1,26
63	847	2	1,0185	98,17	97,61	11,04	3,30	29,89	27,73	13,80	61,19	3,40	1,69	2,19	1,25
64	985	2	1,0183	98,21	97,64	11,03	3,30	30,05	28,00	12,98	61,58	3,42	1,76	2,16	1,19
65	521	2	1,0186	98,61	98,04	11,13	3,31	29,64	27,51	14,97	61,06	3,34	1,63	2,27	1,31
66	820	2	1,0185	98,48	97,90	11,08	3,30	29,65	27,67	13,96	61,02	3,38	1,64	2,26	1,28
67	1017	2	1,0186	98,03	97,44	11,08	3,32	30,63	28,06	12,32	61,06	3,36	1,64	2,29	1,28
68	579	2	1,0184	98,43	97,83	11,06	3,31	29,15	27,54	14,98	61,16	3,38	1,65	2,17	1,25
69	105	2	1,0184	98,80	98,19	11,07	3,29	27,77	26,72	18,52	60,84	3,38	1,61	2,16	1,29
70	450	2	1,0183	98,25	97,63	11,05	3,28	28,51	27,40	15,90	61,38	3,47	1,73	2,11	1,19
71	595	2	1,0184	97,78	97,15	11,03	3,28	29,07	27,71	15,21	61,58	3,45	1,79	2,11	1,21
72	53	2	1,0182	98,68	98,04	11,01	3,28	26,64	26,57	20,28	61,33	3,36	1,70	2,01	1,24
73	966	2	1,0183	98,20	97,56	11,02	3,28	29,90	28,03	13,20	61,48	3,41	1,80	2,15	1,19
74	304	2	1,0183	98,55	97,90	11,03	3,30	28,82	27,24	16,55	61,38	3,43	1,70	2,15	1,25
75	101	2	1,0183	98,72	98,06	11,06	3,30	27,99	26,79	18,73	61,10	3,37	1,74	2,10	1,25
76	1161	2	1,0184	97,62	96,95	10,99	3,29	30,27	28,31	12,13	61,62	3,38	1,71	2,18	1,20
77	540	2	1,0184	98,37	97,69	11,05	3,30	28,82	27,40	15,83	61,41	3,39	1,73	2,15	1,25
78	748	2	1,0184	98,16	97,47	11,02	3,30	29,46	27,63	14,98	61,51	3,39	1,77	2,15	1,22
79	9	2	1,0176	95,24	94,54	10,62	3,26	25,44	26,03	19,66	59,90	3,37	1,75	1,90	1,11
80	996	2	1,0186	98,11	97,40	11,06	3,32	30,16	27,95	12,66	61,40	3,40	1,69	2,25	1,25
81	1092	2	1,0183	98,03	97,31	11,01	3,27	30,20	28,33	12,58	61,47	3,44	1,85	2,12	1,17
82	491	2	1,0184	98,24	97,52	11,05	3,29	28,87	27,55	15,42	61,21	3,39	1,72	2,14	1,21
83	1066	2	1,0185	98,04	97,31	11,07	3,29	29,97	28,09	12,41	61,20	3,42	1,69	2,19	1,20
84	409	2	1,0183	98,46	97,72	11,02	3,30	28,92	27,45	15,93	61,44	3,38	1,73	2,14	1,23
85	659	2	1,0184	98,45	97,70	11,05	3,29	29,10	27,49	15,13	61,05	3,40	1,67	2,19	1,25
86	594	2	1,0186	97,93	97,17	11,06	3,31	29,70	27,71	14,88	61,51	3,38	1,69	2,17	1,26
87	323	2	1,0184	98,55	97,78	11,04	3,30	28,62	27,32	16,45	61,10	3,38	1,68	2,16	1,25
88	1138	2	1,0186	97,91	97,13	11,07	3,31	30,68	28,08	11,81	61,10	3,40	1,54	2,31	1,26
89	200	2	1,0186	98,58	97,79	11,07	3,30	28,59	27,16	16,93	60,94	3,36	1,53	2,18	1,29
90	565	2	1,0184	98,24	97,45	11,03	3,30	29,00	27,52	15,07	61,21	3,36	1,61	2,16	1,24
91	32	2	1,0182	97,98	97,18	10,98	3,30	26,79	26,11	20,65	60,22	3,40	1,66	2,07	1,27
92	596	2	1,0184	97,59	96,78	11,04	3,27	28,41	27,66	14,83	61,29	3,44	1,74	2,14	1,15
93	1030	2	1,0183	98,03	97,21	11,04	3,29	29,95	28,39	12,90	61,58	3,38	1,77	2,10	1,19
94	642	2	1,0184	98,37	97,54	11,07	3,30	29,34	27,56	14,97	61,18	3,37	1,65	2,20	1,25
95	511	2	1,0183	98,20	97,36	11,02	3,28	28,81	27,59	15,43	61,68	3,43	1,82	2,05	1,17
96	1082	2	1,0186	98,34	97,49	11,14	3,31	30,64	27,94	12,02	60,95	3,34	1,72	2,27	1,27