

Ermittlung der Bezugswerte für die Charge 1050807 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 und 2007 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.

Da die Veränderungen der Beschaffenheit im ersten Jahr nach der Herstellung besonders ausgeprägt sind, wurde bereits im Sommer 2008 eine weitere Charge der Standardlösung hergestellt, obwohl die im Jahr 2007 hergestellte vierte Charge mit der Chargennummer 1040706 erst seit dem Frühjahr 2008 vertrieben wird. Diese fünfte Charge der Standardlösung erhielt die Chargennummer 1050807. Ihre Bezugswerte sollten wiederum auf der Basis der Ergebnisse von Laborvergleichsuntersuchungen festgelegt werden.

Herstellung der Standardlösung

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Standardlösung dienten etwa 4.000 L eines einheitlichen Weißweines aus dem Jahrgang 2007 und dem Anbaugebiet Nahe. Zur Süßung wurden 300 L rektifiziertes Traubenmostkonzentrat und zur Einstellung des gewünschten Alkoholgehaltes 50 L Alkohol hinzu gegeben. Darüber hinaus wurden weitere Zusätzen dotiert, so dass ein Gesamtvolumen von etwa 4.390 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.

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. Um dieses Ziel trotz der notwendigen Säurezusätze zu erreichen, wurde eine Teilentsäuerung mit Calciumcarbonat und Kaliumcarbonat durchgeführt. Auf der Basis der Voranalysen erfolgten unter Berücksichtigung der Volumenvermehrung durch rektifiziertes Traubenmostkonzentrat, 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 RTK)	60,0 g/L
Alkohol	7,0 g/L
Glycerin	0,87 g/L
Methanol	0,200 g/L
Ethylenglykol	0,050 g/L
Diethylenglykol	0,050 g/L
cyclische Diglycerine	1,74 mg/L
3-Methoxypropandiol	0,46 mg/L
Weinsäure	0,580 g/L
D,L-Äpfelsäure	1,220 g/L
D,L-Milchsäure	1,48 g/L
L-Milchsäure	1,01 g/L
Citronensäure	0,888 g/L
Essigsäure	0,594 g/L
Natrium	0,045 g/L
Kalium	0,370 g/L
Calcium	0,040 g/L
Phosphat	0,434 g/L
Chlorid	0,087 g/L
Sulfat	0,282 g/L
Sorbinsäure	0,200 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 einen Alkoholgehalt von rund 13 %vol aufwies, diente der zugesetzte Alkohol ausschließlich dem Ausgleich der Verminderung durch das zugesetzte rektifizierte Traubenmostkonzentrat und die übrigen Zusätze. Abgesehen von der Erhöhung des Gesamtsäuregehaltes des Ausgangsweines durch die zugesetzten Säuren führten die eingesetzten Präparate Kaliumcarbonat, Kaliumchlorid und Kaliumsorbat auch zur Erhöhung des Kaliumgehaltes um etwa 370 mg/L sowie des Calciumgehaltes um etwa 40 mg/L durch die Entsäuerung mit Calciumcarbonat. Der Zusatz von Glycerin erfolgte lediglich um die darin aufgrund von Voranalysen zu ca. 2 mg/g angenommenen cyclischen Diglycerine in die Standardlösung einzubringen. Zwei Drittel der zugesetzten Menge be-

wirkten lediglich einen Ausgleich der Minderung des Glyceringehaltes im Ausgangswein durch die Volumenvermehrung. 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 Juli 2008 in 250-ml-Bordeauxflaschen gefüllt, etikettiert, zu je 24 Flaschen pro Karton verpackt und kommt in dieser Packungsgröße in den Versand.

Prüfung der Homogenität

Zur Prüfung der Homogenität wurde während des Abfüllvorganges jede 15. Flasche entnommen und fortlaufend nummeriert. Insgesamt wurden so 1156 fortlaufend nummerierte Proben gezogen, von denen 48 Proben für die Homogenitätsprüfung ausgelost wurden. Die Untersuchungen zur Homogenitätsprüfung wurden am 26.02. und 07.04.2009 durchgeführt. Die detaillierten Mess- und Auswertungsergebnisse können dem Bericht über die Laborvergleichsuntersuchung 2009 des Verbandes der Deutschen Weinanalytiker entnommen werden. Die Auswertung der Daten bestätigte die Homogenität der abgefüllten Partie.

Durchführung der Untersuchungen

Das vorstehend beschriebene Standardmaterial war, insbesondere infolge der Zusätze, geeignet zur Feststellung von Bezugswerten für 37 analytisch ermittelte und 2 berechnete Parameter.

Um die Grundlage für deren Feststellung zu erhalten, wurde das Material im Sommer des Jahres 2009 in zwei nach den Regeln des 'International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories' gestalteten Laborvergleichsuntersuchungen eingesetzt. Dies schloss die freie Wahl der Untersuchungsmethoden durch die Laboratorien ein.

Eine der Laborvergleichsuntersuchungen wurde vom Verband Deutsche Weinanalytiker mit seinen Mitgliedern zwischen dem 10. August und dem 25. September 2009 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 bestimmbaren Parameter angeboten. An der Laborvergleichsuntersuchung beteiligten sich unter Ausschöpfung ihrer Untersuchungsmöglichkeiten 72 Laboratorien.

Eine weitere, ihrerseits in zwei Teilen durchgeführte Laborvergleichsuntersuchung veranstaltete die LVU Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen GbR, Ute und Ralf Lippold, Herbolzheim (nachstehend kurz: LVU Herbolzheim). Der erste Teil dieser Laborvergleichsuntersuchung wurde zwischen dem 22. Juni und dem 16. September 2009 durchgeführt und umfasste die jährlich von diesem Veranstalter zur Bestimmung angebotenen Parameter. Es beteiligten sich 53 Laboratorien. Im zweiten Teil der Laborvergleichsuntersuchung, die zwischen dem 22. Juni und dem 13. September 2009 durchge-

führt wurde, waren die restlichen an der Standardlösung sinnvoll zu bestimmenden Parameter ausgeschrieben. An deren Ermittlung beteiligten sich 33 Laboratorien.

Für jede der beiden Laborvergleichsuntersuchungen wurde ein Auswertebereich erstellt, in dem die von den beteiligten Laboratorien mitgeteilten Untersuchungsverfahren und Einzelergebnisse dokumentiert sind. Auf deren Wiedergabe wird daher in diesem Bericht verzichtet. Alle Berichte liegen beim Verband der Deutschen Weinanalytiker vor. Die 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 Überschneidungen auf, so dass für 18 Parameter zwei Untersuchungsserien durch getrennte Gruppen von Laboratorien erhalten und zunächst getrennt ausgewertet wurden. Die Ergebnisse aus Laboratorien beider Gruppen wurden jedoch zusammengefasst, wenn die Anzahl der Ergebnisse aus einer der Gruppen für eine eigenständige Auswertung zu gering war. Dies trifft für die Parameter Gesamte und L-Äpfelsäure, Gesamte und L-Milchsäure, Cyclische Diglycerine, 3-Methoxypropandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Shikimisäure, Sorbinsäure, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Phosphat, Chlorid und Sulfat zu. Für die Parameter Gesamte und L-Äpfelsäure, Gesamte und L-Milchsäure enthält der Bericht über die Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker eine gemeinsame Auswertung mit den Ergebnissen aus der Laborvergleichsuntersuchung der LVU Herbolzheim. Für die weiteren genannten Parameter enthält der Bericht über den zweiten Teil der Laborvergleichsuntersuchung der LVU Herbolzheim auch die Ergebnisse, die von Mitgliedern der Deutschen Weinanalytiker beigetragen wurden. Zu weiteren 8 Parametern lagen jeweils nur Ergebnisse einer der Laborgruppen vor.

Ergebnisse

Für die Ableitung der Bezugswerte der Standardlösung sind die in den Laborvergleichsuntersuchungen erhaltenen Mittelwerte von Interesse. Diese gibt Tabelle 2 für die zwei Laborvergleichsuntersuchungen für jeden zur Bestimmung eines Bezugswertes vorgesehenen Parameter wieder. Sie wurden unter Ausschluss von Ergebnissen erhalten, die offensichtlich in fehlerhafter Maßeinheit angegeben waren oder um mehr als 50 % vom Median abwichen.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass die von den verschiedenen Laboratoriumsgruppen erhaltenen Mittelwerte in der Regel eine gute Übereinstimmung aufweisen. Dahingegen sind die Standardabweichungen der Ergebnisse in einigen Fällen groß und zwischen den Gruppen deutlich unterschiedlich. Die Rohergebnisse bedürfen daher für die Ermittlung zuverlässiger Bezugswerte einer kritischen Bearbeitung.

Tabelle 2: Rohergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen

Lfd. Nr.	Parameter	Dimension	LVU Herbolzheim		Dt. Weinanalytiker	
			Mittelwert	Stdabw.	Mittelwert	Stdabw.
1	relative Dichte		1,01619	0,000616	1,01538	0,000170
2	Vorhandener Alkohol	g/L	103,25	1,469	102,60	1,076
3	Vergärbare Zucker	g/L	58,95	2,86	59,28	1,55
4	Glucose	g/L	29,54	0,938	29,59	0,515
5	Fructose	g/L	29,52	1,12	29,59	0,440
6	Glycerin	g/L	6,28	0,288	6,31	0,146
7	Methanol	mg/L	204,8	41,0	-	-
8	cyclische Diglycerine	mg/L	1,43	0,370	-	-
9	3-Methoxypropandiol	mg/L	0,46	0,084	-	-
10	Ethylenglykol	mg/L	56,5	14,1	-	-
11	Diethylenglykol	mg/L	55,4	13,4	-	-
12	pH-Wert		-	-	2,935	0,174
13	Gesamtsäure	g/L	10,78	0,223	10,57	0,161
14	Weinsäure	g/L	2,55	0,197	2,56	0,400
15	Äpfelsäure, gesamt	g/L	2,90	0,190	3,02	0,334
16	L-Äpfelsäure	g/L	2,37	0,389	2,56	0,233
17	D-Äpfelsäure	g/L	0,507	0,044	-	-
18	Milchsäure, gesamt	g/L	2,13	0,194	2,16	0,368
19	L-Milchsäure	g/L	1,46	0,093	1,33	0,414
20	D-Milchsäure	g/L	0,733	0,093	-	-
21	Citronensäure	g/L	0,833	71,5	0,818	79,3
22	Flüchtige Säure	g/L	0,903	0,203	1,01	0,147
23	Shikimisäure	mg/L	37,5	1,88	-	-
24	Fumarsäure	mg/L	22,6	2,63	-	-
25	Freie Schweflige Säure	mg/L	58,6	6,87	57,2	4,38
26	Gesamte Schweflige Säure	mg/L	152,7	10,7	152,7	10,25
27	Sorbinsäure	mg/L	170,1	10,1	-	-
28	Benzoesäure	mg/L	95,0	5,46	-	-
29	Salizylsäure	mg/L	46,0	7,90	-	-
30	Asche	g/L	2,57	0,147	-	-
31	Natrium	mg/L	58,9	4,46	-	-
32	Kalium	mg/L	896,3	58,3	-	-
33	Calcium	mg/L	106,7	10,8	-	-
34	Magnesium	mg/L	64,1	11,7	-	-
35	Phosphat als PO4-	mg/L	728,8	67,5	-	-
36	Chlorid	mg/L	92,7	3,07	-	-
37	Sulfat als Kaliumsulfat	mg/L	888,8	60,4	-	-
38	Gesamtalkohol	g/L	130,3	4,96	130,4	1,34
39	Gesamtextrakt	g/L	83,68	1,22	83,79	0,549

Ableitung der Bezugswerte

Generelle Verfahrensweise

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

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-Scores für die zusammengefassten Daten neu berechnet. Dabei wurden offensichtlich in fehlerhaften Maßeinheiten mitgeteilte Laborergebnisse korrigiert und die Ausschlussgrenze mit einem Absolutbetrag des z-Score von 4 etwas enger gewählt, als bei den Laborvergleichsuntersuchungen, bei denen als Ausschlussgrenze ein z-Score vom Absolutbetrag 5 angewendet wurde. Infolgedessen können Unterschiede zwischen den Angaben in den Auswertebereichen und in diesem Bericht bestehen. 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. Wenn 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 werden Standardabweichungen zwischen den Laborergebnissen erreicht, die in der Regel mit den für die Referenzmethoden vorgegebenen Vergleichsstandardabweichungen hinreichend übereinstimmen. Weiterhin wurde die für die Auswertung von methodenprüfenden Ringversuchen bewährte Regel berücksichtigt, dass nicht mehr als 2 von 9, d.h. nicht mehr als 22,2 %, der Laborergebnisse ausgeschlossen werden sollten. Aus diesem Grunde wurde bei den Parametern Citronensäure, Flüchtige Säure und Phosphat das Ausschlusskriterium auf der Basis der nach Horwitz berechneten Vergleichsstandardabweichung und nicht aufgrund der ebenfalls verfügbaren experimentell ermittelten Vergleichsstandardabweichung ermittelt. Die nach Horwitz berechnete Vergleichsstandardabweichung wurde ferner in den Fällen verwendet, in denen keine aus anerkannten Ringversuchen stammende experimentelle Vergleichsstandardabweichung zur Verfügung steht.

Tabelle 3: t-Tests nach Laborgruppen

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

Variable	Mittelwert DWA	Mittelwert LVU	t-Wert	FG	p	t getr. Varianz	FG	p 2-seitig	Gült. N DWA	Gült. N LVU	Stdabw. DWAL	Stdabw. LVU	F-Quot. Varianz	p Varianz
Dichte, $z_E < 4 $	1,015394	1,015357	1,3071	114	0,1938	1,3467	105,6	0,1810	70	46	0,000155	0,000134	1,3337	0,3046
vorh. Alkohol, $z_E < 4 $ alle Verf.	102,585	103,089	-2,3313	115	0,0215	-2,2642	88,7	0,0260	70	47	1,074	1,246	1,3450	0,2614
vorh. Alkohol, $z_E < 4 $ ohne dens./ref. (LwK 2.5)	102,997	102,994	0,0118	89	0,9906	0,0118	82,9	0,9906	46	45	0,918	1,186	1,6681	0,0909
Verg. Zucker, $z_E < 4 $	59,355	59,007	1,1093	102	0,2699	1,0106	52,2	0,3169	70	34	1,352	1,775	1,7231	0,0584
Glucose, $z_E < 4 $	29,593	29,547	0,2404	67	0,8108	0,2581	61,3	0,7972	30	39	0,515	0,938	3,3211	0,0012
Fructose, $z_E < 4 $	29,592	29,516	0,3464	65	0,7302	0,3827	50,8	0,7035	29	38	0,440	1,116	6,4200	<0,0001
Glycerin, $z_E < 4 $	6,319	6,281	0,5831	46	0,5626	0,5831	34,4	0,5636	24	24	0,148	0,288	3,7644	0,0024
Gesamtsäure, $z_E < 4 $	10,575	10,732	-5,0662	109	<0,0001	-4,9441	80,1	<0,0001	69	42	0,153	0,169	1,2206	0,4605
Weinsäure, $z_H < 4 $	2,592	2,568	0,5179	57	0,6066	0,5132	53,0	0,6099	28	31	0,199	0,167	1,4190	0,3515
Äpfelsäure (ges.), $z_E < 4 $	3,097	2,954	2,9600	35	0,0055	2,8168	21,5	0,0102	13	24	0,155	0,132	1,3861	0,4829
Äpfelsäure (ges.), $z_E < 4 $ nur HPLC	3,100	2,957	2,2487	21	0,0354	2,2621	21,0	0,0344	12	11	0,162	0,142	1,3001	0,6867
Äpfelsäure (ges.), $z_E < 4 $ nur HPLC; DWA korrigiert	3,050	2,957	1,7120	20	0,1024	1,7120	19,0	0,1032	11	11	0,112	0,142	1,6103	0,4645
L-Äpfelsäure, $z_E < 4 $	2,492	2,438	1,2477	37	0,2200	1,2210	25,4	0,2333	14	25	0,134	0,125	1,1613	0,7237
Milchsäure(ges.), $z_H < 4 $	2,123	2,133	-0,2056	43	0,8381	-0,1815	19,3	0,8579	14	31	0,186	0,134	1,9392	0,1321
L- Milchsäure, $z_H < 4 $	1,398	1,461	-1,4857	37	0,1458	-1,1357	11,0	0,2802	10	29	0,166	0,093	3,1732	0,0182
Citronensäure; $z_H < 4 $	0,823	0,845	-1,2727	48	0,2092	-1,1905	29,0	0,2435	18	32	0,0665	0,0525	1,6071	0,2452
Flüchtige Säure, $z_H < 4 $	0,978	0,937	1,5423	32	0,1328	1,3057	13,7	0,2131	23	11	0,059	0,096	2,6432	0,0550
Fr. Schwefl. Sre., $z_H < 4 $	57,172	58,562	-1,2544	103	0,2125	-1,0671	44,2	0,2917	72	33	4,357	6,876	2,4902	0,0015
Ges. Schwefl. Sre., $z_E < 4 $	153,581	153,921	-0,2561	110	0,7983	-0,2512	78,7	0,8023	71	41	6,576	7,069	1,1556	0,5875
Gesamtalkohol, $z_E < 4 $	130,400	130,862	-1,5405	103	0,1265	-1,4313	54,5	0,1581	71	34	1,332	1,642	1,5194	0,1442
Gesamtextrakt, $z_E < 4 $	83,767	83,830	-0,5472	113	0,5853	-0,5228	76,4	0,6026	72	43	0,557	0,667	1,4367	0,1767

Erläuterungen: Die maßgeblichen signifikanten Testergebnisse sind rot gekennzeichnet ($p < 0,05$); Zielstandardabweichung: z_E experimentell, z_H nach Horwitz
 Konzentrationsangaben in g/L mit Ausnahme der Gehalte an Schwefliger Säure, die in mg/L angeben sind.

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. Zu dieser Prüfung wurden nur die Laborergebnisse verwendet, deren z-Score bei der gemeinsamen Auswertung den absoluten Betrag 4 nicht überschritt. Bei den Parametern Freie und Gesamte Schweflige Säure wurden die Ergebnisse jodometrischer Bestimmungen ohne Reduktonabzug in diese Prüfung einbezogen, da nach den Ergebnissen in der Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker der Reduktongehalt mit etwa 4,5 mg/L im Bereich der Erfassungsgrenze liegt. 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. 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 3 aufgenommen.

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. Hierbei ist eine interessante Randbeobachtung, dass bei signifikanten Unterschieden der Streuung innerhalb der Gruppen die Laborergebnisse der Deutschen Weinanalytiker in vier von fünf Fällen die geringere Streuung aufweisen.

Schließlich wurden die zusammengefassten Untersuchungsergebnisse beider Laborvergleichsuntersuchungen anhand der Angaben zur Untersuchungsmethodik graphisch dargestellt und varianzanalytisch geprüft, ob deutliche Abhängigkeiten der Ergebnisse von der eingesetzten Analysenmethode erkennbar sind. Bei einigen Parametern wurden varianzanalytisch signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Methoden festgestellt. Weitergehende Testverfahren zur Ermittlung der ursächlichen Methoden ergaben 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, da dies für einen befriedigend geringen Standardfehler der Gesamtmittelwerte ausreicht und eine Entscheidung über die tatsächliche Richtigkeit der unterschiedlichen Ergebnisse unter den gegebenen Voraussetzungen nicht getroffen werden konnte. Bei diesen Gegebenheiten wird durch Einbeziehen aller gültigen Ergebnisse nach allen Methoden ein Bezugswert erhalten, der die eventuellen Einflüsse unterschiedlicher Verfahrensweisen bestmöglich berücksichtigt.

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

Bemerkungen zu speziellen Parametern*Vorhandener Alkohol*

Wie Tabelle 3 zeigt, ergab sich für den Parameter Vorhandener Alkohol mit $p < 0,05$ ein schwach signifikanter Unterschied der mittleren Laborergebnisse beider Laborgruppen. Die Varianzanalyse nach den angegebenen Untersuchungsmethoden zeigt signifikante Einflüsse auf. Weitere statistische Prüfungen und die graphische Darstellung der Ergebnisse nach Untersuchungsmethoden zeigten, dass die Ergebnisse der densitometrisch-refraktometrischen Alkoholbestimmung von den Ergebnissen der Destillationsverfahren signifikant abweichen. Dabei weisen 24 Ergebnisse von Laboratorien der Deutschen Weinanalytiker mit 101,80 g/L gegenüber dem Mittelwert der Destillationsverfahren von 103,00 g/L einen signifikant geringeren, 2 Ergebnisse von Laboratorien der LVU Herbolzheim mit 105,22 g/L einen signifikant höheren Alkoholgehalt aus. Für die Berechnung des Alkoholgehaltes aus den Ergebnissen der Bestimmung von Dichte und Refraktion werden unterschiedliche Formeln benutzt, bei denen sich insbesondere die im Zuge der Herstellung erfolgten Zusätze anorganischer Säuren und Salze unterschiedlich auf das Berechnungsergebnis auswirken. Die beobachteten Abweichungen sind daher bei diesem matrixabhängigen Bestimmungsverfahren nicht überraschend und plausibel. Die benutzten Berechnungsformeln wurden in den Laborvergleichsuntersuchungen nicht abgefragt. Als Bezugswert für den Gehalt an Vorhandenem Alkohol wird daher der Mittelwert der Ergebnisse nach Destillationsverfahren festgelegt.

Gesamtsäure

Bei dem Vergleich der Ergebnisse beider Laborgruppen im t-Test zeigte sich eine hoch signifikante Differenz ($p < 0,001$). Die Laborgruppe der LVU Herbolzheim hat einen um 0,16 g/L höheren Gehalt als die Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker erhalten. Die Homogenitätsprüfung der Standardlösung ergab keine Hinweise auf eine Inhomogenität oder eine Korrelation der Messergebnisse zum Abfüllvorgang. Die Laboratorien beider Teilnehmerkreise erhielten überdies nach einem Zufallsschlüssel festgelegte Proben aus der Gesamtheit der während des Abfüllvorganges gezogenen Flaschen. Das in der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker überwiegend eingesetzte Bestimmungsverfahren ist praktisch identisch mit dem in der Laborgruppe der LVU Herbolzheim bevorzugt eingesetzten Verfahren nach der VO(EG) Nr. 2676/90 Anhang Nr. 13 Ziffer 5.2. Der Gehalt an Kohlensäure liegt bei 0,27 g/L. Damit kommen Unterschiede der Verfahren oder deren Durchführung als Ursache ebenfalls nicht in Betracht. Sie konnten auch nicht bei den diesbezüglichen statistischen und graphischen Prüfungen erkannt werden. Es ist ferner aus der wiederholten Untersuchung von Weinen zwar bekannt, dass bei mehrjährige Lagerungszeiten regelmäßig eine geringe Abnahme des Gehaltes an Gesamtsäure in der beobachteten Größenordnung eintritt, doch wurden beide Laborvergleichsuntersuchungen im fast gleichen Zeitraum durchgeführt, so dass auch diese Erklärungsmöglichkeit ausscheidet. Überdies wurden die Laborvergleichsuntersuchungen etwa ein Jahr nach der Herstellung durchgeführt, so dass eine Gleichgewichtseinstellung nach den herstellungsbedingten Säurezusätzen anzunehmen ist.

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

Gesamte Äpfelsäure

Auch bei diesem Parameter ergibt der t-Test auf Unterschiede zwischen den Laborgruppen zunächst ein signifikantes Ergebnis ($p < 0,01$). Eine Prüfung auf Abhängigkeit von den hauptsächlich angewendeten Methoden der Bestimmung mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und der enzymatischen Bestimmung von L- und D-Äpfelsäure führte nicht zu einem signifikanten Ergebnis. Allerdings wurde in der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker die Bestimmung fast ausschließlich mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie durchgeführt. Eine Gegenüberstellung der in den beiden Gruppen mit diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse im t-Test zeigt, wenn auch mit schwacher Signifikanz ($p < 0,05$), dass Unterschiede in der Durchführung dieses Verfahrens für den festgestellten Unterschied ursächlich sein können.

Unter den 12 Laboratorien der Deutschen Weinanalytiker hatten gemäß der Abfrage zur Kalibrierung fünf eine Standardlösung der Deutschen Weinanalytiker eingesetzt. Die Ergebnisse der Mehrzahl dieser Laboratorien wiesen bei Bezug auf den Median der kombinierten Ergebnisse beider Laborgruppen erhöhte z-Score ($> 2,0$) auf. Es ist aus den Maßnahmen zur Qualitätssicherung dieser Standardlösungen bekannt, dass der Gehalt an Gesamter Äpfelsäure abnimmt. Daher wurde der Bezugswert der aktuell vertriebenen Standardlösung im Mai 2009 von ursprünglich 2,95 g/L auf 2,75 g/L korrigiert. Eine Abfrage des in der Laborvergleichsuntersuchung eingesetzten Bezugswertes bei den betroffenen Laboratorien ergab, dass durchgehend der ursprünglich angegebene Gehalt als Bezugswert benutzt wurde. Ein Labor zog sein Untersuchungsergebnis im Zuge der Nachfrage zurück. Die ursprünglich mitgeteilten Ergebnisse der verbleibenden vier Laboratorien wurden aufgrund dieser Angaben korrigiert und der t-Test erneut durchgeführt. Der verbleibende Unterschied war nicht mehr signifikant. Der Bezugswert wurde auf der Basis der korrigierten Daten aus den Ergebnissen beider Laborgruppen berechnet.

Flüchtige Säure

Bei diesem Parameter liegt kein signifikanter Unterschied zwischen den Laborgruppen vor. Der festgestellte Gehalt ergibt sich somit aus dem Mittelwert aller in Destillationsverfahren erhaltenen Ergebnisse, bei denen der Einfluss der Schwefligen Säure ausgeschlossen oder korrigiert wurde. Für die Festlegung und den Umgang mit dem Bezugswert sind allerdings weitere Gesichtspunkte zu beachten. Insbesondere hat ein umfangreicher Ringversuch im Verband der Deutschen Weinanalytiker gezeigt, dass die nach dem Referenzverfahren der VO(EWG) Nr. 2676/90 respektive dem ihm zu Grunde liegenden, den Parameter definierenden Verfahren des OIV geforderte Wiederfindung von 99,5 % vorgelegter Essigsäure in der Regel deutlich unterschritten wird. So wurde in einem ersten Durchgang nur eine mittlere Wiederfindung von 86 % erhalten, die zwischenzeitlich auf 93 % verbessert werden konnte. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung liegt der Mittelwert der Ergebnisse bei den Teilnehmern der LVU Herbolzheim numerisch unter dem Mittelwert der Teilnehmer an der Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker, obwohl auch von diesen Laboratorien etwa 35 % nur eine Wiederfindung unter 90 % erreichten. Es stellte sich damit die Frage, ob der gefundene Wert oder ein um die Wiederfindung korrigierter Wert als Bezugswert angegeben werden sollte. Gegen die letztgenannte Variante spricht, dass zu den berücksichtigten Laborergebnissen der LVU Herbolzheim die Wiederfindung nicht bekannt ist. Weiterhin erscheint aufgrund allgemeiner analytischer Überlegungen eine Berücksichtigung der Wiederfindung nicht als geeignete Lösung. Als Bezugswert wird daher der Mittelwert der berücksichtigten Laborergebnisse angegeben. Es kann aber angenommen werden, dass diesem Wert eine Wiederfin-

dung zwischen 90 % und 95 % zugrunde liegt, so dass Laborbefunde, die im Bereich bis zu etwa 1,05 g/L oberhalb des Bezugswertes liegen, nicht im Widerspruch zu diesem stehen sofern entsprechende laborinterne Nachprüfungen eine Wiederfindung über 95 % belegen.

Vergleich zugesetzter und bestimmter Stoffmengen

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

Tabelle 4: Gegenüberstellung dotierter und ermittelter Gehalte

zugesetzter Stoff	Dimension	zugesetzte Menge	gefundener Gehalt	Differenzbetrag	Vertrauensbereich	Wiederfindung
Ethylenglykol	mg/L	50	56	+ 6	11,7	112,5 %
Diethylenglykol	mg/L	50	55	+ 5	11,2	109,7 %
3-Methoxypropandiol	mg/L	0,465	0,461	- 0,004	0,076	99,3 %
cycl. Diglycerine	mg/L	1,74	1,43	- 0,31	0,23	82,0 %
D-Äpfelsäure	g/L	0,610	0,518	- 0,092	0,015	84,9 %
D-Milchsäure	g/L	0,739	0,722	- 0,017	0,017	97,7 %
Sorbinsäure	mg/L	200	169	- 31	4,2	84,7 %
Benzoessäure	mg/L	100	96	- 4,0	2,6	94,4 %
Salizylsäure	mg/L	50,0	48,7	- 1,3	3,4	96,9 %
Fumarsäure	mg/L	25,0	22,5	- 2,5	1,7	89,7 %

Aus den zusammengestellten Daten wird erkennbar, dass für Ethylenglykol, Diethylenglykol, 3-Methoxypropandiol, D-Milchsäure und Salicylsäure die Differenz zwischen dotiertem und gefundenem Gehalt nicht größer ist als der Vertrauensbereich, innerhalb dessen mit 95 % Sicherheit der wahre Gehalt des Analyten liegt. Bei den cyclischen Diglycerinen und Fumarsäure 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. Im Einzelfalle und bei den anderen Parametern sind jedoch weitere Erwägungen in Betracht zu ziehen.

Anders als bei der Feststellung der Bezugswerte für die Charge 1040706 der Standardlösung wurde für den Stoff 3-Methoxypropandiol eine sehr gute Übereinstimmung des dotierten und des bestimmten Gehaltes erhalten. Dies stützt die damalige Schlussfolgerung, dass eine größere Menge als beabsichtigt dotiert wurde und die Richtigkeit des für die Charge 1040706 zu 0,80 mg/L bestimmten Bezugswertes.

Die zugesetzte Menge an cyclischen Diglycerinen wurde wie bei der Charge 1040706 aufgrund eines Vorversuches mit zwei Testweinen berechnet, bei denen bezogen auf den rohen Glycerinzusatz, d.h. ohne Berücksichtigung der wahren Glycerinkonzentration im verwendeten synthetischen Handelsglycerin Gehalte von 1,74 mg bzw. 2,27 mg pro Gramm Rohglycerin gefunden und aufgrund dieser Analysen ein Gehalt von 2 mg cyclische Diglyceride pro Gramm Rohglycerin angenommen wurden. Bei der Charge 1040706 ergab sich auf dieser Berechnungsbasis eine Wiederfindung von 79 %, die praktisch mit der hier erhaltenen Wiederfindung von 82 % übereinstimmt. Daher erscheint es berechtigt anzunehmen, dass der tatsächliche Gehalt an cyclischen Diglycerinen im synthetischen Handelsglycerin nur etwa 80 % des angenommenen Gehaltes betrug und folglich der festgestellte und der wirkliche Gehalt praktisch übereinstimmen.

Im Gegensatz zur bisherigen Erfahrung ist bei dem Parameter D-Äpfelsäure die Wiederfindung mit rund 85 % auffällig niedrig. Da das Untersuchungsmaterial etwa ein Jahr vor Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung hergestellt wurde, bietet sich als Erklärung eine Abnahme des Gehaltes während der Lagerung an. Denn bei Langzeitbeobachtungen an verschiedenen Weinen und bei den früheren Chargen der Standardlösungen wurde regelmäßig ein signifikanter Rückgang der gesamten Äpfelsäure, der L-Äpfelsäure und der Citronensäure sowie in Übereinstimmung hiermit auch der Gesamtsäure beobachtet. Eine 2010 durchgeführte Überprüfung des Gehaltes an D-Äpfelsäure in den beiden vorangegangenen Chargen der Standardlösung zeigte eine Abnahme gegenüber den ursprünglich festgestellten Gehalten. Daher erscheint ein entsprechendes Verhalten plausibel.

Bei dem Parameter D-Milchsäure ist zu berücksichtigen, dass der Erwartungswert ohne Berücksichtigung und Differenzierung des in den Voranalysen zu 0,16 g/L bestimmten Gehaltes an gesamter Milchsäure berechnet wurde, von dem ein nicht unerheblicher Anteil als D-Milchsäure vorgelegen haben dürfte. Es ist daher anzunehmen, dass die Wiederfindung mit rund 98 % überschätzt wurde. Es entspricht der Erfahrung aus wiederholten Zusatzversuchen, dass – vermutlich aufgrund der bei konzentrierten Milchsäurepräparaten zu erwartenden Lactylactatbildung – ohne besondere Maßnahmen bei der Analytik nur etwa 80 % des berechneten Gehaltes an Milchsäure gefunden werden. Wird der Erwartungswert unter der Annahme berechnet, dass der Milchsäuregehalt des Ausgangsweines ausschließlich als D-Milchsäure vorlag, so ergibt er sich zu 0,885 g/L und die Wiederfindung zu 81,5 % und damit im Erfahrungsbereich.

Bei dem Parameter Sorbinsäure überschreitet die Differenz von Erwartungswert und gefundenem Gehalt erheblich die Grenzen des Vertrauensbereiches. Die Wiederfindung von 85 % erscheint niedrig, liegt jedoch ebenfalls im Bereich der Erfahrung aus Dotierungsversuchen. Ursächlich könnten Oxydationsvorgänge während der Herstellung sein.

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 2009 der Deutschen Weinanalytiker wurden von insgesamt 21 Laboratorien auch Untersuchungen der Standardlösung mit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) durchgeführt. Die Anzahl der er-

fassten Parameter ist hierbei nach der Entscheidung der Laboratorien unterschiedlich. Ausgewertet wurden die Bestimmungen von 13 Parametern. Die Laborergebnisse wurden einerseits gegen den Median der Ergebnisse der anderen Untersuchungsergebnisse durch z-Scores bewertet sowie die Mittelwerte und die Standardabweichungen der FTIR-Untersuchungsergebnisse ermittelt. Eine zusammenfassende Übersicht im Vergleich zu den mittleren Ergebnissen der anderen Untersuchungsmethoden gibt die Tabelle 5. Die Einzelergebnisse können dem Bericht über die oben genannte Laborvergleichsuntersuchung entnommen werden.

Tabelle 5: Vergleich der herkömmlichen mit den FTIR-Untersuchungsergebnissen

	Herkömmliche Verfahren			FTIR-Verfahren		
	Anzahl	Mittelwert	Labor-Stdabw.	Anzahl	Mittelwert	Labor-Stdabw.
Relative Dichte 20 °C/20 °C	70	1,01538	0,000170	20	1,01569	0,000436
Vorhandener Alkohol [g/L]	46	103,00	0,918	23	101,25	1,387
Gesamtextrakt [g/L]	70	83,70	0,549	4	85,93	1,050
Vergärbare Zucker [g/L]	67	59,38	1,348	22	58,85	1,677
Gesamtsäure [g/L]	69	10,57	0,161	20	10,79	0,394
Glucose [g/L]	30	29,59	0,515	20	28,97	1,067
Fructose [g/L]	29	29,59	0,440	20	28,90	0,752
Glycerin [g/L]	23	6,31	0,146	18	6,42	0,623
pH-Wert	50	2,95	0,089	18	2,91	0,123
Weinsäure [g/L]	28	2,59	0,199	13	2,57	0,299
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	39	2,97	0,200	13	3,15	0,273
Gesamte Milchsäure [g/L]	45	2,15	0,157	17	2,00	0,198
Flüchtige Säure [g/L]	24	0,977	0,0578	19	1,000	0,151

Das FTIR-Verfahren verwendet eine matrixabhängige Kalibrierung. Wegen der erheblichen Eingriffe in die Weinmatrix bei der Herstellung der Standardlösung ist daher mit systematischen Abweichungen der FTIR-Ergebnisse von den Ergebnissen der anderen Methoden zu rechnen. Eine Prüfung im t-Test zeigt, dass bei den Parametern Dichte, Vorhandener Alkohol, Fructose, Milchsäure und mit schwacher Signifikanz bei Gesamtextrakt (wegen der geringen Zahl der FTIR-Messergebnisse), Gesamtsäure, Glucose und der Gesamten Äpfelsäure statistisch gesicherte Unterschiede vorliegen. In der Tabelle 5 sind die unterschiedlichen Mittelwerte rot markiert. Im Übrigen wird aus der Gegenüberstellung deutlich, dass sich die Mittelwerte der FTIR-Ergebnisse unter Berücksichtigung der jeweiligen Standardabweichungen der Laborergebnisse nicht wesentlich von den Mittelwerten herkömmlicher Untersuchungsergebnisse unterscheiden.

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

Für die Verwendung der Standardlösung beim Vergleich von FTIR-Ergebnissen mit den Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden ergibt sich die Schlussfolgerung, dass in Abhängigkeit von der eingesetzten Kalibrierung auch andere mittlere Ergebnisse erhalten werden können, als sie in der Tabelle 5 zusammengefasst sind. Bei Verwendung nur einer Kalibrierung sind aber wesentlich geringere Streuungen der FTIR-Untersuchungsergebnisse zu erwarten. Die Standardlösung kann daher bei Berücksichtigung 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 festgestellt werden. Wiederholte Untersuchungen der Chargen 030106 und 1040706 der Standardlösung haben darüber hinaus gezeigt, dass der Gehalt an Citronensäure mit der Zeit deutlich abnimmt. Im Übrigen ist es aus fachlicher Sicht selbstverständlich, dass die Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure nicht stabil sind.

Für die vorliegende Standardlösung ergibt sich hieraus die Schlussfolgerung, dass die in den Laborvergleichsuntersuchungen festgestellten Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure nicht 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 zunächst signifikant unterschiedlichen Mittelwerte zwischen den Laborgruppen bei den Parametern Vorhandener Alkohol und Gesamte Äpfelsäure durch die analytische Methodik bedingt sind. Nur bei dem Parameter Gesamtsäure wurde ein signifikanter Unterschied von 0,16 g/L beobachtet, ohne dass hierfür eine Ursache ermittelt werden konnte.

Beim Parameter Vorhandener Alkohol konnte der Unterschied zwischen den Laborgruppen auf systematische Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus Destillationsverfahren und der matrixabhängigen Bestimmung aus Dichte und Refraktion zurückgeführt werden. Für die Ermittlung des Bezugswertes sind die zusammengefassten Ergebnisse von Destillationsverfahren aus beiden Laborgruppen maßgeblich.

Bei Parameter Gesamte Äpfelsäure zeigte sich, dass die unzweckmäßige Wahl der Bezugswertes bei der Kalibrierung der hochleistungsflüssigkeitschromatographischen Bestimmung in mehreren Laboratorien für die ursprünglich signifikante Differenz ursächlich

war. Nach einer entsprechenden Korrektur konnte kein signifikanter Unterschied mehr festgestellt und ein einheitlicher Bezugswert abgeleitet werden.

Bei dem Parameter Flüchtige Säure ist zu berücksichtigen, dass der gefundene Mittelwert mit einiger Wahrscheinlichkeit unterhalb des wahren Wertes liegt, da die teilnehmenden Laboratorien im Mittel nur eine Wiederfindung zwischen 90 % und 95 % bei der Destillation einer bekannten Menge vorgelegter Essigsäure erreichten.

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 getrennte Bezugswerte für verschiedene Bestimmungsmethoden anzugeben.

Mithin resultieren für die Gesamtcharge die in der folgenden Tabelle 6 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. Bei einer Überprüfung im Mai 2010 wurden jedoch keine signifikanten Veränderungen festgestellt.

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 bereit gestellt. Die Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure werden wegen ihrer grundsätzlichen Instabilität nicht in diese Zusammenstellungen aufgenommen. Die in Tabelle 6 aufgeführten Gehalte können unter Berücksichtigung ihrer Veränderlichkeit dennoch orientierend herangezogen werden.

Tabelle 6: Festgestellte Bezugswerte für die Standardlösung zur Weinanalytik Charge Nr. 1050807

Parameter	Einheit	Anzahl Werte	Mittelwert	Standardabweichg.	Standardfehler
Relative Dichte 20 °C/20 °C		116	1,015379	0,000148	0,000014
Vorhandener Alkohol ¹⁾	g/L	91	103,00	1,05	0,110
Vergärbare Zucker	g/L	104	59,24	1,50	0,147
Glucose	g/L	69	29,57	0,778	0,094
Fructose	g/L	67	29,55	0,884	0,108
Glycerin	g/L	48	6,30	0,227	0,033
Methanol	mg/L	15	211	25,6	6,60
cyclische Diglycerine	mg/L	12	1,43	0,370	0,107
3-Methoxypropandiol	mg/L	11	0,46	0,0847	0,026
Ethylenglykol ²⁾	mg/L	8	56,5	14,1	4,97
Diethylenglykol ²⁾	mg/L	7	58,6	10,7	4,03
pH-Wert		48	2,938	0,0788	0,011
Gesamtsäure ³⁾	g/L	111	10,63	0,176	0,017
Weinsäure	g/L	59	2,58	0,181	0,024
Äpfelsäure, ges. ³⁾	g/L	35	2,99	0,128	0,022
L-Äpfelsäure ³⁾	g/L	39	2,46	0,129	0,021
D-Äpfelsäure ³⁾	g/L	17	0,518	0,0303	0,007
Milchsäure, ges.	g/L	45	2,15	0,157	0,023
L-Milchsäure	g/L	40	1,45	0,128	0,020
D-Milchsäure	g/L	19	0,722	0,0373	0,009
Citronensäure ³⁾	g/L	50	0,837	0,0582	0,0082
Flüchtige Säure ⁴⁾	g/L	34	0,964	0,0741	0,0127
Shikimisäure	mg/L	21	37,5	1,95	0,426
Fumarsäure ⁵⁾	mg/L	13	22,5	2,57	0,711
Freie Schweflige Säure ⁶⁾	mg/L	71	57,2	4,39	0,521
Gesamte Schweflige Säure ⁶⁾	mg/L	70	153,6	6,62	0,791
Sorbinsäure	mg/L	24	167,6	8,65	1,77
Benzoessäure	mg/L	20	95,4	4,74	1,06
Salizylsäure ²⁾	mg/L	8	47,6	4,34	1,53
Asche	g/L	18	2,57	0,0951	0,022
Natrium	mg/L	23	58,8	3,37	0,702
Kalium	mg/L	23	912	34,9	7,28
Calcium	mg/L	24	107,6	5,18	1,08
Magnesium	mg/L	23	61,2	3,23	0,674
Phosphat	mg/L	20	719	49,5	11,1
Chlorid	mg/L	19	93,17	2,33	0,521
Kaliumsulfat ⁷⁾	mg/L	19	884	27,4	6,28
Gesamtalkohol	g/L	105	130,55	1,45	0,141
Gesamtextrakt	g/L	115	83,79	0,598	0,056

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

²⁾ Orientierender Wert; der Zusatz betrug 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 Benzoe- 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.