

DEUTSCHE WEINANALYTIKER E.V.

VERBAND DER AMTLICH ZUGELASSENEN WEINLABORATORIEN

Laborvergleichsuntersuchungen

Allgemeine Regeln und Verfahrensweisen

Berichtersteller: Dr. Reinhard Ristow
Albert-Schweitzer-Str. 6a
67346 Speyer

Stand: 24.11.2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Durchführung der Laborvergleichsuntersuchungen	6
2.1	Untersuchungsmaterial und Untersuchungsumfang	6
2.1.1	Prüfung der Homogenität	6
2.1.2	Verteilung des Untersuchungsgutes	6
2.1.3	Probenbehandlung und Untersuchungsumfang	7
2.2	Erstellung, Übermittlung und Behandlung der Ergebnisse	7
3	Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen	8
3.1	Median – wahrer Wert	8
3.2	Standardabweichung	9
3.3	Zielstandardabweichung	10
3.3.1	Zielstandardabweichung aus der Vergleichsstandardabweichung	10
3.3.2	Zielstandardabweichung nach Horwitz	11
3.3.3	Empfehlung der Arbeitsgruppe Wein und Spirituosen des ALS	11
3.3.4	Auswahl der Zielstandardabweichung	12
3.4	Die Bewertung der Laborergebnisse mittels Z-Score	12
3.5	Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung	13
4	Berichterstattung über die Laborvergleichsuntersuchungen	14
4.1	Aufbau und Inhalt des Berichtes	14
4.1.1	Aufbau der Datentabellen	15
4.1.2	Aufbau der Ergebnistabellen	15
4.1.3	Graphische Aufbereitung der Ergebnisse	15
4.1.4	Anmerkungen zum Gesamtergebnis und zu einzelnen Parametern	16
4.2	Aufbau und Inhalt der Teilnahmebestätigungen	17
Anlage		18

1 Einleitung

Laborvergleichsuntersuchungen stellen eine wesentliche Maßnahme zur Sicherung der Qualität von Analysenergebnissen dar. Sie ermöglichen es den teilnehmenden Laboratorien, ihre eigenen Analysendaten selbst zu überprüfen. Dies geschieht durch den anonymen Vergleich mit den Untersuchungsergebnissen einer großen Zahl anderer Laboratorien, die dasselbe Probenmaterial untersucht haben. Die Mitgliedslaboratorien des Verbandes der Deutschen Weinanalytiker erhalten daraus Kenntnisse über die Qualität ihrer Analytik. Bei wesentlichen Abweichungen der Laborwerte von dem aus den Ergebnissen aller Laboratorien erhaltenen Bezugswert soll die angewandte Arbeitsweise kritisch überprüft werden. Gleichzeitig werden Schwachstellen bei der Übermittlung der Ergebnisdaten aufgezeigt.

Bei den Laborvergleichsuntersuchungen zur Untersuchung von Wein des Verbandes der Deutschen Weinanalytiker wird den Mitgliedslaboratorien Gelegenheit gegeben, entsprechend dem Umfang ihrer weinanalytischen Tätigkeit die bestehende Fähigkeit zur erfolgreichen Ermittlung der erforderlichen Parameter nachzuweisen. Dies geschieht nicht nur für die von vielen Laboratorien wahrgenommene amtliche Aufgabe der Erstellung von Untersuchungsbefunden nach § 23 und Anlage 10 der Weinverordnung¹ sondern auch für die übrigen in der Beratung ihrer Kunden eingesetzten Untersuchungsverfahren.

Der Verband der Deutschen Weinanalytiker bietet daher seinen Mitgliedern jährlich eine kostenlose Laborvergleichsuntersuchung an, die folgende Parameter umfassen kann:

Gesamtalkohol	Vorhandener Alkohol	Gesamtextrakt
Zuckerfreier Extrakt	Vergärbare Zucker	Gesamtsäure
Freie Schweflige Säure	Gesamte Schweflige Säure	Relative Dichte
Glucose	Fructose	Glycerin
Weinsäure	Äpfelsäure	Milchsäure
Flüchtige Säure	Citronensäure	Kohlensäuredruck

Die Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz erkennt die Bescheinigungen des Verbandes als den Nachweis über die erfolgreiche Teilnahme an einer Laborvergleichsuntersuchung an. Dieser wird durch die „Verwaltungsvorschrift des Ministeriums für Wirtschaft, Verkehr, Landwirtschaft und Weinbau vom 28. April 2003 zur Durchführung der Qualitätsweinprüfungen für Wein, Perlwein, Likörwein und Schaumwein und das Verfahren der Herabstufungen“ (Ministerialblatt vom 27. Juni 2003, Nr. 9) gefordert.

Der vorliegende Bericht beschreibt die allgemeine Verfahrensweise bei der Durchführung und Auswertung dieser Laborvergleichsuntersuchungen.

¹ Weinverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. Mai 2002 (BGBl I S. 1583) in der jeweils geltenden Fassung

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchungen

Die Durchführung und Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen erfolgt nach den international anerkannten Regeln des „International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories“ von Codex Alimentarius und ISO (Literatur: Pure & Appl. Chem. 65, 2123-2144 (1993); AOAC International 76, 926-940(1993)).

2.1 Untersuchungsmaterial und Untersuchungsumfang

Nach diesen Regeln muss bei Laborvergleichsuntersuchungen kein zertifiziertes Material mit bekannten Inhaltsstoffgehalten verwendet werden. Es reicht für die Laborvergleichsuntersuchungen vollkommen aus, wenn homogenes Probenmaterial eingesetzt wird². Vor der Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung wird daher an einer Zufallsstichprobe aus dem Untersuchungsgut die Homogenität des Probenmaterial geprüft.

2.1.1 Prüfung der Homogenität

Entsprechend den zitierten Regeln wird das zuvor bestmöglich homogenisierte Untersuchungsgut abgefüllt und aus den zum Versand an die Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung bestimmten Packungen zur Prüfung der Homogenität, eine Zufallsstichprobe von mindestens 10 Behältern entnommen. Der Inhalt jedes Behälters wird durchmischt. Es werden je Behälter 2 Testproben entnommen, die in zufälliger Reihenfolge zumindest auf den Parameter Dichte nach dem Verfahren des Biegeschwingers bei einer Ablesegenauigkeit von 5 Nachkommastellen unter Wiederholungsbedingungen untersucht werden. In der Regel werden weitere zu prüfende Parameter mit Methoden untersucht, die eine zufriedenstellende Bestimmung der Stichprobenstreuung erlauben. Durch eine einfache Varianzanalyse wird mit dem F-Test auf Unterschiede zwischen den Stichproben geprüft sowie die Stichprobenvarianz³ (s_s^2) und die analytische Varianz (s_a^2) berechnet. Die Homogenität des Untersuchungsgutes ist gewährleistet, wenn der F-Test keine Unterschiede zwischen den Stichproben ergibt. Andernfalls gilt die Regel, dass die Homogenität des Untersuchungsgutes hinreicht, wenn der Quotient aus der Stichprobenstandardabweichung (s_s) und der Zielstandardabweichung (Begriffserläuterung s. Abschnitt 3.3) den Betrag von 0,3 nicht überschreitet.

2.1.2 Verteilung des Untersuchungsgutes

Das Untersuchungsgut wird den Laboratorien in einer Menge zur Verfügung gestellt, die für die Untersuchungen einschließlich einer eventuellen Wiederholung ausreicht.

² Die Ergebnisse einer Laborvergleichsuntersuchung können aber sehr gut als Bezugsgehalte eines so untersuchten Probengutes dienen.

³ Die Stichprobenvarianz ergibt sich nach der Formel $s_s^2 = [(s_z^2 - s_a^2)/2]$ wobei s_z^2 die Varianz zwischen den Proben (Varianz des Effektes) aus der Varianzanalyse ist.

Die Verteilung der Proben erfolgt grundsätzlich ohne besondere Anmeldung seitens des Mitglieds durch Versand mit einem Paketdienst an die Mitglieder, die in den 3 vergangenen Jahren zumindest einmal an einer Laborvergleichsuntersuchung teilgenommen haben. Soll erstmals an einer Laborvergleichsuntersuchung teilgenommen werden, so wird eine Anmeldung beim Geschäftsführer des Verbandes empfohlen.

2.1.3 Probenbehandlung und Untersuchungsumfang

Zur zuverlässigen Bestimmung der Freien Schwefligen Säure sind die Proben nach Eintreffen im Labor mindestens 2 Tage bei 20 °C in der verschlossenen Flasche zu lagern. Im Einzelfall kann eine längere Zwischenlagerung im Labor gefordert werden. Eine eventuelle weitere Lagerung muss sachgerecht bei Raumtemperatur erfolgen.

Der Untersuchungsumfang einer Laborvergleichsuntersuchung wird, z.B. in Abhängigkeit von der Eignung des Untersuchungsgutes für die Ermittlung bestimmter Parameter wie des Kohlendruckes, für jede Laborvergleichsuntersuchung im Begleitschreiben bei der Probenübermittlung festgelegt.

2.2 Erstellung, Übermittlung und Behandlung der Ergebnisse

Bei der Untersuchung der Proben sollen die für die Qualitätsweinprüfung zugelassenen und im jeweiligen Labor in der täglichen Praxis der Qualitätsweinuntersuchung benutzten Verfahren angewendet werden. Dabei sind Regeln einer sorgfältigen Laborpraxis bei der Auswahl der Verfahren, z.B. die Regeln der Qualitätsweinprüfungsbehörde über den Einsatz von Referenzverfahren zu beachten, soweit nicht für eine bestimmte Laborvergleichsuntersuchung eine besondere Regelung erfolgt.

Für die Übermittlung der Untersuchungsergebnisse wird mit den Proben ein Formblatt zugestellt und soll genutzt werden, das aus dem Formular des Antrages auf Qualitätsweinprüfung in Rheinland-Pfalz entwickelt und insbesondere um die Möglichkeit zur Mitteilung weiterer Untersuchungsergebnisse erweitert wurde. Zu den Untersuchungsergebnissen ist jeweils das Untersuchungsverfahren anzugeben. Hierfür haben sich die Methodenkennziffern der Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz bewährt. Soweit diese bestehen sollen daher diese Kennziffern benutzt werden⁴. Grundsätzlich soll die Angabe von Analyseergebnissen so erfolgen, dass 3 gültige Ziffern übermittelt werden. Dies gilt auch dann, wenn es bei der allgemeinen Ergebnismitteilung nicht üblich ist, wie z.B. bei der Angabe des Gehaltes an Gesamtsäure. Zusätzliche Nachkommastellen und andere Angaben zur Verbesserung der Auswertung der Untersuchungsbefunde können angefordert werden und sollen beachtet werden.

⁴ Das Verzeichnis der von der Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz zugelassenen Untersuchungsmethoden findet sich als Datei im PDF-Format unter der Internetadresse „www.lwk-rlp.de“. Wählen Sie den Reiter „Fachinfos“ und weiter die Schlagworte Weinbau | Qualitätsweinprüfung | Analysenmethoden/Labors. Auf dieser Seite finden Sie den Link zu ‚Zugelassene Methoden (pdf 152 kb)‘. In der Broschüre sind die Kennziffern (LwK-Nummern) und die ihnen zugeordneten Methoden aufgeführt.

Die Ergebnisformblätter sind unter Angabe der Anschrift des Laboratoriums fristgerecht an die auf dem Formblatt angegebene Adresse einzusenden. Verspätet eingehende Befunde können von der Auswertung ausgeschlossen werden. Bei der Übermittlung per Telefax ist die Verwendung von Formblättern mit schattierten Feldern zu vermeiden, andernfalls sind die Originalbefunde auf dem Postweg nachzureichen.

Je Untersuchungsgut und Labor ist - auch bei Verfügbarkeit mehrerer Gebinde - nur ein Untersuchungsbefund einzusenden. Mehrfache Ergebnisreihen oder mehrere Ergebnisse, die für einen Parameter unter Anwendung unterschiedlicher Methoden erhalten wurden, werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Bei Einsenden mehrerer Befunde wird nur ein Befund, z.B. der für die niedrigste Gebindenummer ausgewertet.

3 Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen

Bei der Auswertung der Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen werden die analytisch und die durch Berechnung ermittelten Parameter derzeit nicht unterschiedlich behandelt, obwohl nach der Erfahrung für die Überprüfung der Angaben zu den berechneten Parametern Gesamtalkohol, Gesamtextrakt und Zuckerfreier Extrakt eine rechnerische Richtigkeitskontrolle anhand der Angaben zu den analytisch bestimmten Parametern genügen würde. Für alle Parameter erfolgt daher die nachfolgend beschriebene Auswertung.

Jede Analytik hat das Ziel, den wahren Gehalt an einem Stoff zu ermitteln. Erfahrungsgemäß wird aber bei wiederholter Durchführung einer Analyse, auch wenn dies mit großer Sorgfalt und fachlich korrekt geschieht, nicht immer derselbe Wert, sondern eine Schar mehr oder weniger unterschiedlicher Werte erhalten. Ein gewisses Maß an Streuung der Werte wird daher als unvermeidlich anerkannt. Folglich geht man davon aus, dass der wahre Gehalt des Stoffes im Zentrum der Werte zu finden und ein Untersuchungsergebnis umso besser ist, je näher es diesem wahren Gehalt kommt.

Auch bei einer Laborvergleichsuntersuchung wird für einen Parameter eine Schar von Werten erhalten, deren Güte bewertet werden soll. Hierzu sind ersichtlich zwei Beurteilungsgrößen erforderlich, ein „wahrer Wert“ und ein Maß für die als unvermeidbar akzeptierte Streuung.

3.1 Median – wahrer Wert

Als „wahren Wert“ könnte man einen, z.B. durch Einwaage einer Reinsubstanz bestimmten Gehalt verwenden. Diese Möglichkeit ist in der Weinanalytik in der Regel nicht zu verwirklichen, da der zu bestimmende Stoff in der Regel ein natürlicher Bestandteil von Wein ist. Denkbar wäre als „wahrer Wert“ auch ein Gehalt, der in einer unabhängigen, hochqualifizierten Untersuchung erhalten wurde, wie dies bei zertifiziertem Untersu-

chungsmaterial mit bekannten Inhaltsstoffgehalten und vorgegebenem Vertrauensbereich gegeben ist. Wie im Abschnitt 2.1 ausgeführt, wird für Laborvergleichsuntersuchungen in der Regel kein zertifiziertes Untersuchungsmaterial verwendet. Ein „wahrer Wert“ der einzelnen Parameter ist dann nicht bekannt, er muss erst ermittelt werden.

Als „**wahrer Wert**“ eines Parameters und als zentrale Bezugsgröße für die Bewertungen wird der **Median** aller eingesandten Einzelergebnisse verwendet. Der Median ist der mittlere Wert der nach der Größe geordneten Messergebnisse; bei einer geraden Anzahl von Werten ist er das arithmetische Mittel der beiden in der Mitte liegenden Werte.

Der Median wird dem Mittelwert vorgezogen, weil erfahrungsgemäß in einer Laborvergleichsuntersuchung einzelne Ergebnisse auftreten, die deutlich von den anderen Ergebnissen abweichen. Handelt es sich hierbei um einseitige Abweichungen, so wird in der Regel der Mittelwert deutlich verändert, während der Median kaum beeinflusst wird. Der Median charakterisiert ein Datenkollektiv auch dann sinnvoll, wenn eine mehrgipflige Verteilung, z.B. durch methodenbedingt systematisch unterschiedliche Ergebnisse, vorliegt. Bei einer Normalverteilung bzw. nach einer Elimination von einseitigen Ausreißern stimmen Median und Mittelwert nahezu überein. Daher ist der Median zur Schätzung des „wahren Wertes“ besser geeignet als der Mittelwert.

Soweit Ausreißer in einer Laborvergleichsuntersuchung auftreten, müssen und werden diese nicht vor der Basisauswertung ausgeschlossen. Dadurch wird einer willkürlichen Beeinflussung dieser zentralen Bewertungsgröße vorgebeugt. Es wird daher auf Ausreißer weder getestet, noch werden selbst deutlich abweichende Werte vor der ersten Berechnung der beschreibenden statistischen Kennzahlen und der Ermittlung der Bewertungsgröße „Z-Score“ (s. Abschnitt 3.4) eliminiert.

3.2 Standardabweichung

Das übliche Maß für die Streuung von Analysenergebnissen ist die Standardabweichung. Sie ist aufgrund des Berechnungsverfahrens stets so groß, dass bei einer Normalverteilung 68,3 % der Werte, auf denen die Berechnung beruht, im Bereich des Mittelwertes \pm einer Standardabweichung und etwa 95 % dieser Werte im Bereich der Mittelwertes \pm des doppelten Betrages dieser Standardabweichung liegen.

Die Standardabweichung, hier genauer die Standardabweichung zwischen den Laboratorien, ist ein sinnvolles Maß zur Beschreibung der gegebenen Qualität der Ergebnisse einer Laborvergleichsuntersuchung. Sie wird daher für jeden Parameter zunächst unter Einbeziehung aller Analysenergebnisse berechnet.

Bereits wenige erheblich abweichende Werte beeinflussen, unabhängig von einseitigem oder beidseitigem Auftreten, die Standardabweichung stark. Daher wird die allgemeine Qualität der Analytik eines Parameters unzutreffend beschrieben, wenn bei einem Para-

meter deutlich vom Median abweichende Ergebnisse einzelner Laboratorien auftreten. In diesem Fall ist eine zweite Berechnung der beschreibenden statistischen Kennzahlen fachlich, z.B. im Hinblick auf die Eignung der angewandten analytischen Verfahren oder die Bewertung des Gesamterfolges der Laborvergleichsuntersuchung sinnvoll. Sie wird bei Vorliegen extremer, d.h. um mehr als das Fünffache der Zielstandardabweichung (s. Abschnitt 3.3) vom Median abweichender Ergebnisse unter deren Ausschluss erstellt. Maßgeblich ist dabei vorrangig die experimentell ermittelte Zielstandardabweichung. Bei dieser Zweitberechnung ändert sich der Median in der Regel nicht bzw. nicht wesentlich.

Eine aus den Ergebnissen der beteiligten Laboratorien berechnete Standardabweichung ist von diesen abhängig und daher nicht zu einer unabhängigen Bewertung der Einzelergebnisse geeignet. Diese Bedenken treffen grundsätzlich auch zu, wenn das Streumaß für die Bewertung der Einzelergebnisse mit den robusten statistischen Verfahren ermittelt wird. Bei deren Anwendung wird der Einfluss stark abweichender Befunde zwar vermindert, diese werden aber nicht eliminiert. Zur objektiven Bewertung der Ergebnisse sollte möglichst ein Maßstab der Streuung verwendet werden, der unabhängig von der jeweiligen Laborvergleichsuntersuchung ermittelt wurde, die Zielstandardabweichung.

3.3 Zielstandardabweichung

Die eingangs des Abschnittes 2 zitierten Regeln für Laborvergleichsuntersuchungen lassen die Verwendung verschiedener geeigneter Zielstandardabweichungen zu.

3.3.1 Zielstandardabweichung aus der Vergleichsstandardabweichung

Experimentell ermittelte Zielstandardabweichungen beschreiben nach allgemeinen, praktischen Erfahrungen bei verbreiteten, gut trainierten Standardverfahren und Konzentrationen, wie sie in der Qualitätsweinanalyse zu bestimmen sind, in der Regel zutreffend die bei sorgfältiger Arbeitsweise einhaltbaren Streuungen. Sie sind daher in der Regel vorrangig als Maßstab der zulässigen Streuung geeignet.

Zur Bewertung von Laborvergleichsuntersuchungen an Wein kommen vor allem aus der VO(EWG) Nr. 2676/90 abgeleitete, experimentell ermittelte Zielstandardabweichungen in Betracht. Diese sind ihrerseits aus der Methodensammlung des Office International de la Vigne et du Vin (OIV) entnommen.

Für viele der zur Untersuchung von Wein angewandten Methoden enthält die genannte Verordnung experimentell ermittelte Angaben über die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse. Laboratorien, die Wein im geschäftlichen Verkehr und zu amtlichen Zwecken untersuchen, sind nach der gegebenen Rechtslage gehalten sicherzustellen, dass die statistischen Charakteristika Wiederholbarkeit und Vergleichbar-

keit⁵ dieser Methoden bei ihren Untersuchungen eingehalten werden. Dies gilt auch bei Abweichung von den in der Verordnung genannten Methoden.

Aus der in den Methodenbeschreibungen angegebenen, in Ringversuchen ermittelten Wiederholbarkeit r bzw. der Vergleichbarkeit R ergibt sich die Wiederholstandardabweichung s_r bzw. die Vergleichsstandardabweichung s_R , indem Wiederholbarkeit bzw. Vergleichbarkeit durch den Faktor 2,8 (resp. 2,83) dividiert werden.

3.3.2 Zielstandardabweichung nach Horwitz

Fehlen experimentelle, in Ringversuchen ermittelte Daten, so kann auf ein von Horwitz (Analytical Chemistry 54(1982), S. 67A-76A) auf der Basis zahlreicher Auswertungen methodenprüfender Ringversuche entwickeltes Verfahren zur Berechnung der zwischen Ergebnissen verschiedener Laboratorien zu erwartenden Streuung zurück gegriffen werden. Diese Berechnung erfolgt in Abhängigkeit von der Konzentration des Analyten nach der Formel :

$$\%s_H = 2^{(1 - 0,5 \log(M))}$$

mit $\%s_H$ = relative (prozentuale) Standardabweichung zwischen Laboratorien
und M = Median oder Gesamtmittelwert.

M wird in relativen Konzentrationseinheiten eingesetzt, z.B. entspricht 1 g/L einer relativen Konzentration von 0,001 kg/L).

Thompson und Lowthian (Analyst 120(1995), S. 271-272) haben gezeigt, dass die Präzision in Laborvergleichsuntersuchungen ebenfalls einer Funktion dieses Typs folgt.

Aus dieser relativen Standardabweichung wird der Wert der Zielstandardabweichung s_H berechnet nach:

$$s_H = (\%s_H/100) * M$$

3.3.3 Empfehlung der Arbeitsgruppe Wein und Spirituosen des ALS

Die Arbeitsgruppe „Wein und Spirituosen“ des Arbeitskreises lebensmittelchemischer Sachverständiger der Länder und des Bundes (ALS) hat empfohlen, für die Bewertung

⁵ Die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit, nach DIN ISO 5725 Wiederholgrenze und Vergleichsgrenze genannt, sind Parameter, mit denen sich die Präzision einer gegebenen Methode beschreiben lässt. Der Wert der Wiederholgrenze entspricht der maximalen absoluten Differenz zweier Analyseergebnisse, die man bei Anwendung der gegebenen Methode zur Untersuchung eines Probenmaterials unter gleichen Bedingungen (ein Mitarbeiter, gleiche Geräte, Labor oder Analysenzeitpunkt) bei vorgegebener statistischer Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Die Vergleichsgrenze entspricht der maximalen absoluten Differenz zweier Analyseergebnisse, die man bei Anwendung der identischen Methode zur Untersuchung von identischem Probenmaterial unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Mitarbeiter, Geräte, Laboratorien oder Aufarbeitungszeiten) bei vorgegebener statistischer Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Sofern bei den Analysenverfahren nichts anderes vermerkt wird, beträgt diese Wahrscheinlichkeit 95 %.

Die Einhaltung der Wiederholbarkeit kann innerhalb jedes einzelnen Labors geprüft und nachgewiesen werden. Für die Vergleichbarkeit kann dies bevorzugt durch die Teilnahme an einer gemeinschaftlichen Untersuchung einheitlichen Probenmaterials durch eine größere Zahl von Laboratorien, einer Laborvergleichsuntersuchung, belegt werden.

der Leistungen eines Labors in einer Laborvergleichsuntersuchung an Wein grundsätzlich Zielstandardabweichungen heranzuziehen, die aus den statistischen Kennzahlen der genannten EWG-Verordnung oder aus Ringversuchen des Bundesgesundheitsamtes stammen. Die berechnete Zielstandardabweichung nach Horwitz soll nur dann angewendet werden, wenn kein experimentell begründeter Wert zur Verfügung steht.

3.3.4 Auswahl der Zielstandardabweichung

Für die Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker werden auf der Basis der vorstehenden Überlegungen für die Bewertung der Laborleistung die Zielstandardabweichungen vorrangig aus der für die jeweilige Referenzmethode in der VO(EWG) Nr. 2676/90 genannten Vergleichbarkeit abgeleitet.

Soweit die genannte Verordnung keine geeigneten Daten enthält oder diese sich als ungeeignet erweisen, kommen andere akzeptierte experimentelle Daten, z.B. aus Ringversuchen des Bundesgesundheitsamtes, in Betracht, die durch Laboratorien ermittelt wurden, die in der Anwendung der Methoden, insbesondere auf Wein, erfahren sind.

Fehlen experimentelle Daten wird zur Bewertung der Laborleistung die nach Horwitz berechnete Zielstandardabweichung eingesetzt.

3.4 Die Bewertung der Laborergebnisse mittels Z-Score

Der Z-Score wird für jeden Parameter und jedes Untersuchungsergebnis eines Labors mit Hilfe der Zielstandardabweichung berechnet nach:

$$Z = (m - M) / s_z$$

mit Z = Wert des Z-Scores, m = Untersuchungsergebnis des Labors, M = Median aller Untersuchungsergebnisse und s_z = Zielstandardabweichung.

Der Z-Score gibt somit wieder, um welches Vielfache der Zielstandardabweichung sich der Laborwert von dem Median unterscheidet. Anhand des Z-Score werden die Analysergebnisse wie folgt beurteilt:

Bereich	Bewertung
0 - 2	Die Analytik entspricht den Anforderungen
2 - 3	Die Analytik sollte überprüft werden
> 3	Die Analytik entspricht nicht den Anforderungen

In den Tabellen des Berichtes über die Ergebnisse einer bestimmten Laborvergleichsuntersuchung (s. Abschnitt 4.1) werden, jeweils mit Angabe der Quelle, sowohl Z-Score aufgeführt, die mit der Zielstandardabweichung nach der Regel von Horwitz als auch Z-Score, die aufgrund einer experimentell ermittelten Zielstandardabweichung berechnet

wurden. Die Bewertung der Leistung der einzelnen Laboratorien in den für jedes Labor ausgestellten Teilnahmebestätigungen (s. Abschnitt 4.2) erfolgt mit der gemäß der Rangfolge nach Abschnitt 3.3.4 ausgewählten Zielstandardabweichung, sofern im Einzelfalle nichts anderes mitgeteilt wird.

3.5 Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung

Die Bewertung einzelner Analyseergebnisse über den Z-Score bedarf, um als Basis sachlich korrekter Schlussfolgerungen dienen zu können, grundsätzlich der fachlich-kritischen Betrachtung. Hierbei ist insbesondere das Gesamtergebnis je Parameter über alle Laboratorien zu beachten.

Zu deren objektiver Gestaltung können Regeln herangezogen werden, die zunächst zur Bewertung methodenprüfender Ringversuche entwickelt wurden. So haben K. W. Boyer, W. Horwitz und R. Albert (*Analytical Chemistry* 57, 454-459 (1985)) im Rahmen ihrer Arbeiten über die Ergebnisse methodenprüfender Ringversuche neben der oben dargestellten Regel zur Berechnung der Vergleichsstreuung festgestellt, dass bei nur sehr wenigen akzeptierten Ringversuchsergebnissen der doppelte Betrag der nach der Horwitz-Formel berechneten Vergleichsstandardabweichung überschritten wurde. Aufgrund dieser Beobachtung wird der Quotient aus gefundener Vergleichsstandardabweichung und der nach Horwitz berechneten Standardabweichung als HORRAT (Horwitz ratio)-Wert bezeichnet und zur Bewertung methodenprüfender Ringversuche herangezogen. Demzufolge wird das Ergebnis eines Ringversuchs als zufriedenstellend bewertet, wenn nach Ausschluss von nicht mehr als 2/9 (entsprechend 22,2 %) der Laboratorien (W. Horwitz, *Pure & Applied Chemistry*, 67, 331-343(1995)) ein HORRAT-Wert von 2 nicht überschritten wird. Thompson und Lowthian (*AOAC International* 80, 676-679(1997)) haben bei ihrer Überprüfung der Horwitz-Funktion festgestellt, dass in 95 % aller ausgewerteten Fälle ein HORRAT-Wert unter 1,5 zu erwarten ist. Auch Horwitz hat in einer jüngeren Publikation (W. Horwitz, P. Britton u. St. J. Chirtel, *AOAC International* 81, 1257-1265(1998)) die Anwendung des HORRAT-Wertes von 1,5 für die Bewertung der Ergebnisse methodenprüfender Ringversuche empfohlen. Bei der Bewertung von Laborvergleichsuntersuchungen tritt an die Stelle der Vergleichsstandardabweichung die Standardabweichung zwischen den Ergebnissen der Laboratorien.

Neben der Betrachtung der Streuung zwischen den Ergebnissen der Laboratorien ist auch zu beachten, ob der zentrale Bezugswert, der Median, als Basis der Differenzbildung zu den Ergebnissen der einzelnen Laboratorien genügend zuverlässig ist, da die Unsicherheit dieses Bezugswertes keinen wesentlichen Einfluss auf den Z-Score haben soll. Als Anhaltspunkt hierfür kann bei der in der Regel gegebenen praktischen Übereinstimmung von Median und Mittelwert der Quotient (Q) aus dem Standardfehler des Mittelwertes (s_M) und der Zielstandardabweichung (s_Z) herangezogen werden. Es werden der Standardfehler des Mittelwertes und die Standardabweichung zwischen den Laborergebnissen (s_L)

herangezogen, die nach Ausschluss extrem abweichender Laborbefunde erhalten werden. Die Berechnung erfolgt somit nach der Formel:

$$Q = s_M/s_Z \quad \text{mit} \quad s_M = s_L/\sqrt{n}.$$

Dieser Quotient soll in der Regel einen Wert von 0,3 nicht überschreiten.

Liegen aus dem Kreis der an einer Laborvergleichsuntersuchung teilnehmenden Mitgliedslaboratorien zu wenige, z.B. unter 10 Untersuchungsergebnisse vor, so wird dieses Kriterium häufig nicht erfüllt. Es könnten daher keine gültigen Bewertungen möglich sein. Wurde in einer derartigen Situation dasselbe Untersuchungsmaterial zu etwa derselben Zeit von einem weiteren Kreis an Laboratorien untersucht, so werden die Ergebnisse der Mitgliedslaboratorien möglichst mit denen der anderen Laboratorien zusammengefasst und dann bewertet, da so in der Regel eine gültige Bewertung der Laborleistung durch den Z-Score erreicht werden kann.

Unter Beachtung aller aufgeführten Kriterien wird daher geschlossen, dass die Bewertung der erzielten Laborleistung durch die Z-Scores aussagekräftig ist, wenn die in der Laborvergleichsuntersuchung gefundene Standardabweichung der Laborergebnisse nach Ausschluss von maximal 22,2 % aller Laborergebnisse die Zielstandardabweichung nicht um mehr als das 1,5-fache, im Einzelfalle das 2-fache übersteigt und der Standardfehler des ebenso ermittelten Mittelwertes nicht größer als das 0,3-fache der Zielstandardabweichung ist. In diesem Falle zeigen die Untersuchungsergebnisse eine im allgemeinen gute Beherrschung und Eignung der eingesetzten Analyseverfahren an. Andernfalls sind weitere fachliche Prüfungen geboten.

Darüber hinaus zeigt die Erfahrung, dass die Horwitz-Funktion bzw. die Vergleichsstandardabweichung im Bereich der Bestimmungsgrenze von Methoden Maßstäbe setzt, die in der Regel nicht erfüllt werden können. Bei einer Laborvergleichsuntersuchung sollen daher nach Möglichkeit Konzentrationen der zu bestimmenden Parameter vorliegen, zu deren Ermittlung die in den Laboratorien der Mitglieder üblichen Methoden geeignet sind.

4 Berichterstattung über die Laborvergleichsuntersuchungen

Über jede Laborvergleichsuntersuchung wird ein zusammenfassender Bericht erstellt, der bei dem Geschäftsführer gegen Kostenerstattung angefordert oder auf der Internetpräsenz des Verbandes (www.weinanalytiker.de) eingesehen bzw. von dort heruntergeladen werden kann. Die teilnehmenden Laboratorien erhalten eine Teilnahmebestätigung, aus der die Bewertung ihrer Untersuchungsergebnisse ersichtlich ist.

4.1 Aufbau und Inhalt des Berichtes

In dem zusammenfassenden Bericht über eine bestimmte Laborvergleichsuntersuchung werden Angaben über das im speziellen Fall eingesetzte Untersuchungsmaterial und die

geforderten Untersuchungsergebnisse gemacht. Weiterhin enthält der Bericht eine zusammenfassende Darstellung zum Ablauf der Laborvergleichsuntersuchung, Beschaffenheit des eingesetzten Untersuchungsgutes einschließlich des Ergebnisses der Homogenitätsprüfung, Anzahl, Qualität und Behandlung der eingesandten Daten

Für jeden ausgewerteten Parameter werden gleich aufgebaute Tabellen verwendet. Es wird jeweils eine Tabelle der Daten und eine Ergebnistabelle erstellt. Die Datentabelle enthält alle Angaben, welche die einzelnen Laboratorien betreffen. Diese sind anonymisiert unter einer für die einzelne Laborvergleichsuntersuchung vergebenen Auswertenummer aufgeführt. In der Ergebnistabelle werden die beschreibenden statistischen Werte angegeben, die aus allen Laborwerten bzw. den nach Ausschluss stark abweichender Ergebnisse verbleibenden Laborwerten berechnet wurden.

4.1.1 Aufbau der Datentabellen

Spalte 1:	Auswerte-Nummer des Laboratoriums
Spalte 2:	Kennziffer bzw. Kurzbezeichnung der angewandten Analysenmethode
Spalte 3:	Von dem Labor mitgeteilter Ergebniswert
Spalte 4:	Abweichung des Ergebniswertes vom Median
Spalte 5:	Z-Score des Laboratoriums nach Horwitz (falls berechenbar)
Spalte 6:	Z-Score des Laboratoriums nach experimentellen Daten (falls verfügbar)
Spalte 7:	Hinweise, insbesondere Markierung abweichender Daten mittels „(*)“

Allgemeiner Hinweis: Bei dem Parameter „Vergärbare Zucker“ wird grundsätzlich der in der Zeile „nach Inversion“ des amtlichen Formulars angegebene Wert ausgewertet, auch wenn keine Saccharose enthalten ist.

4.1.2 Aufbau der Ergebnistabellen

Titelzeile:	Ergebnisse für den bestimmte Analysenparameter	alle Daten	ber. Daten
Zeile 1	Anzahl der Laboratorien, die diesen Parameter bearbeitet haben		
Zeile 2:	Minimum: kleinster mitgeteilter Ergebniswert		
Zeile 3:	Mittelwert aus allen gültigen Ergebniswerten		
Zeile 4:	Median aller gültigen Ergebniswerte		
Zeile 5:	Maximum: größter mitgeteilter Ergebniswert		
Zeile 6:	Standardabweichung aus allen gültigen Ergebniswerten (s_L)		
Zeile 7:	Zielstandardabweichung: berechnet nach Horwitz		
Zeile 8:	Zielstandardabweichung: experimentelle Vergleichsstandardabweichung		
Zeile 9	Horrat: Quotient aus den Standardabweichungen nach Zeile 6 und Zeile 7		
Zeile 10	Quotient (s_L/s_R): Quotient aus den Standardabweichungen nach Zeile 6 und Zeile 8		

4.1.3 Graphische Aufbereitung der Ergebnisse

Neben der tabellarischen Aufbereitung der Einzelergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung werden für jeden analytisch bestimmten Parameter zur Veranschaulichung und

zum optischen Vergleich sowohl die Abweichungen vom Median als auch die Z-Scores graphisch dargestellt. Beide Graphiken geben einen Eindruck über die Verteilung der Analysendaten. Die Darstellungsmaßstäbe werden so gewählt, dass die Graphiken möglichst übersichtlich sind. Sie sind für die Darstellung der Abweichungen und der Z-Scores für alle Parameter im Prinzip gleich aufgebaut.

In der ersten Graphik werden die Abweichungen der Laborergebnisse vom Median in der Reihenfolge der Auswertenummern dargestellt. Der „0-Wert“ entspricht exakt dem Median. Die Skala wird so gewählt, dass die Abweichungsbeträge in der Regel vollständig dargestellt sind. Die Säulendarstellungen können so unmittelbar mit den gewohnten analytischen Maßstäben verglichen werden. Es wird dabei in Kauf genommen, dass bei erheblichen Abweichungen einzelner Laboratorien die geringen Abweichungen vom Median nicht bestmöglich dargestellt werden. Diese Graphik führt in der Regel alle an der Laborvergleichsuntersuchung beteiligten Laboratorien auf und gibt somit zugleich auch einen Eindruck über die Häufigkeit der Bestimmung des jeweiligen Parameters.

Bei der zweiten Graphik werden die aufsteigend sortierten Z-Score-Werte der Labors dargestellt. Hierbei werden nur die Z-Scores der Ergebnisse liefernden Laboratorien aufgeführt. Der Wert „-1“ bedeutet, dass das Labor ein Ergebnis gemeldet hat, welches genau um die Zielstandardabweichung niedriger als der Median ist. Die bei absoluten Z-Werten von 2 eingetragenen grünen Linien kennzeichnen das Verlassen des Normalbereiches und die bei absoluten Z-Werten von 3 eingetragenen roten Linien das Verlassen des Bereiches der als richtig bzw. noch richtig zu bewertenden Ergebnisse. Die Skala zur Darstellung des Z-Score wird einheitlich für alle Graphiken auf den Bereich von -5 bis +5 festgelegt, so dass größere Z-Scores, die in der Regel nur bei einzelnen, besonders stark abweichenden Ergebnissen erhalten werden, nicht vollständig dargestellt werden.

Soweit besondere Auswertungen, z.B. im Hinblick auf eine Abhängigkeit der Untersuchungsergebnisse vom Untersuchungszeitpunkt oder von der Untersuchungsmethode durchgeführt werden, können sie in zusätzlichen, besonders erläuterten Graphiken dargestellt werden.

4.1.4 Anmerkungen zum Gesamtergebnis und zu einzelnen Parametern

Neben der Darstellung der Einzeldaten enthält der Bericht einen Abschnitt, in dem das Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung und im Bedarfsfall das Ergebnis für einzelne Parameter zusammenfassend bewertet wird. Hierbei wird anhand einer Tabelle der deskriptiven statistischen Daten für alle analytisch bestimmten Parameter die Erfüllung der in Abschnitt 3.5 behandelten Kriterien insbesondere mit Bezug auf generelle Erfahrungen aus Laborvergleichsuntersuchungen diskutiert. Sind die Kriterien einer gültigen Aussage der Z-Scores bei einzelnen Parametern nicht erfüllt, so wird auf die möglicherweise eingeschränkte Verwertbarkeit der Ergebnisse dieser Laborvergleichsuntersuchung bei solchen Parametern für die Bewertung der Leistung der Laboratorien hingewiesen.

Mögliche Ursachen für nicht befriedigende Gesamtergebnisse werden insbesondere im Hinblick auf eine Verbesserung von Auswahl und Herstellung des Untersuchungsgutes oder eine Fortschreibung der anzuwendenden Zielstandardabweichungen mit dem Ziel einer gerechten Bewertung der Laborleistung diskutiert.

4.2 Aufbau und Inhalt der Teilnahmebestätigungen

Die einzelnen Teilnehmer an einer Laborvergleichsuntersuchung erhalten eine Teilnahmebestätigung, aus der sich insbesondere ergibt, welche Parameter mit Erfolg bestimmt wurden. Die Teilnahmebestätigung besteht aus zwei Teilen.

Jedes teilnehmende Labor erhält in der Form eines adressierten Schreibens mit dem Kopf des Verbandes der Deutschen Weinanalytiker e.V. unter Nennung seiner Auswertenummer eine Bestätigung über die Teilnahme an der jeweiligen, im Schreiben eindeutig bezeichneten Laborvergleichsuntersuchung mit einer Aufzählung der Parameter, deren Bestimmung erfolgreich durchgeführt wurde (Muster siehe Anlage, Blatt 1). Diese Bestätigung einer erfolgreichen Teilnahme setzt für die genannten Parameter voraus, dass der Betrag des Z-Score den absoluten Wert 3 nicht überschritt. Parameter, bei denen der Betrag des Z-Score zwischen 2 und 3 lag, werden durch einen Stern (*) markiert. Bei diesen Parametern wird eine laboreigene Überprüfung der Analytik empfohlen. Weiterhin wird auf den beim Verband vorliegenden und von ihm erhältlichen Gesamtbericht nach Abschnitt 4.1 hingewiesen.

Zusätzlich erhält das teilnehmende Labor auf einem weiteren ebenfalls mit dem Kopf des Verbandes versehenen Bogen unter Nennung seiner Auswertenummer eine Ergebnisübersicht für jeden Parameter, zu dem ein Ergebnis vorgelegt wurde (Muster siehe Anlage, Blatt 2). Diese Übersicht besteht aus einer graphischen Darstellung der bei den einzelnen Parametern erzielten Z-Scores in der Reihenfolge des Untersuchungsbefundes einschließlich der Bewertungsgrenzen. Weiterhin werden auf der Basis des vom Laboratorium eingesandten Untersuchungsbefundes in einer Tabelle zu jedem Parameter das mitgeteilte Bestimmungsverfahren, der Ergebniswert, der Median aller Untersuchungsergebnisse, die Abweichung des Ergebniswertes von diesem, die zur Bewertung gemäß Abschnitt 3.3.4 herangezogene Zielstandardabweichung, der Z-Score und der Quotient aus der gegebenenfalls bereinigten Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der maßgeblichen Zielstandardabweichung aufgeführt.



Musterfirma
Musterperson
Musterstraße 1-2

12345 Musterort

Das vorstehend bezeichnete Laboratorium hat unter der Auswerte-Nummer NN mit Erfolg an der

Laborvergleichsuntersuchung 2003

durch Bestimmung der folgenden Parameter teilgenommen:

Relative Dichte 20 °C/20 °C, Gesamtalkohol, Vorhandener Alkohol, Gesamtextrakt, Zuckerfreier Extrakt, Vergärbare Zucker, Gesamtsäure, Freie Schweflige Säure(*), Gesamte Schweflige Säure(*), Glucose, Fructose, Glycerin, Weinsäure, Gesamte Äpfelsäure, Flüchtige Säure, Citronensäure

Erläuterung:

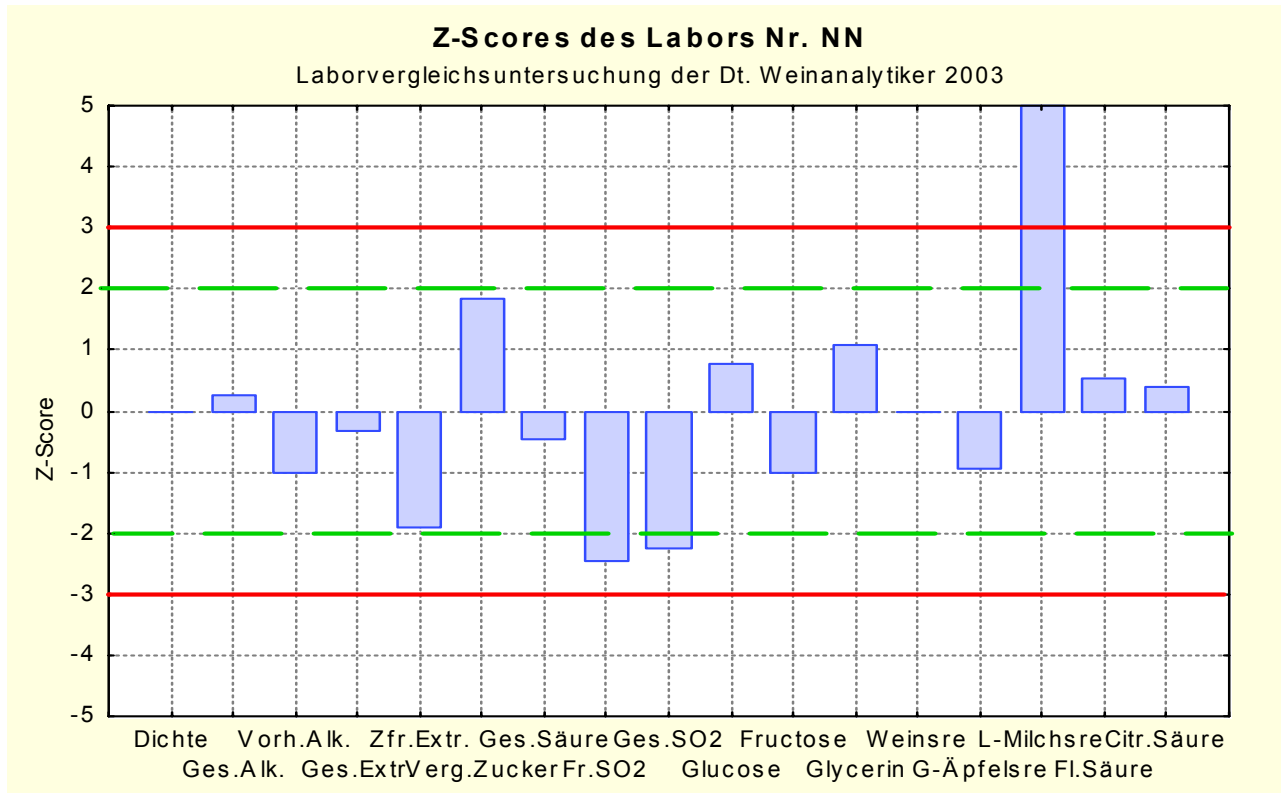
Die Bestätigung einer erfolgreichen Teilnahme setzt für die genannten Parameter voraus, dass der Betrag des Z-Score den Wert 3 nicht überschritt. Parameter, bei denen der Betrag des Z-Score zwischen 2 und 3 lag, sind durch einen Stern (*) markiert. Bei diesen wird eine Überprüfung der Analytik empfohlen.

Weitere Informationen zur Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung können dem beim Verband vorliegenden Gesamtbericht entnommen werden.



Laborvergleichsuntersuchung 2003 - Erweiterte Qualitätsweinanalyse

Ergebnisübersicht für das Labor mit der Auswerte-Nr. NN



Parameter [Dimension]	1 Verfahr.	2 Mess- wert	3 Median	4 Abweichg.	5 Zielstand.- Abweichg.	6 Z- Score	7 LabStd/ ZielStd
Relative Dichte 20 °C/20 °C [-]	k.A.	0,99640	0,996400	0,000000	0,000132	0,0	1,0
Gesamtalkohol [%vol]	k.A.	12,50	12,465	0,035	0,135	0,3	0,9
Vorhandener Alkohol [%vol]	k.A.	11,90	11,970	-0,070	0,068	-1,0	1,5
Gesamtextrakt [g/L]	k.A.	31,3	31,50	-0,20	0,59	-0,3	0,7
Zuckerfreier Extrakt [g/L]	k.A.	21,3	23,30	-2,00	1,05	-1,9	0,6
Vergärbare Zucker [g/L]	k.A.	9,0	8,50	0,50	0,27	1,8	1,5
Gesamtsäure [g/L]	k.A.	7,0	7,00	-0,05	0,107	-0,5	1,5
Freie Schweflige Säure [mg/L]	k.A.	15	20,0	-5,0	2,04	-2,5	1,8
Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	k.A.	89	101,0	-12,0	5,36	-2,2	1,4
Glucose [g/L]	enzymat.	3,4	3,30	0,10	0,132	0,8	1,6
Fructose [g/L]	enzymat.	4,7	4,88	-0,17	0,175	-1,0	1,7
Glycerin [g/L]	enzymat.	6,8	6,50	0,30	0,277	1,1	1,3
Weinsäure [g/L]	HPLC	0,9	0,90	0,00	0,052	0,0	2,1
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	enzymat.	3,07	3,170	-0,100	0,107	-0,9	2,2
L-Milchsäure [g/L]	enzymat.L	1,60	1,074	0,526	0,065	8,0	1,0
Flüchtige Säure [g/L]	Halbmikro	0,81	0,785	0,025	0,046	0,5	2,1
Citronensäure [mg/L]	enzymat.	575	561,0	14,0	34,62	0,4	1,9

Ist der Quotient "LabStd/ZielStd" größer als 2 bedarf der Z-Score einer kritischen Betrachtung im Einzelfall anhand der Ausführungen im Gesamtbericht.