



DEUTSCHE WEINANALYTIKER E.V.

VERBAND DER AMTLICH ZUGELASSENEN WEINLABORATORIEN

Laborvergleichsuntersuchung 2024

Relative Dichte 20 °C/20 °C, Gesamtalkohol, Vorhandener Alkohol, Gesamtextrakt, Zuckerfreier Extrakt, Vergärbare Zucker, Glucose, Fructose, Glycerin, pH-Wert, Gesamtsäure, Weinsäure, Gesamte Äpfelsäure, L-Äpfelsäure, Gesamte Milchsäure, L-Milchsäure, Citronensäure, Acetat, Flüchtige Säure, Reduktone, Freie Schweflige Säure, Gesamte Schweflige Säure, Kohlensäure, Überdruck

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung	5
2.1	Untersuchungsmaterial	5
2.1.1	Herstellung des Untersuchungsgutes	5
2.1.2	Ergebnisse der Homogenitätsprüfung	6
2.1.3	Verteilung des Untersuchungsgutes	7
2.2	Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang	7
2.3	Übermittlung und Behandlung der Ergebnisse	8
3	Grundlagen für die Auswertung einer Laborvergleichsuntersuchung	9
3.1	Median – wahrer Wert	10
3.2	Standardabweichung	10
3.3	Zielstandardabweichung	11
3.3.1	Zielstandardabweichung aus der Vergleichstandardabweichung	11
3.3.2	Zielstandardabweichung nach Horwitz	11
3.3.3	Empfehlung der Arbeitsgruppe „Wein und Spirituosen“ des ALS	12
3.3.4	Auswahl der Zielstandardabweichung	12
3.4	Bewertung der Laborergebnisse mittels Z-Score	13
3.5	Bewertung der Laborergebnisse – berücksichtigte Untersuchungsverfahren	13
3.6	Untere Grenze des Anwendungsbereiches	14
3.7	Besonderheiten bei der Auswertung von FTIR-Ergebnissen	14
3.8	Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung	14
3.8.1	Horrat-Wert	14
3.8.2	Standardfehler – Zuverlässigkeit des Bezugswertes - Vertrauensbereich	15
4	Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung – herkömmliche Ergebnisse	16
5	Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden	19
5.1	Vorhandener Alkohol	19
5.2	Gesamtalkohol, Gesamtextrakt und Zuckerfreier Extrakt	19
5.3	Vergärbare Zucker	19
5.4	Weinsäure	19
5.5	Gesamte Äpfelsäure	20
5.6	L-Äpfelsäure	20
5.7	Gesamte Milchsäure	20
5.8	Citronensäure	21
5.9	Acetat (als Essigsäure)	21
5.10	Flüchtige Säure	22
5.11	Schweflige Säure und Reduktone	23
5.11.1	Reduktone	23
5.11.2	Freie Schweflige Säure	23
5.11.3	Gesamte Schweflige Säure	24
5.12	Kohlensäure und Überdruck	24
5.13	Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	25
6	Ergebnisse zu den einzelnen Parametern	30

6.1	Darstellung der analytischen Ergebnisse	30
6.1.1	Aufbau der Laborergebnistabelle	30
6.1.2	Aufbau der Tabelle der deskriptiven Ergebnisse	30
6.1.3	Aufbau der Tabelle mit den Angaben zu den Analyseverfahren	31
6.1.4	Aufbau der Graphiken	31
6.2	Relative Dichte 20 °C/20 °C	32
6.2.1	Laborergebnisse	32
6.2.2	Deskriptive Ergebnisse	33
6.2.3	Angaben zu den Analyseverfahren	33
6.3	Gesamtalkohol [g/L]	35
6.3.1	Laborergebnisse	35
6.3.2	Deskriptive Ergebnisse	36
6.3.3	Angaben zu den Analyseverfahren	36
6.4	Vorhandener Alkohol [g/L]	38
6.4.1	Laborergebnisse	38
6.4.2	Deskriptive Ergebnisse	39
6.4.3	Angaben zu den Analyseverfahren	40
6.5	Gesamtextrakt [g/L]	41
6.5.1	Laborergebnisse	41
6.5.2	Deskriptive Ergebnisse	42
6.5.3	Angaben zu den Analyseverfahren	42
6.6	Zuckerfreier Extrakt [g/L]	44
6.6.1	Laborergebnisse	44
6.6.2	Deskriptive Ergebnisse	45
6.6.3	Angaben zu den Analyseverfahren	45
6.7	Vergärbare Zucker [g/L]	47
6.7.1	Laborergebnisse	47
6.7.2	Deskriptive Ergebnisse	48
6.7.3	Angaben zu den Analyseverfahren	49
6.8	Glucose [g/L]	50
6.8.1	Laborergebnisse	50
6.8.2	Deskriptive Ergebnisse	51
6.8.3	Angaben zu den Analyseverfahren	51
6.9	Fructose [g/L]	53
6.9.1	Laborergebnisse	53
6.9.2	Deskriptive Ergebnisse	54
6.9.3	Angaben zu den Analyseverfahren	54
6.10	Glycerin [g/L]	56
6.10.1	Laborergebnisse	56
6.10.2	Deskriptive Ergebnisse	57
6.10.3	Angaben zu den Analyseverfahren	57
6.11	pH-Wert	59
6.11.1	Laborergebnisse	59
6.11.2	Deskriptive Ergebnisse	60
6.11.3	Angaben zu den Analyseverfahren	60
6.12	Gesamtsäure [g/L]	62
6.12.1	Laborergebnisse	62
6.12.2	Deskriptive Ergebnisse	63
6.12.3	Angaben zu den Analyseverfahren	64
6.13	Weinsäure [g/L]	65
6.13.1	Laborergebnisse	65
6.13.2	Deskriptive Ergebnisse	66
6.13.3	Angaben zu den Analyseverfahren	66

6.14	Gesamte Äpfelsäure [g/L]	68
6.14.1	Laborergebnisse	68
6.14.2	Angaben zu den Analyseverfahren	68
6.14.3	Deskriptive Ergebnisse	69
6.15	L-Äpfelsäure [g/L]	70
6.15.1	Laborergebnisse	70
6.15.2	Deskriptive Ergebnisse	70
6.15.3	Angaben zu den Analyseverfahren	70
6.16	Gesamte Milchsäure [g/L]	72
6.16.1	Laborergebnisse	72
6.16.2	Angaben zu den Analyseverfahren	72
6.16.3	Deskriptive Ergebnisse	73
6.17	L-Milchsäure [g/L]	74
6.17.1	Laborergebnisse	74
6.17.2	Deskriptive Ergebnisse	74
6.17.3	Angaben zu den Analyseverfahren	74
6.18	Citronensäure [g/L]	76
6.18.1	Laborergebnisse	76
6.18.2	Deskriptive Ergebnisse	76
6.18.3	Methodenübersicht	76
6.19	Acetat (als Essigsäure) [g/L]	78
6.19.1	Laborergebnisse	78
6.19.2	Deskriptive Ergebnisse	78
6.19.3	Angaben zu den Analyseverfahren	79
6.20	Flüchtige Säure [g/L]	80
6.20.1	Laborergebnisse	80
6.20.2	Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren	81
6.20.3	Deskriptive Ergebnisse	81
6.20.4	Angaben zu den Analyseverfahren	81
6.21	Reduktone [mg/L]	83
6.21.1	Laborergebnisse	83
6.21.2	Deskriptive Ergebnisse	84
6.21.3	Angaben zu den Analyseverfahren	84
6.22	Freie Schweflige Säure [mg/L]	85
6.22.1	Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss	85
6.22.2	Laborergebnisse: jodometrische Verfahren	85
6.22.3	Deskriptive Ergebnisse	86
6.22.4	Angaben zu den Analyseverfahren	87
6.23	Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	89
6.23.1	Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss	89
6.23.2	Laborergebnisse: jodometrische Verfahren	90
6.23.3	Angaben zu den Analyseverfahren	90
6.23.4	Deskriptive Ergebnisse	91
6.24	Kohlensäure (CO ₂) [g/L]	93
6.24.1	Laborergebnisse	93
6.24.2	Deskriptive Ergebnisse	93
6.24.3	Angaben zu den Analyseverfahren	93
6.25	Überdruck [bar]	94
6.25.1	Laborergebnisse	94
6.25.2	Deskriptive Ergebnisse	95
6.25.3	Angaben zu den Analyseverfahren	95
7	Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer	97

1 Einleitung

Zur Sicherung der Qualität der Analyseergebnisse seiner Mitglieder veranstaltet der Verband der Deutschen Weinanalytiker e.V. jährlich eine Laborvergleichsuntersuchung, in der alle Parameter angeboten werden, die in einer ausreichenden Anzahl der Mitgliedslaboratorien bestimmt werden. An der Laborvergleichsuntersuchung können auch Nichtmitglieder des Verbandes teilnehmen. Die Laborvergleichsuntersuchung ermöglicht den Mitgliedslaboratorien und den externen Teilnehmern aus eigener Initiative ihre Analysedaten mit den Ergebnissen einer großen Zahl anderer Laboratorien zu vergleichen, die dasselbe Probenmaterial untersucht haben. Im Falle wesentlicher Abweichungen der eigenen Laborwerte von dem aus den Ergebnissen aller Laboratorien erhaltenen Bezugswert können sie die angewandte Arbeitsweise selbst kritisch überprüfen. Gleichzeitig werden Schwachstellen bei der Übermittlung der Ergebnisdaten aufgezeigt.

Der vorliegende Bericht beschreibt die Durchführung und die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker e.V., für die ein Untersuchungszeitraum zwischen dem 28. Oktober und dem 16. Dezember 2024 festgelegt war. Dieser Termin berücksichtigt einerseits die Empfehlung des Beirates des Verbandes, einen optimalen zeitlichen Abstand von etwa sechs Monaten zu der Laborvergleichsuntersuchung der Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz zu wählen und zum anderen den frühen Zeitpunkt der Lese sowie die damit verbundene Arbeitssituation bei einem großen Anteil der Laboratorien. Im Folgenden wird über die Ergebnisse berichtet.

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung

Die Durchführung und die Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung 2024 erfolgte nach „The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories: Pure & Applied Chemistry 78, 145-196 (2006)“ unter Berücksichtigung der wesentlichen Elemente von ISO 17043:2023 und ISO 13528:2022. Dabei wurden ergänzend die Empfehlungen des Wissenschaftlichen Arbeitsausschusses FTIR-Kalibrierung nach dem Stand vom 07. März 2018 berücksichtigt.

2.1 Untersuchungsmaterial

2.1.1 Herstellung des Untersuchungsgutes

Als Untersuchungsmaterial wurde ein Schaumwein „Rosé Sekt trocken“ aus gewerblicher Herstellung verwendet. Er wurde in 0,75 L-Sektflaschen, weiß-klar, mit Naturkork und Agraffe verschlossen, bezogen und unverändert als Prüfgut eingesetzt.

Das Prüfgut wurde in Zusammenarbeit mit der "Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen GbR, Ute und Ralf Lippold, Herbolzheim" auch in den Laborvergleichsuntersuchungen "Analytik von Wein (2024) Standardparameter" eingesetzt.

2.1.2 Ergebnisse der Homogenitätsprüfung

Insgesamt wurden 66 Kartons mit je 6 x 0,75 L-Flaschen von dem Sekt beschafft. Die Kartons waren nicht in der Füllreihenfolge sortiert und wurden deshalb ohne System von 1 bis 66 durchnummeriert. Aus dem 1. und dem 66. Karton und aus 22 nach der Zufallsfolge ausgewählten Kartons wurde jeweils 1 Flasche als Homogenitätsprobe entnommen. Aus diesen 24 Homogenitätsproben wurden 12 nach der Zufallsfolge für die Homogenitätsuntersuchungen ausgewählt. An diesen Proben wurden die verschiedenen Parameter in Doppelbestimmungen unter Wiederholbedingungen bei jeweils eigener Zufallsfolge bestimmt.

Die Relative Dichte wurde durch elektronische Densitometrie (Biegeschwinger), der Vorhandene Alkohol mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIR), die Gesamtsäure und der pH-Wert wurden potentiometrisch, Freie und Gesamte Schweflige Säure jodometrisch und die Reduktone potentiometrisch nach SO_2 -Bindung mit Glyoxal bestimmt. Mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurden die Parameter Ethanol, Glucose, Fructose und Glycerin ermittelt. Die Kohlensäure wurde über Mehrfach-Volumenexpansion bestimmt.

Die Auswertung der Messungen erfolgte unter graphischer Prüfung auf Anomalitäten, Korrelationen der Messergebnisse zur Messfolge und Probenfolge, Varianzanalyse und Prüfung auf ausreichende Homogenität nach Fearn und Thompson (A New Test for Sufficient Homogeneity, Analyst 126 (2001), 1414-1417). Wie häufig zu beobachten, weichen einzelne Messwerte in der graphischen Darstellung auffällig von den übrigen Messergebnissen ab, ohne dass es sich tatsächlich um Ausreißer handelt. Über die Eignung des Prüfgutes entscheiden die Ergebnisse der Varianzanalyse. Für die Aussagekraft der Varianzanalyse, insbesondere eines nicht signifikanten Testergebnisses, ist der Quotient s_r/s_z aus der Wiederholstandardabweichung (s_r) und der Zielstandardabweichung (s_z) wesentlich. Er soll den Betrag 0,5 nicht überschreiten, weil anderenfalls eine Inhomogenität unentdeckt bleiben kann.

Wenn die Varianzanalyse ein signifikantes Ergebnis ($p = < 0,050$) zeigt, muss geprüft werden, ob die angezeigte Inhomogenität für die Laborvergleichsuntersuchung relevant ist. Hierzu wird die Standardabweichung der Proben (s_{Pr}) mit der Zielstandardabweichung (s_z) verglichen. Liegt der Quotient s_{Pr}/s_z unter 0,3, so ist das Material ausreichend homogen. Letztlich entscheidend ist das Prüfkriterium nach Fearn und Thompson. Hiernach darf die Standardabweichung der Proben (s_{Pr}) den „Maximal tolerierter Wert für s_{Pr} “ nicht überschreiten.

Bei den Untersuchungen der ersten 12 Homogenitätsproben gab es bei einer Flasche aus Karton Nr. 27 (Probe Nr. 10) einen Ausreißer beim Parameter Kohlensäure mit zwei gut übereinstimmenden Werten bei 6,6 g/L. Bei den anderen 11 Flaschen lag die Kohlensäure im Mittel bei 7,3 g/L. Vermutlich bedingt durch die Art der Entfernung der Kohlensäure vor der Untersuchung gab es in dieser ersten Runde auch bei einigen anderen Parametern keine befriedigenden Homogenitätsdaten.

Daraufhin wurden an den restlichen 12 Homogenitätsproben nochmal Kohlensäure und bestimmte weitere Parameter nach vorgegebenen Zufallsfolgen untersucht. Danach lag der Quotient s_r/s_z bei allen bestimmten Parametern unter 0,5. Die Varianzanalyse zeigt für die

Parameter Reduktone, Freie und Gesamte Schweflige Säure ein signifikantes Ergebnis. Bei allen drei Parametern beträgt der Quotient s_{Pr}/s_Z weniger als 0,3. Auch der maximal zulässige Wert für die Streuung zwischen den Proben (s_{Pr}) wird nicht überschritten.

Zusammenfassend führt die Homogenitätsprüfung damit zu dem Ergebnis, dass das Material hinsichtlich der geprüften und aussagekräftigen Parameter ausreichend homogen und somit für den Einsatz in der Laborvergleichsuntersuchung geeignet ist. Die restlichen fünf Flaschen aus dem Karton Nr. 27 mit dem Ausreißer bei der Kohlensäure werden nicht für die Laborvergleichsuntersuchung verwendet.

Die Ergebnisse der Varianzanalyse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Varianzanalyse

Parameter	Mittelwert	N	F	p	Standardabweichungen			Quotienten		Maximal tolerierter Wert für s_{Pr}
					Fehler (s_r)	Proben (s_{Pr})	Ziel (s_Z)	s_r/s_Z	s_{Pr}/s_Z	
Rel. Dichte, dens.	1,000992	24	1,1073	0,4295	0,000027	0,000006	0,000132	0,206	0,048	0,00006
Vorh. Alkohol, NIR	92,873	24	0,4182	0,9202	0,0730		0,535	0,137		0,22507
Ethanol, HPLC	93,604	24	1,2078	0,3738	0,1537	0,0495	0,535	0,287	0,093	0,25761
Glucose, HPLC	11,442	24	0,5491	0,8349	0,1382		0,353	0,392		0,19097
Fructose, HPLC	11,741	24	2,2484	0,0898	0,0883	0,0698	0,362	0,244	0,193	0,16672
Glycerin, HPLC	4,193	22	1,1599	0,4034	0,0545	0,0154	0,191	0,285	0,081	0,09360
Gesamtsäure, pot.	5,782	24	1,6559	0,1995	0,0329	0,0188	0,107	0,308	0,176	0,05266
pH-Wert, pot.	2,692	24	1,2654	0,3450	0,0124	0,0045	0,0476	0,261	0,095	0,02230
Reduktone, pot.	8,525	24	3,0000	0,0358	0,1838	0,1838	0,988	0,186	0,186	0,43146
Freie SO_2 , jod.	34,467	24	6,1818	0,0019	0,3990	0,6422	3,237	0,123	0,198	1,35034
Ges. SO_2 , jod.	152,817	24	6,1525	0,0020	0,6265	1,0056	5,3571	0,117	0,188	2,22640
Kohlensäure, CarboQC	7,932	24	1,0886	0,4406	0,0515	0,0108	0,347	0,148	0,031	0,14717

Maßeinheit g/L – ausgenommen Reduktone und Schweflige Säure in mg/L, sowie Dichte und pH-Wert

N = Anzahl der Messwerte, F = Prüfgröße des F-Testes, p = Irrtumswahrscheinlichkeit der Varianzanalyse

2.1.3 Verteilung des Untersuchungsgutes

Jeder Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung erhielt zwei Flaschen des Prüfgutes zu je 0,75 L. Der Versand erfolgte in der Regel über einen Paketdienst. Acht Teilnehmer erhielten das Material durch Kurier. Insgesamt wurde das Untersuchungsgut 71 Laboratorien, einschließlich neun externer Teilnehmer zugestellt.

2.2 Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang

Die Laboratorien erhielten mit den Probenflaschen ein Begleitschreiben. Mit diesem wurden sie insbesondere auf möglicherweise von der Alltagspraxis abweichende Punkte aufmerksam gemacht. Dies betraf sowohl formale Anforderungen wie die Anzahl gültiger Ziffern oder die Vollständigkeit erbetener Zusatzauskünfte als auch fachliche Hinweise wie den maßgeblichen Zuckerbegriff oder die zweckmäßige Vorgehensweise bei der Bestimmung schwieriger Parameter wie Flüchtige Säure. Zur jodometrischen Bestimmung der Schwefligen Säure wurde darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der Reduktone erforderlich ist. Es wurde die Einhaltung einer Reaktionszeit von 5 Minuten zur Bindung der Freien Schwefligen Säure empfohlen. Bei der Ergebnismitteilung mussten die verwendeten Analysemethoden so angegeben werden, dass eindeutig erkennbar war, ob um den Gehalt an Reduktionen korrigiert wurde. Es wurde angekündigt, dass die Auswertung so erfolgt, wie das Labor die Ergebnisse mitgeteilt hat, auch wenn die Mitteilung fachlich nicht korrekt war. Schließlich war – vor allem als

Arbeitshilfsmittel – ein Formblatt beigelegt, aus dem die sinnvoll zu bestimmenden Parameter ersichtlich waren.

Wie bereits seit mehreren Jahren wurde die vorrangig zur Ergebnismitteilung zu verwendende Exceldatei per E-Mail zugesandt. Diese Exceldatei enthielt neben dem zentralen Registerblatt zur Ergebnismitteilung das Begleitschreiben, weiterhin – verteilt auf mehrere Registerblätter – Benutzungshinweise, Hinweise zur Durchführung von FTIR-Messungen sowie zur Bestimmung der Flüchtigen Säure und ein Blatt für zusätzliche Mitteilungen. Durch die Gestaltung des Registerblattes für die Ergebnisse, insbesondere die Nennung des Bestimmungsprinzips nach Auswahl einer Kurzbezeichnung, eine Aufforderung zur Methodenangabe nach der Eingabe eines Ergebniswertes und die Abfrage ergänzender Informationen, wurden korrekte und vollständige Angaben zur Untersuchungsmethodik unterstützt. Wie auf den Arbeitsformularen betrafen diese Abfragen Details zur Bestimmung der Parameter Vergärbare Zucker, Reduktone, Citronensäure und Flüchtige Säure. Zu den in der Regel mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder Photometerautomaten bestimmten Parametern wurden zusätzliche Informationen, vor allem im Hinblick auf die zur Kalibrierung verwendeten Standards und die Reagenziensätze abgefragt. Dies ermöglicht im Bedarfsfall eine Prüfung, ob die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung durch diese Faktoren beeinflusst sein können. Schließlich vermeidet die Verwendung der Exceldatei Fehler bei der Übernahme der Ergebnisse in die Auswertung. Das Arbeitsblatt und die Exceldatei wurden auch auf der Internetseite des Verbandes zum Herunterladen bereitgestellt.

Grundsätzlich sollten nur Ergebnisse aus dem eigenen Labor mitgeteilt werden. Es wurde aber angeboten, Ergebnisse, die in einem anderen als dem einsendenden Labor ermittelt wurden, bei Nennung des Unterauftragnehmers zu bewerten. Diese Nennung ist wichtig, um eine Beeinträchtigung der Auswertung durch mehrfache Berücksichtigung eines Labors zu vermeiden. Es wurde keine Beteiligung eines Unterauftragnehmers mitgeteilt.

Teilnehmern, die das Verfahren der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie im mittleren Infrarot (FTIR-Verfahren) zur Weinanalyse einsetzen, wurde eine zusätzliche Untersuchung mit diesem Verfahren angeboten und sie erhielten hierzu ergänzende Hinweise.

2.3 Übermittlung und Behandlung der Ergebnisse

Als Abgabetermin wurde im Informationsschreiben der 16.12.2024 und – für den Fall, dass kein abweichender Termin vereinbart wurde - als Ausschlusstermin der 23.12.2024 genannt. Die Übermittlung der Ergebnisse erfolgte von 61 Teilnehmern bis zum Ausschlusstermin. Einige Teilnehmer hatten um Fristverlängerung gebeten, einige wurden per E-Mail oder telefonisch erinnert und erhielten eine individuelle Nachfrist. Bis zum 07.02.2025 wurden von 66 Teilnehmern Ergebnisse eingesandt. Drei Labore teilten nach Ablauf des Abgabetermins auf Nachfrage mit, dass sie dieses Mal nicht teilnehmen. Ein Labor hatte zwischenzeitlich geschlossen. Von einem Labor kam keine Rückmeldung.

63 Teilnehmer teilten Ergebnisse zu Untersuchungen mit herkömmlichen Methoden mit. Von 31 Teilnehmern wurden zusätzlich Untersuchungsergebnisse mit der Fourier-Transform-

Infrarotspektroskopie (FTIR) eingesandt. Für diese Ergebnisreihen wurde die Auswertenummer des Teilnehmers jeweils um 200 erhöht. Drei Teilnehmer haben nur FTIR-Untersuchungsergebnisse mitgeteilt. Von einem Teilnehmer wurden auch Untersuchungsergebnisse mit der ^1H -Kernresonanzspektroskopie (^1H -NMR) gemeldet. Diesen Ergebnissen wurde die Auswertenummer 128 zugeteilt.

Zur Mitteilung der Ergebnisse machten 60 Teilnehmer von der für die eigene Ergebniseingabe und die weitere Bearbeitung vorteilhaften Exceldatei Gebrauch. Vier Teilnehmer verwendeten andere Dateiformate, ein Teilnehmer eine alte Excelmappe und ein Teilnehmer sandte die zur Verfügung gestellten Formulare per Post ein.

Falsche Methodenangaben können im Falle der Notwendigkeit einer nach Bestimmungsverfahren differenzierenden Auswertung den Bezugswert beeinflussen. In einigen Fällen fehlte die Methodenangabe ganz oder es war „sonstige“ erfasst, obwohl die verwendete Methode hätte ausgewählt werden können. Insbesondere bei den berechneten Parametern wurden viele falsche Methodenangaben gemacht. Eine Bearbeitung der Daten ohne vorherige Sichtung der einzelnen Labordaten war nicht möglich. In der Regel wurden die Auffälligkeiten über E-Mail-Nachfragen geklärt und entsprechende Korrekturen durchgeführt.

Untersuchungsergebnisse, die mit dem Wert Null oder einem Minuswert mitgeteilt werden, sind nicht korrekt. Solche Ergebnisse müssen in der Form '<' (Zahlenwert der Nachweisgrenze) oder '<' (Zahlenwert der Bestimmungsgrenze) mitgeteilt werden, weil in den statistischen Auswertungsprogrammen eine Null oder ein Minuswert als Zahl behandelt werden und somit für die Gesamtheit der Untersuchungsergebnisse und laborspezifisch zu fehlerhaften Auswertungsergebnissen führen. Ebenso sind die Angaben 'n.n.' für „nicht nachweisbar“ oder 'n.b.' für „nicht bestimmbar“ unkorrekt, weil diese Angaben ohne den Zahlenwert der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze nicht mit dem Median aller Laborergebnisse verglichen und somit als richtiges oder falsches Untersuchungsergebnis bewertet werden können.

3 Grundlagen für die Auswertung einer Laborvergleichsuntersuchung

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 zwei Beurteilungsgrößen erforderlich, ein „wahrer Wert“ und ein Maß für die als unvermeidbar akzeptierte Streuung.

3.1 Median – wahrer Wert

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.

Zunächst werden alle eingesandten Ergebnisse ausgewertet. Anschließend werden die Laborabweichungen überprüft und gegebenenfalls Zweitberechnungen ohne die Daten von Laboratorien durchgeführt, deren Ergebnisse

- um mehr als 50 % vom Medianwert abweichen
oder
- um mehr als den fünffachen Betrag der Zielstandardabweichung vom Median abweichen.

3.2 Standardabweichung

Das übliche Maß für die Streuung von Analyseergebnissen 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 des 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 Analyseergebnisse berechnet.

Eine aus den Ergebnissen der beteiligten Laboratorien berechnete Standardabweichung ist jedoch 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 in Abschnitt 2 zitierten Regeln für Laborvergleichsuntersuchungen lassen die Verwendung verschiedener geeigneter Zielstandardabweichungen zu.

3.3.1 Zielstandardabweichung aus der Vergleichstandardabweichung

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 im Weinbereich kommen vor allem die in Ringversuchen ermittelten Standardabweichungen aus der Methodensammlung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein (OIV) in Betracht. Viele der zur Untersuchung von Wein angewandten OIV-Methoden enthalten experimentell ermittelte Angaben über die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit ^a der Untersuchungsergebnisse. Aus der in den Methodenbeschreibungen angegebenen, in Ringversuchen ermittelten Wiederholbarkeit r bzw. der Vergleichbarkeit R ergibt sich die Wiederholstandardabweichung s_r bzw. die Vergleichstandardabweichung s_R , indem Wiederholbarkeit bzw. Vergleichbarkeit durch den Faktor 2,8 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 zurückgegriffen werden. Diese Berechnung erfolgt in Abhängigkeit von der Konzentration des Analyten nach der Formel:

$$\%s_H = 2 \cdot (1 - 0,5 \log (M))$$

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.

^a Die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit, nach DIN ISO 5725 Wiederholgrenze und Vergleichgrenze 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 Probematerials unter gleichen Bedingungen (ein Mitarbeiter, gleiche Geräte, Labor oder Analysezeitpunkt) bei vorgegebener statistischer Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Die Vergleichgrenze entspricht der maximalen absoluten Differenz zweier Analyseergebnisse, die man bei Anwendung der identischen Methode zur Untersuchung von identischem Probematerial unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Mitarbeiter, Geräte, Laboratorien oder Aufarbeitungszeiten) bei vorgegebener statistischer Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Sofern bei den Analyseverfahren 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.

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 der Leistungen eines Labors in einer Wein-Laborvergleichsuntersuchung grundsätzlich Zielstandardabweichungen heranzuziehen, die aus den statistischen Kennzahlen der in der Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 genannten Referenzmethoden oder aus Ringversuchen des ehemaligen 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 e.V. werden auf der Basis der vorstehenden Überlegungen für die Bewertung der Laborleistung die Zielstandardabweichungen vorrangig aus den Referenzmethoden bzw. in den OIV-Methoden genannten Vergleichbarkeiten abgeleitet.

Soweit die Referenzmethode keine geeigneten Daten enthält oder diese sich als ungeeignet erweisen, kommen andere akzeptierte experimentelle Daten, z. B. aus Ringversuchen des ehemaligen 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 Bewertung der Laborergebnisse mittels Z-Score

Alle Laborergebnisse werden durch Z-Scores bewertet. 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 der Untersuchungsergebnisse

s_z = Zielstandardabweichung.

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

Z-Score	Bewertung
0 bis ≤ 2	Die Analytik entspricht den Anforderungen.
> 2 bis < 3	Die Analytik sollte überprüft werden.
≥ 3	Die Analytik entspricht nicht den Anforderungen.

In den Tabellen des Berichtes werden, jeweils mit Angabe der Quelle, sowohl Z-Scores aufgeführt, die mit der Zielstandardabweichung nach der Regel von Horwitz als auch Z-Scores, die aufgrund einer experimentell ermittelten Zielstandardabweichung berechnet wurden. Die Bewertung der Leistung der einzelnen Laboratorien in den für jedes Labor ausgestellten Laborergebnismitteilungen erfolgt mit der gemäß der Rangfolge nach Abschnitt 3.3.4 ausgewählten Zielstandardabweichung, sofern im Einzelfall nichts anderes mitgeteilt wird.

3.5 Bewertung der Laborergebnisse – berücksichtigte Untersuchungsverfahren

Grundlage der Bewertung der Laborleistung sind in der Regel die Ergebnisse aller herkömmlichen physikalisch-chemischen Untersuchungsverfahren. Ein Einfluss der Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) sowie der ^1H -Kernresonanzspektroskopie wird grundsätzlich ausgeschlossen.

Weiterhin werden aufgrund fachlicher und rechtlicher Erwägungen bei den in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführten Parametern nur die Ergebnisse der jeweils genannten Methoden zur Ermittlung der zentralen Bewertungsgrößen Median (als Vertreter des "wahren" Wertes), Standardabweichung der Laborergebnisse und der „herkömmlichen“ Zielstandardabweichung verwendet.

Tabelle 2:

Parameter	Berücksichtigte Untersuchungsverfahren
Vorhandener Alkohol	Destillationsverfahren
Vergärbare Zucker	Enzymatik und HPLC
Freie Schweflige Säure	differenziert nach Reduktoneinfluss auf den Wert
Gesamte Schweflige Säure	differenziert nach Destillationsverfahren und jodometrischer Bestimmung mit/ohne Reduktionabzug
Flüchtige Säure	Ergebnisse von Verfahren mit SO_2 -Korrektur

3.6 Untere Grenze des Anwendungsbereiches

Bei geringen Stoffgehalten, d. h. bei Messungen an der unteren Grenze des Anwendungsbereiches jeder Methode ist in der Regel die Streuung der Messergebnisse erheblich größer als die dokumentierte Vergleichstandardabweichung des jeweils zum Vergleich herangezogenen Verfahrens oder die nach Horwitz berechnete, bei geeigneten und beherrschten Untersuchungsverfahren zu erwartende Vergleichstandardabweichung. Es ergeben sich dann keine sinnvollen Bewertungen der Messergebnisse durch den Z-Score. Stoffgehalte in diesem Grenzbereich sind häufig, insbesondere für die Anwendung des FTIR-Verfahrens, weder aus Gründen der Identitätssicherung noch der sachgerechten Behandlung oder Bewertung des Erzeugnisses von Bedeutung. Andernfalls ist ein zu deren Erfassung geeignetes Messverfahren anzuwenden. Daher hat der Wissenschaftliche Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung bereits anlässlich der 6. Sitzung (2009) empfohlen, in diesem Grenzbereich keine Z-Scores zu berechnen. In diesem Konzentrationsbereich können bei der FTIR-Untersuchung auch negative Messwerte auftreten. Diese Empfehlung wurde anlässlich der 7. Sitzung (2010) dahingehend fortentwickelt, dass für die Ergebnisse an der unteren Grenze des Anwendungsbereiches aller Messverfahren keine Z-Scores berechnet werden. Diese gilt als erreicht, wenn das Dreifache der experimentell entwickelten Zielstandardabweichung den Betrag des Bezugswertes erreicht oder überschreitet.

3.7 Besonderheiten bei der Auswertung von FTIR-Ergebnissen

Die mittels FTIR-Verfahren erhaltenen Ergebnisse werden entsprechend der Empfehlung des Wissenschaftlichen Arbeitsausschusses FTIR-Kalibrierung stets unter Bezugnahme auf den Median der Ergebnisse der anderen Analyseverfahren ausgewertet. Soweit sie nur in einem Befund gemeinsam mit den Ergebnissen herkömmlicher Methoden mitgeteilt werden, erfolgt die Bewertung mit dem – in der Regel strengeren – Leistungskriterium (Zielstandardabweichung), das auf die Bewertung der Ergebnisse aller anderen Methoden angewendet wird. Somit werden nur die als gesonderte Ergebnisreihen mitgeteilten FTIR-Untersuchungsergebnisse mit dem speziell empfohlenen, in der Regel großzügigeren Leistungskriterium, der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichung ($s_{\text{ü FTIR}}$) bewertet. Dies berücksichtigt auch, dass die Präzision der FTIR-Methode – auch infolge von Matrixeffekten – in der Regel geringer ist als die Präzision der Ergebnisse herkömmlicher Verfahren und dass die FTIR-Methode, abgesehen von den für die amtliche Qualitätsweinanalyse zugelassenen Parametern, von vielen Teilnehmern nur zu orientierenden Untersuchungen benutzt wird und für einige Parameter nur orientierende Ergebnisse liefert.

3.8 Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung

3.8.1 Horrat-Wert

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.

Zur Objektivierung 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 Vergleichstreuung 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.

Die Horrat-Werte gelten als weitere Kriterien für die Bewertung des Gesamtergebnisses der Laborvergleichsuntersuchung. Die Quotienten aus der Standardabweichung zwischen den Laboratorien (s_L) geteilt durch die Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H) bzw. geteilt durch die experimentelle Zielstandardabweichung (s_{exp}) sollen unter der Voraussetzung der Verwendung einer geeigneten Zielstandardabweichung in der Regel unter 1,5 liegen und den Wert 2,0 nicht überschreiten, wenn die angewendeten Analyseverfahren beherrscht werden und im gegebenen Konzentrationsbereich für die Bestimmung der Parameter geeignet sind. Maßgeblich ist der Quotient, der erreicht wird, nachdem extreme Einzelergebnisse ausgeschlossen wurden. Bei Existenz einer experimentellen Zielstandardabweichung hat der mit ihr gebildete Quotient grundsätzlich Vorrang. Nur wenn keine experimentelle Zielstandardabweichung vorliegt oder diese für eine gültige Bewertung der Laborergebnisse ungeeignet ist, wird der Quotient aus der Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung nach Horwitz für die Bewertung des Gesamterfolges der Laborvergleichsuntersuchung herangezogen.

3.8.2 Standardfehler – Zuverlässigkeit des Bezugswertes - Vertrauensbereich

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 (u_M) und der Zielstandardabweichung (s_Z) herangezogen werden. Es werden der Standardfehler des Mittelwertes und die Standardabweichung zwischen den Laborergebnissen (s_L) berücksichtigt, die nach

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

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

Liegt dessen auf eine Ziffer gerundeter Wert nicht über 0,3, ist nach den Aussagen der Norm ISO 13528 keine zu beachtende Auswirkung der Unsicherheit des Bezugswertes auf die Bewertung der Laborergebnisse durch die Z-Scores gegeben. Liegt der Quotient im Bereich zwischen 0,3 und 0,5, soll auf die eingeschränkte Sicherheit des Bezugswertes hingewiesen werden, während bei Werten des Quotienten über 0,5 die Unsicherheit des Bezugswertes für eine gültige Bewertung der Laborleistung zu groß ist.

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.

Der Vertrauensbereich wird berechnet durch Multiplikation des Standardfehlers mit dem Student t-Faktor des entsprechenden Konfidenzintervalls (hier 95 %). Der Vertrauensbereich gibt den Bereich um den Mittelwert eines Parameters an, in dem mit 95 %iger Wahrscheinlichkeit der „wahre Wert“ liegt. Der Vertrauensbereich beschreibt die Unsicherheit des Bezugswertes. Student t-Faktoren für das Konfidenzintervall 95 % liegen bei mehr als 18 vorliegenden Ergebnissen im Bereich zwischen 2 und 2,1. Aus der Norm ISO 13528 kann damit (für $n > 18$) abgeleitet werden, dass der Vertrauensbereich nicht größer als zwei Drittel der zur Beurteilung verwendeten Zielstandardabweichung sein sollte, um eine gültige Auswertung zu erhalten.

$$\text{Vertrauensbereich (95\%-Konfidenzintervall)} = t * s_L/\sqrt{n}$$

t = Student-Faktor aus Tabelle (95 % Wahrscheinlichkeit, zweiseitige Betrachtung)

s_L = Standardabweichung zwischen den Laborergebnissen

n = Anzahl der berücksichtigten Laboratorien

4 Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung – herkömmliche Ergebnisse

Bei dieser Laborvergleichsuntersuchung konnten 24 Parameter mit herkömmlichen Methoden bestimmt werden. Das Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung belegt die Zusammenstellung der deskriptiv-statistischen Daten in der nachstehenden Tabelle 3. Diese beruht auf den Ergebnissen der herkömmlichen, chemisch-physikalischen Bestimmungsverfahren, die für den Gesamterfolg der Laborvergleichsuntersuchung maßgeblich sind. Die Ergebnisse des FTIR-Verfahrens wurden aus den in Abschnitt 3 genannten Gründen ausgeschlossen.

Laborergebnisse, die um mehr als 50 % vom Median abweichen, werden zwar mit Z-Scores bewertet aber bei den statistischen Auswertungen nicht berücksichtigt. Sofern derartige Werte auftraten, ist ihre Anzahl in der Spalte "Alle Werte" der Tabelle 3 in Klammern angegeben und

in der davorstehenden Zahl nicht enthalten. Erkennbar in fehlerhaften Einheiten mitgeteilt wurde von drei Teilnehmern der Wert für Vorhandenen Alkohol und von einem Teilnehmer der Wert für Gesamtalkohol (%vol statt g/L). Diese Werte wurden bei der Auswertung in die Einheit g/L umgerechnet.

Bei den Parametern Freie und Gesamte Schweflige Säure sind jeweils die Ergebnisse mehrerer Auswertungsvarianten dargestellt. Dies geschieht insbesondere, wenn eine differenzierte Betrachtung für die Bewertung des Gesamtergebnisses bzw. eine zutreffende Bewertung der Ergebnisse der einzelnen Laboratorien oder zum Aufzeigen von Verbesserungspotential sinnvoll ist.

Für die Bewertung des Gesamtergebnisses der Laborvergleichsuntersuchung anhand der Daten der Tabelle ist – ggf. in der für die Bewertung maßgeblichen Auswertungsvariante – zunächst auf den Anteil der Ergebnisse zu achten, die extrem, d. h. um mehr als den fünffachen Absolutbetrag der Zielstandardabweichung vom Bezugswert, dem Median abweichen ($|z| > 5$) und daher von der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden. In der Tabelle unterscheiden sich bei Auftreten solcher Laborergebnisse die Werte in den Spalten „Alle Werte“ und „Gültige Werte“. Die für die Bewertung des Gesamterfolges der Laborvergleichsuntersuchung maßgebliche Auswertungsalternative wurde in der Regel auch für die Bewertung der Leistung der einzelnen Laboratorien verwendet. Auf der Basis der jeweils maßgeblichen Auswertungsalternative wich bei 23 von 24 ^b ausgewerteten Parametern, nicht mehr als ein Ergebnis um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median ab. Hierbei blieben die von vornherein von den statistischen Berechnungen ausgeschlossenen Ergebnisse unberücksichtigt. Ein Ausschluss von zwei Laborergebnissen ergab sich bei dem Parameter pH-Wert (gesamt 50). Der höchstzulässige Ausschluss-Anteil von 22,2 % wurde in keinem Fall überschritten.

Für 13 der 24 Parameter lagen die Werte des Quotienten s_L/s_{exp} bzw. s_L/s_H unter 1,5 und zeigen eine insgesamt gute bis befriedigende Vergleichbarkeit der Laborergebnisse an. Bei neun Parametern war der Wert des Quotienten s_L/s_{exp} bzw. s_L/s_H mit 1,53 bis 1,95 erhöht. Ein Betrag des Quotienten s_L/s_H von über 2,0 ergab sich bei den Parametern Acetat und Reduktone.

Die Quotienten aus dem Standardfehler des Mittelwertes u_M und der Zielstandardabweichung s_{exp} bzw. s_H lagen bei 13 von 24 Parametern nicht über 0,3. Bei neun Parametern war der Wert für diesen Quotienten leicht bis stark erhöht. Der Höchstwert 0,5, bei dessen Überschreiten in der Regel keine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes gegeben ist, wurde bei der Gesamten Äpfelsäure und Acetat überschritten.

Die Ergebnisse der auffälligen und einiger weiterer Parameter werden in Abschnitt 5 diskutiert.

^b Die Varianten bei der Auswertung einzelner Parameter werden hierbei nicht als eigenständige Parameter gewertet.

Tabelle 3: Deskriptiv-statistische Kennzahlen der Ergebnisse mit herkömmlichen Methoden

Parameter	Alle Werte	Gültige Werte	Minimal-Wert	Mittel-Wert	Median-Wert	Maximal-Wert	Labor-Stdabw. s_L	Labor-Stdfehler u_M	Zielstandardabweichung n. Horwitz s_H	experim. s_{exp}	s_L/s_H	Quotienten s_L/s_{exp}	u_M/s_H	u_M/s_{exp}
Relative Dichte 20 °C/20 °C	60	59	1,00070	1,00093	1,00090	1,00120	0,000108	0,000014		0,000132		0,82		0,11
Gesamtalkohol (g/L)	58	58	100,7	103,1	103,3	104,6	0,7630	0,1002	2,908	1,063	0,26	0,72	0,03	0,09
Vorhandener Alkohol (g/L)	21	21	90,1	91,70	91,76	93,7	0,7972	0,1740	2,629	0,535	0,30	1,49	0,07	0,33
Gesamtextrakt (g/L)	60	60	41,6	42,18	42,15	43,7	0,3740	0,0483	1,358	0,594	0,28	0,63	0,04	0,08
Zuckerfreier Extrakt (g/L)	58 (1)	58	15,6	17,84	17,80	20,9	1,013	0,1330	0,653	1,0482	1,55	0,97	0,20	0,13
Vergärbare Zucker (g/L)	48	47	21,4	24,44	24,40	25,8	0,7225	0,1054	0,853	0,705	0,85	1,02	0,12	0,15
Glucose (g/L)	38 (1)	38	10,7	12,11	12,14	13,3	0,3808	0,0618	0,471	0,372	0,81	1,02	0,13	0,17
Fructose (g/L)	39	39	10,7	12,43	12,40	13,4	0,4684	0,0750	0,480	0,379	0,98	1,23	0,16	0,20
Glycerin (g/L)	15 (1)	15	4,30	4,799	4,800	5,46	0,2604	0,0672	0,214		1,21		0,31	
pH-Wert	50	48	2,77	2,927	2,920	3,10	0,0673	0,0097		0,0476		1,41		0,20
Gesamtsäure (g/L)	60	60	5,40	5,763	5,775	6,20	0,1709	0,0221	0,251	0,107	0,68	1,60	0,09	0,21
Weinsäure (g/L)	27 (1)	27	2,29	2,738	2,770	3,19	0,2091	0,0402	0,134		1,56		0,30	
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	8 (1)	8	0,694	0,8244	0,8355	0,910	0,0763	0,0270	0,0486	0,0391	1,57	1,95	0,56	0,69
L-Äpfelsäure (g/L)	27 (1)	27	0,630	0,7608	0,7500	0,909	0,0692	0,0133	0,0443	0,0370	1,56	1,87	0,30	0,36
Gesamte Milchsäure (g/L)	13	12	0,320	0,3803	0,3785	0,440	0,0380	0,0110	0,0248		1,53		0,44	
L-Milchsäure (g/L)	21 (5)	21	0,182	0,2371	0,2300	0,300	0,0346	0,0076	0,0162	0,0282	2,13	1,23	0,47	0,27
Citronensäure (g/L)	11 (2)	10	0,490	0,5378	0,5290	0,600	0,0364	0,0115	0,0329	0,0232	1,11	1,57	0,35	0,50
Acetat (g/L)	29 (3)	28	0,150	0,2176	0,2200	0,290	0,0423	0,0080	0,0156		2,71		0,51	
Flüchtige Säure (g/L), SO ₂ korr.	16 (2)	16	0,209	0,2621	0,2550	0,355	0,0463	0,0116	0,0177	0,0286	2,61	1,62	0,65	0,40
Reduktone (mg/L)	43 (6)	43	2,00	5,298	5,000	8,02	1,771	0,2701	0,628		2,82		0,43	
Freie Schweflige Säure (mg/L)														
- nur Destillation + Photometrie	17	17	15,0	22,01	22,00	27,5	3,731	0,9050	2,210	2,344	1,69	1,59	0,41	0,39
Freie Schwefl. Säure incl. Red. (mg/L)	22 (1)	22	18,8	23,86	25,00	30,0	3,613	0,7704	2,464		1,47		0,31	
Freie Schwefl. Säure excl. Red. (mg/L)	22 (1)	22	13,0	18,58	17,00	29,0	4,071	0,8679	1,776	2,464	2,29	1,65	0,49	0,35
Gesamte Schweflige Säure (mg/L)														
- nur Destillationsverfahren	20	20	120,0	135,6	136,0	146,0	5,845	1,307	10,39	6,852	0,56	0,85	0,13	0,19
Ges. Schwefl. Säure incl. Red. (mg/L)	11	11	122,0	135,1	135,9	146,0	7,390	2,228	10,38	6,852	0,71	1,08	0,21	0,33
Ges. Schwefl. Säure excl. Red. (mg/L)	17	17	120,0	130,7	131,0	144,0	6,126	1,486	10,06	6,852	0,61	0,89	0,15	0,22
Kohlensäure (CO ₂) (g/L)	10	9	8,11	8,722	8,775	9,34	0,4031	0,1344	0,3580	0,347	1,13	1,16	0,38	0,39
Überdruck (bar)	51	50	4,07	4,981	5,000	5,60	0,3753	0,0531		0,246		1,53		0,22

Erläuterungen zu Tabelle 3:

Alle Werte: Gesamtzahl der betrachteten Werte; in Klammern zusätzlich die Anzahl der Werte, die um mehr als 50 % vom Median abweichen und nicht berücksichtigt wurden.

Gültige Werte: verbleibende Werte nach Ausschluss der Werte, deren Z-Score größer als absolut 5 ist.

Labor-Stdabw. (s_L) = Standardabweichung der Werte zwischen den Laboratorien

Labor-Stdfehler (u_M) = Standardfehler (Unsicherheit) des Mittelwertes der Laborergebnisse

Zielstdabw. nach Horwitz (s_H) = Zielstandardabweichung berechnet nach Horwitz

Zielstdabw. experim. (s_{exp}) = Zielstandardabweichung aus experimentellen Daten (z. B. OIV-Methoden)

Blaue Markierungen kennzeichnen auffällige Befunde.

Rote Markierungen kennzeichnen die Überschreitung von Grenzwerten für eine gültige Z-Score-Bewertung.

Quotient s_L/s_H = Quotient aus Labor-Stdabw. (s_L) und der Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)

Quotient s_L/s_{exp} = Quotient aus Labor-Stdabw. (s_L) und der Zielstandardabweichung experimentell (s_{exp})

Quotient u_M/s_H = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. (u_M) und der Zielstdabw. nach Horwitz (s_H)

Quotient u_M/s_{exp} = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. (u_M) und der Zielstdabw. experim. (s_{exp})

5 Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden

5.1 Vorhandener Alkohol

Der Parameter Vorhandener Alkohol wurde nach verschiedenen Destillationsverfahren, refraktometrisch, hochleistungsflüssigkeitschromatographisch sowie mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIR) und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) im mittleren Infrarot bestimmt. Eine Berechnung der deskriptiv-statistischen Kennzahlen auf der Grundlage der Ergebnisse aller herkömmlichen Methoden führt häufig zu einem merklich erhöhten Wert des Quotienten aus Laborstandardabweichung (s_L) und experimenteller Zielstandardabweichung (s_{exp}). Da der "wahre Alkoholgehalt" in der Weinanalytik durch die Destillationsmethoden definiert ist, erfolgte die Bewertung der Laborergebnisse auf der Basis der Ergebnisse mit Destillationsverfahren, bei denen sich ein Wert des Quotienten s_L/s_{exp} von 1,49 und eine leicht eingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes ergab.

5.2 Gesamtalkohol, Gesamtextrakt und Zuckerfreier Extrakt

Die auf der Grundlage der Werte für Relative Dichte, Vorhandenen Alkohol und Vergärbare Zucker berechneten und damit von diesen abhängigen Ergebnisse für Gesamtalkohol, Gesamtextrakt und Zuckerfreien Extrakt sind Standardparameter der amtlichen Qualitätsweinanalyse. Eine Überprüfung der Berechnung dieser Daten anhand der mitgeteilten analytischen Ergebnisse erfolgte nicht.

5.3 Vergärbare Zucker

Auch bei dem Parameter Vergärbare Zucker sind grundsätzlich methodenbedingte Unterschiede zwischen den Ergebnissen reduktometrischer und spezifischer, der gültigen Definition des Zuckerbegriffes genügender Untersuchungsmethoden, d. h. der Ergebnisse enzymatischer und hochleistungsflüssigkeitschromatographischer Verfahren zu erwarten. Daher wurden bei der Bewertung der Laborergebnisse und damit der Laborleistung ausschließlich die Ergebnisse spezifischer Methoden zugrunde gelegt.

Bei der Methode nach Rebelein handelt es sich um eine Schnellmethode, die nicht spezifisch nur den vergärbaren Zucker erfasst. Die Methode ist ohne weitere Vorkehrungen für die Bestimmung zumindest in Rotwein nicht geeignet. Es muss eine Probenvorbereitung durchgeführt werden, die die Störstoffe vor der eigentlichen Zuckerbestimmung abtrennt. Es liegt in der Verantwortung des Labors, auch bei der Analyse von Rosé Sekt diesen systematischen Effekt zu berücksichtigen.

5.4 Weinsäure

Für den Bezugswert von 2,77 g/L wurden die Untersuchungsergebnisse mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Photometrie berücksichtigt. Ein Wert wurde mit mehr als 50 % Abweichung vom Median von der Auswertung ausgeschlossen. Der Wert des Quotienten s_L/s_Z von 1,56 war leicht erhöht, lag aber deutlich unter dem Höchstwert von 2,0. Die hier für Weinsäure erhaltenen Z-Scores werden als gültig bewertet.

Die Untersuchung des Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat bei 19 Teilnehmern mit 18 gültigen Werten einen Medianwert von 2,63 g/L ergeben. Die Z-Scores wurden aufgrund der Werte für die Quotienten s_L/s_Z und u_M/s_Z als eingeschränkt gültig bewertet.

5.5 Gesamte Äpfelsäure

Es wurden nur zehn mit herkömmlichen Methoden (8 x HPLC, 1 x Ionenchromatographie und 1 x Enzymatik, autom.) ermittelte Ergebnisse mitgeteilt, wobei ein Wert mit mehr als 50 % Abweichung vom Median bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Ein Wert wurde mit „< 0,190“ g/L gemeldet. Der festgestellte Medianwert lag bei 0,836 g/L. Die zu dem Wert von 1,95 für den Quotienten s_L/s_{exp} führende Streuung der Laborergebnisse hat bei der geringen Teilnehmerzahl zur Folge, dass die Unsicherheit des Bezugswertes relativ groß ist. Infolgedessen liegt der Wert des Quotienten u_M/s_{exp} mit 0,69 deutlich über dem Höchstwert von 0,5 für die Ermittlung zuverlässiger Z-Scores. Die für die Gesamte Äpfelsäure erhaltenen Z-Scores werden daher als nicht gültig bewertet.

Die Untersuchung des Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat bei 16 Teilnehmern mit 12 gültigen Werten einen Medianwert von 0,885 g/L ergeben. Die Z-Scores wurden auch wegen der hohen Eliminationsquote als nicht gültig bewertet.

5.6 L-Äpfelsäure

Es wurden 28 Ergebnisse mit der enzymatischen Methode mitgeteilt, wobei ein Wert mit mehr als 50 % Abweichung vom Median bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Der festgestellte Medianwert lag bei 0,750 g/L. Die Werte der Quotienten s_L/s_Z und u_M/s_{exp} lagen bei 1,87 und 0,36 und waren damit leicht erhöht. Die für L-Äpfelsäure erhaltenen Z-Scores werden daher nur als eingeschränkt gültig bewertet.

Die Untersuchung des Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat bei 15 Teilnehmern mit 14 gültigen Werten einen Medianwert von 0,707 g/L ergeben. Die Z-Scores wurden aufgrund des Wertes für den Quotienten u_M/s_Z als eingeschränkt gültig bewertet.

5.7 Gesamte Milchsäure

Für diesen Parameter wurden nur 13 Ergebnisse mit herkömmlichen Methoden mitgeteilt, wobei ein Ergebnis bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt wurde, da es einen Z-Score über 5 aufwies. Der festgestellte Medianwert lag bei 0,379 g/L. Die Werte der Quotienten s_L/s_Z und u_M/s_{exp} waren mit 1,53 und 0,44 nur leicht erhöht. Die hier für die Gesamte Milchsäure erhaltenen Z-Scores werden daher noch als gültig bewertet.

Die Untersuchung des Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat bei 20 Teilnehmern mit 19 gültigen Werten einen Medianwert von 0,383 g/L ergeben. Die Z-Scores wurden aufgrund der Werte für die Quotienten s_L/s_Z und u_M/s_Z als eingeschränkt gültig bewertet.

5.8 Citronensäure

Für diesen Parameter wurden nur 13 Ergebnisse mit herkömmlichen Methoden mitgeteilt, wobei zwei Werte mit mehr als 50 % Abweichung vom Median bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Ein weiteres Ergebnis wurde bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt, da es einen Z-Score über 5 aufwies. Der festgestellte Medianwert lag bei 0,529 g/L. Der Quotient s_L/s_{exp} liegt mit einem Wert von 1,57 noch deutlich unter dem Höchstwert von 2,0. Auch hier führt die geringe Teilnehmerzahl zu einem erhöhten Wert des Quotienten u_M/s_{exp} von 0,50. Die hier für Citronensäure erhaltenen Z-Scores werden daher nur als eingeschränkt gültig bewertet.

Die Untersuchung des Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat bei 23 Teilnehmern mit 22 gültigen Werten einen Medianwert von 0,552 g/L ergeben. Die Z-Scores wurden als uneingeschränkt gültig bewertet.

5.9 Acetat (als Essigsäure)

Für diesen Parameter wurden insgesamt 34 mit herkömmlichen Verfahren ermittelte Laborergebnisse eingesandt. 29 Laborergebnisse wurden automatisiert enzymatisch bestimmt, ein Ergebnis wurde mittels manueller enzymatischer Bestimmung erhalten und vier Ergebnisse mittels HPLC, wobei insgesamt zwei Werte mit „<0,3“ gemeldet wurden. Eine getrennte Bewertung der Laborergebnisse für die automatisiert enzymatischen und die Ergebnisse der anderen Verfahren wurde nicht durchgeführt, da die Anzahl der Untersuchungsergebnisse mit anderen Verfahren zu gering war. Die Bewertung der Laborergebnisse erfolgte mit den Daten der enzymatischen Bestimmung und der HPLC-Bestimmung.

Wie seit Jahren in Laborvergleichsuntersuchungen beobachtet, ergaben sich systematische Ergebnisunterschiede zwischen der vorherrschenden Methode der automatisierten enzymatischen Bestimmung und den weiteren Bestimmungsmethoden, wie der einen anderen Reaktionsablauf aufweisenden manuellen enzymatischen Bestimmung, der HPLC und der $^1\text{H-NMR}$. Allerdings gab es auch deutliche Unterschiede zwischen den automatisierten enzymatischen Bestimmungen, abhängig vom verwendeten Enzymkit. Die Acetatwerte, die mit dem Enzymkit Enzytec der Firma R-Biopharm und dem Enzymkit Megazyme ACETAK bestimmt wurden, und auch einige Werte, die mit dem Enzymkit Thermo 984318 bestimmt wurden, liegen signifikant niedriger als die übrigen mit dem Enzymkit Thermo 984318 ermittelten Werte. In der Laborergebnistabelle 6.19.1 sind bei den enzymatischen Verfahren auch die Enzymkits erfasst, soweit sie mitgeteilt wurden. Leider sind nicht alle Teilnehmer der Aufforderung zur Angabe des Enzymkits gefolgt, so dass eine diesbezüglich differenziertere Auswertung nicht möglich war. Möglicherweise werden die automatisierten enzymatischen Bestimmungen, insbesondere auch bei der Probenvorbereitung, unterschiedlich durchgeführt. Es ist z. B. bekannt, dass die Ergebnisse der automatisierten enzymatischen Bestimmung vom pH-Wert bzw. Gesamtsäuregehalt abhängig sind.

Der festgestellte Medianwert lag bei 0,22 g/L. Der Wert des Quotienten s_L/s_Z lag mit 2,71 weit über dem Höchstwert von 2,0. Die Zuverlässigkeit des Bezugswertes war bei einem Wert des

Quotienten u_M/s_Z von 0,51 nicht gegeben. Deshalb werden die hier für Acetat erhaltenen Z-Scores als nicht gültig bewertet.

Die Untersuchung des Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat bei 15 Teilnehmern mit 15 gültigen Werten einen Medianwert von 0,17 g/L ergeben. Es wurden „nur“ fünf der 15 Bestimmungen automatisiert enzymatisch durchgeführt. Die Z-Scores wurden aufgrund der Werte für die Quotienten s_L/s_Z und u_M/s_Z als eingeschränkt gültig bewertet.

5.10 Flüchtige Säure

Die Flüchtige Säure ist ein konventioneller, d. h. durch die Bestimmung unter Einhaltung der Untersuchungsbedingungen der Methode OIV-MA-AS313-2 (Methode des Typs I) definierter Parameter. Das Prinzip des Verfahrens ist eine Abtrennung flüchtiger Stoffe aus dem Probenmaterial durch Destillation und anschließende acidimetrische Titration. Die Berechnung der Konzentration erfolgt als Essigsäure, die den Hauptbestandteil der sauren flüchtigen Stoffe darstellt. Wegen der Miterfassung weiterer sauer reagierender, flüchtiger Bestandteile ist der Ergebniswert grundsätzlich höher als der mit spezifischen Methoden bestimmte Gehalt an Essigsäure. Die Empfehlungen des Verbandes zur Durchführung der Bestimmung dieses Parameters waren in der Exceldatei zur Ergebnismitteilung enthalten. Die Empfehlung berücksichtigt, dass die Korrektur differenziert nach der im Destillat enthaltenen Freien und Gebundenen Schwefligen Säure durchzuführen ist. Abweichend von der OIV-Methode wurde keine Korrektur des Einflusses der in das Destillat übergegangenen Sorbinsäure gefordert, da dieser Stoff von der Mehrzahl der teilnehmenden Laboratorien nicht routinemäßig bestimmt wird.

Das Ergebnis der Bestimmung der Flüchtigen Säure sollte unter Korrektur oder Ausschluss des Einflusses der Schwefligen Säure mitgeteilt werden und wurde auf dieser Grundlage bewertet, weil diese Vorgehensweise verbindlicher Bestandteil der OIV-Methode ist. Die Mitteilung der Korrekturbeträge im Falle der Berücksichtigung eines erhöhten Blindwertes und für den Einfluss der Schwefligen Säure wurde – berechnet als Essigsäure im Prüfgut – in der Einheit g/L erbeten. Einer besonderen Tabelle im Datenbereich (Abschnitt 6.20.2) kann entnommen werden, dass die zusätzlichen Angaben unvollständig waren.

Unter Berücksichtigung von Ergebnissen aus Ringversuchen der Deutschen Weinanalytiker e.V. ist es sinnvoll bei Medianwerten bis etwa 0,45 g/L die als konzentrationsunabhängig angegebene Vergleichsstandardabweichung des OIV-Verfahrens von $\pm 0,029$ g/L und bei höheren Gehalten die nach Horwitz berechnete Zielstandardabweichung zur Berechnung der Z-Scores zu verwenden.

In dem Prüfgut lag der Medianwert mit 0,255 g/L unter dem Mittelwert von 0,45 g/L der im methodenprüfenden OIV-Ringversuch eingesetzten Prüfgüter. Die Auswertung erfolgte mit der Vergleichsstandardabweichung des OIV-Verfahrens von $\pm 0,029$ g/L. Die Werte der Quotienten s_L/s_Z und u_M/s_Z waren mit 1,62 und 0,40 nur leicht erhöht. Deshalb werden die hier für Flüchtige Säure erhaltenen Z-Scores als gültig bewertet.

Die Untersuchung des Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat bei 20 Teilnehmern mit 16 gültigen Werten einen Medianwert von 0,210 g/L ergeben. Die Z-Scores

wurden aufgrund der Werte für die Quotienten s_L/s_Z und u_M/s_Z als eingeschränkt gültig bewertet.

5.11 Schweflige Säure und Reduktone

Die jodometrische Bestimmung der Schwefligen Säure ist in der Praxis das überwiegend eingesetzte Bestimmungsprinzip. Allerdings werden hierbei auch andere Stoffe, die Reduktone und insbesondere zugesetzte Ascorbinsäure, erfasst, die unter den Bedingungen des Untersuchungsverfahrens durch Jod oxidiert werden. Die Reduktone werden daher bestimmt und in Abzug gebracht, um zutreffendere Ergebnisse für den wahren Gehalt an Schwefliger Säure zu erhalten. Zugleich ist aus Laborvergleichsuntersuchungen und anderen Ringversuchen bekannt, dass die Bestimmung der Reduktone eine große Streuung der Ergebnisse aufweist. Je nach dem Anteil der Reduktone am Gesamtwert, dem Vorgehen bei der Ergebnismitteilung und Berechnung der Zielstandardabweichung kann eine mangelnde Beherrschung der jodometrischen Bestimmung vorgetäuscht werden. Daher wird den Teilnehmern bei Zusendung der Proben mitgeteilt, ob der Gehalt an Reduktonen zu bestimmen ist. Die Ergebnisse der Bestimmungen der Schwefligen Säure sollten so mitgeteilt werden, dass eindeutig erkennbar war, ob um den Gehalt an Reduktonen korrigiert wurde.

5.11.1 Reduktone

Wird der Gehalt an Schwefliger Säure jodometrisch bestimmt, ist in der Regel eine Bestimmung der Reduktone (berechnet als SO_2) erforderlich. Es wurde eine Reaktionszeit von 5 Minuten für die Bindung der Freien Schwefligen Säure empfohlen. Der Medianwert der Laborergebnisse lag bei 5,0 mg/L und damit im unteren Anwendungsbereich des Bestimmungsverfahrens. Die Teilnehmerergebnisse zeigten erwartungsgemäß eine große Streuung. Der Höchstwert von 2,0 für den Quotienten s_L/s_H wurde mit 2,82 deutlich überschritten. Obwohl die Zuverlässigkeit des Bezugswertes mit dem Wert des Quotienten u_M/s_H von 0,43 nur leicht eingeschränkt ist, werden die hier für die Reduktone erhaltenen Z-Scores als nicht gültig bewertet.

5.11.2 Freie Schweflige Säure

Die Laborergebnisse für Freie Schweflige Säure wurden in drei Gruppen aufgeteilt. In der ersten wurden durch Destillations- oder photometrische Verfahren bestimmte Laborergebnisse zusammengefasst. Die Bewertung erfolgte durch Bezug auf den Median der Datengruppe und die daraus nach dem OIV-Verfahren berechnete Zielstandardabweichung. Die zweite Gruppe bildeten die Ergebnisse jodometrischer Bestimmungen ohne Abzug der Reduktone. Die Bewertung erfolgte durch Bezug auf den Median der Datengruppe und die daraus nach Horwitz berechnete Zielstandardabweichung. Die dritte Gruppe bildeten die Laborergebnisse aus jodometrischen Bestimmungen unter Abzug der Reduktone. Als Basis wurde der Median der unter Reduktonabzug erhaltenen Werte verwendet. Für die Ermittlung des Leistungskriteriums wurde die Fehlerfortpflanzung durch die Differenzbildung nicht berücksichtigt, sondern aufgrund der Erfahrungen aus den Vorjahren derselbe Wert wie bei der Bewertung der Ergebnisse einschließlich der Reduktone verwendet.

Der Wert des Quotienten s_L/s_Z lag bei der Gruppe der Destillations- und photometrischen Verfahren mit 1,59 knapp über dem Richtwert 1,5. Mit dem Wert des Quotienten u_M/s_Z von 0,39 ist die Zuverlässigkeit des Bezugswertes leicht eingeschränkt. Bei der Datengruppe der jodometrischen Bestimmungen mit Reduktonabzug lag der Wert des Quotienten s_L/s_Z mit 1,65 über dem Richtwert, was auch die mangelnde Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Reduktonbestimmung widerspiegelt. In einigen Fällen könnten auch falsche Angaben zum Reduktonabzug (mit oder ohne) gemacht worden sein. Die Höchstwerte der Quotienten s_L/s_Z von 2,0 und u_M/s_Z von 0,5 wurden in keinem Fall überschritten. Für den Parameter Freie Schweflige Säure konnten für alle Bestimmungsverfahren gültige Z-Scores ermittelt werden.

5.11.3 Gesamte Schweflige Säure

Im Falle der Gesamten Schwefligen Säure erfolgte die Bewertung der Qualität der Laborergebnisse unter Bezug auf den Median der Ergebnisse aus Destillationsverfahren, da diese als Referenzverfahren vorgegeben sind. Als Leistungskriterium wurde die Vergleichsstandardabweichung des Referenzverfahrens (aktualisierte Validierung berücksichtigt) als Zielstandardabweichung verwendet, weil diese die Erwartung an die Vergleichbarkeit der Laborergebnisse prägt.

Bei dem Parameter Gesamte Schweflige Säure ergibt sich wegen des geringen Reduktongehaltes kein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen aus den Verfahren ohne Reduktoneinfluss bzw. unter Abzug des Reduktonwertes zu den Ergebnissen jodometrischer Bestimmungen ohne Abzug der Reduktone. Die Werte der Quotienten s_L/s_Z und u_M/s_Z lagen bei allen Bestimmungsverfahren unter den Höchstwerten. Deshalb werden alle für die Gesamte Schweflige Säure erhaltenen Z-Scores als gültig bewertet.

5.12 Kohlensäure und Überdruck

Die Methoden zur Bestimmung des (Kohlensäure)Überdrucks im Qualitätsweinprüfungsverfahren und das Mehrfachvolumenexpansionsverfahren zur Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes sind von der Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz zugelassen. Die Ergebnisse konnten sowohl als Kohlensäure in der Einheit [g/L] als auch als (Kohlensäure)Überdruck in der Einheit [bar] mitgeteilt werden. Wenn ein Wert für die Kohlensäure gemeldet wurde, war in der Regel auch ein Wert für den Überdruck erfasst, der aber in den meisten Fällen unabhängig gemessen wurde. Eine Umrechnung erfolgte nur in drei Fällen. Von vielen Laboratorien wurde nur der (Kohlensäure)Überdruck mitgeteilt. Es waren signifikante Unterschiede zwischen den Mittelwerten der mit unterschiedlichen Methoden bestimmten Überdrucke erkennbar. Die Ergebnisse der Messungen an der geöffneten Probe lagen in der Regel niedriger. Obwohl alle „Überdruck“-Ergebnisse zusammen ausgewertet wurden, werden alle ermittelten Z-Scores als gültig bewertet.

5.13 Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Wie im Abschnitt 2.2 mitgeteilt, wurde Laboratorien, die das Verfahren der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie im Bereich des mittleren Infrarot anwenden, die Möglichkeit eingeräumt, einen zusätzlichen Befund mit diesem Verfahren unter Verwendung einer freigestellten Kalibrierung zu erstellen und einzusenden. Dies ermöglicht den Teilnehmern aktuell den Stand dieser Analytik zu überprüfen. Insgesamt wurden von 34 Teilnehmern FTIR-Ergebnisse eingesandt. Zum größten Teil handelte es sich um Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung, vereinzelt wurden auch FTIR-Ergebnisse als Bestandteil der mit herkömmlichen Verfahren erstellten Ergebnisreihen mitgeteilt, ohne eine eigenständige FTIR-Ergebnisreihe zu übermitteln. Außerdem war der Umfang der in den FTIR-Befunden mitgeteilten Parameterliste nach der Entscheidung des einzelnen Labors unterschiedlich. Daher schwankt die Gesamtzahl der FTIR-Untersuchungsergebnisse zwischen den Parametern.

Im Abschnitt 3.5 wurde erklärt, warum alle FTIR-Ergebnisse bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung insoweit unberücksichtigt blieben, als sie nicht zur Ermittlung des Bezugswertes und der Laborstandardabweichung sowie der darauf beruhenden Bewertungsgrößen für den Gesamterfolg der Laborvergleichsuntersuchung herangezogen wurden. Es erfolgt aber eine Bewertung der Laborergebnisse. Für die Parameter Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtextrakt, Vergärbare Zucker, Gesamtsäure, Glucose, Fructose, Glycerin, pH-Wert, Weinsäure, Gesamte Äpfelsäure, Gesamte Milchsäure und Flüchtige Säure hat der Wissenschaftliche Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung Zielstandardabweichungen (s_{FTIR}) empfohlen, die den bei der FTIR-Untersuchung möglichen Matrixeinfluss berücksichtigen. Sie wurden mit Ausnahme der Parameter Gesamtextrakt, Vergärbare Zucker und Fructose zur Bewertung der Laborergebnisse verwendet. Für diese Parameter ist die zur Bewertung der Untersuchungsergebnisse mit herkömmlichen Methoden verwendete Zielstandardabweichung größer als die Matrixeffekte berücksichtigende Standardabweichung. Daher wurden diese Parameter mit der Zielstandardabweichung für die Ergebnisse herkömmlicher Methoden bewertet.

FTIR-Messergebnisse für oben nicht genannte Parameter, insbesondere Zuckerfreier Extrakt, Acetat und Freie Schweflige Säure werden mit derselben Zielstandardabweichung wie die Ergebnisse herkömmlicher Verfahren bewertet, weil für diese Parameter keine Matrixeffekte berücksichtigenden Standardabweichungen bekannt sind bzw. im Fall der Freien Schwefligen Säure nicht erforderlich sind. Die FTIR-Ergebnisse für Gesamte Schweflige Säure werden gemäß einer Empfehlung des Wissenschaftlichen Arbeitsausschusses FTIR-Kalibrierung vom 07.03.2018 aufgrund der Ergebnisse des methodenprüfenden Ringversuches und unter Berücksichtigung der inzwischen mehrjährigen Erfahrungen bei Laborvergleichsuntersuchungen mit der nach Horwitz berechneten Zielstandardabweichung bewertet.

Bei den Parametern Gesamte Milchsäure und Flüchtige Säure überschreitet der dreifache Betrag der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichung den Medianwert der herkömmlichen Ergebnisse. Gemäß der Empfehlung des Wissenschaftlichen Arbeitsaus-

schusses werden daher für die FTIR-Messergebnisse keine Z-Scores ausgewiesen. Die Parameter sind in den Ergebnismitteilungen nicht aufgeführt.

Die Zuverlässigkeit der Bezugswerte und die Einhaltung des Höchstwertes für den Quotienten s_L/s_Z ist beim Vergleich mit den Ergebnissen der herkömmlichen Analytik auf der Grundlage der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichungen ($s_{\bar{U}}_{FTIR}$) für alle so bewerteten Parameter gegeben. Die Z-Scores stellen in diesen Fällen eine gültige Bewertung der Laborleistung dar.

Die Abweichungen der FTIR-Laborergebnisse vom Median der herkömmlichen Untersuchungsergebnisse und die wie beschrieben berechneten Z-Scores sind in den Ergebnistabellen des Abschnittes 6 aufgeführt, aber in der Regel in den Graphiken nicht dargestellt. Die Teilnahmebescheinigungen für die Laboratorien stellen das mittels FTIR-Verfahren erhaltene Laborergebnis im Vergleich zum Median der Ergebnisse herkömmlicher Analytik dar. Für die Bewertung der einzelnen Parameter wurden die Zielstandardabweichungen $s_{\bar{U}}_{FTIR}$ bzw. $s_{exp\ herk.}$ wie oben beschrieben verwendet.

Neben dem Vergleich der FTIR-Untersuchungsergebnisse mit den Ergebnissen der herkömmlichen Methoden ist der Vergleich dieser Ergebnisse untereinander von Interesse. Als experimentelle Zielstandardabweichung (s_{FTIR}) wird hierbei die Vergleichstandardabweichung des FTIR-Verfahrens verwendet. Da deren Betrag nicht von Matrixeffekten beeinflusst wird, ist sie in der Regel deutlich kleiner als die Matrixeffekte berücksichtigende Zielstandardabweichung ($s_{\bar{U}}_{FTIR}$), mit der überwiegend die FTIR-Laborergebnisse beim Vergleich mit den Ergebnissen herkömmlicher Untersuchungsverfahren bewertet werden. Die Quotienten s_L/s_{FTIR} zeigen, inwieweit die mit dieser Methode erzielbare Vergleichbarkeit von FTIR-Ergebnissen erreicht wurde. Darüber hinaus ermöglicht die Standardabweichung s_{FTIR} wegen ihres gegenüber der Standardabweichung $s_{\bar{U}}_{FTIR}$ geringeren Betrages die empfindlichere Erkennung von Unterschieden zwischen den Ergebnissen mit verschiedenen FTIR-Geräten und vor allem die Abschätzung der Matrixempfindlichkeit von Kalibrierungen.

In der Tabelle 4 werden daher die wesentlichen beschreibenden Daten einer ausschließlich die FTIR-Ergebnisse berücksichtigenden Auswertung der von den Labors eingesandten, mit deren Produktkalibrierungen erhaltenen FTIR-Messergebnisse zusammengefasst.

Diese wurden, wie bereits bei der Auswertung früherer Laborvergleichsuntersuchungen und anders als bei den Ergebnissen der herkömmlichen Untersuchungsmethoden nicht unter Ausschluss stark abweichender Laborergebnisse, sondern durch ein robustes Verfahren zur Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung erhalten. Der Median aller FTIR-Messergebnisse einschließlich der Ausreißer bleibt Bezugswert. Ausreißer werden nicht ausgeschlossen, sondern ihr Einfluss auf Mittelwert und Standardabweichung vermindert.

Da wirkliche Ausreißer bei den Ergebnissen der FTIR-Messungen selten, aber eine zu breite homogene Streuung häufiger ist, wird durch die robuste Berechnungsweise ein "Zuschneiden" der Ergebnisse auf die Zielstandardabweichung vermieden. Die Streuung der Laborergebnisse erhöhende Einflüsse, wie die Verwendung ungeeigneter Kalibrierungen und Unterlassen

von notwendigen Slope-Interzept-Korrekturen, werden so im Gesamtergebnis deutlicher erkennbar, ohne die Ermittlung zutreffender Z-Scores für einzelne Laborergebnisse zu beeinträchtigen, sofern genügend Laborergebnisse für eine ausreichende Sicherheit des Bezugswertes vorliegen. Dies ist für die Parameter Gesamtextrakt und Acetat nicht der Fall, weil die Anzahl der Laborergebnisse zu diesen Parametern für eine aussagekräftige Bewertung zu gering ist. Sie sind in der Tabelle 4 nicht aufgeführt.

Geht man davon aus, dass in der überwiegenden Zahl der teilnehmenden Laboratorien geeignete Kalibrierungen verwendet und somit gültige Medianwerte erhalten werden, kann jeder Teilnehmer selbst mit den Medianwerten und den experimentellen Zielstandardabweichungen (s_{FTIR}) Z-Scores für den Vergleich der FTIR-Ergebnisse untereinander nach der Formel „Z-Score = (Messwert – Medianwert)/ s_{FTIR} “ berechnen. Diese werden daher im Abschnitt 6 in den Tabellen der Laborergebnisse für die einzelnen Parameter nicht wiedergeben und sind in den Ergebnismitteilungen für die einzelnen Laboratorien ebenfalls nicht enthalten. Die Streuung dieser Messergebnisse wird neben dem Pflegezustand der Geräte von den unterschiedlichen eingesetzten Produktkalibrierungen und den ggf. durchgeführten Slope-Interzept-Korrekturen geprägt.

Systematische Abweichungen der eigenen Ergebnisse vom mittleren Ergebnis der FTIR-Untersuchungen geben unter Berücksichtigung der Ergebnisse der herkömmlichen Methoden Hinweise auf die Eignung der eigenen Kalibrierung bzw. ihrer Anpassung an das eigene Laborgerät und sollten, falls unbefriedigend, Anlass zu Verbesserungsmaßnahmen geben.

Kriterien für die erreichte Gesamtleistung der Laboratorien respektive der eingesetzten Kalibrierungen ergeben sich aus dem Vergleich der gefundenen robusten Standardabweichungen der Laborergebnisse (s_L) mit den nach Horwitz berechneten, im Allgemeinen von geeigneten analytischen und beherrschten Verfahren erreichten Vergleichstandardabweichungen sowie mit den Vergleichstandardabweichungen (s_{FTIR}), die bei Ringversuchen zur Prüfung der FTIR-Methode erhalten wurden. Hierzu werden die Quotienten s_L/s_H und s_L/s_{FTIR} verwendet. Sind die Quotienten s_L/s_H bzw. s_L/s_{FTIR} blau (Wert > 1,5) bzw. rot (Wert > 2,0) markiert, wird die Vergleichstandardabweichung durch die Laborstandardabweichung (s_L) für diese Parameter signifikant bzw. hoch signifikant überschritten.

In Tabelle 4 wird der Wert 1,5 für den Quotienten s_L/s_{FTIR} nur bei den Parametern Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Glycerin und Freie Schweflige Säure eingehalten. Bei vier der 12 bewerteten Parameter liegt der Wert des Quotienten s_L/s_{FTIR} zwischen 1,5 und dem Höchstwert von 2,0, bei vier Parametern über dem Höchstwert. Es wird wieder deutlich, dass bei den FTIR-Untersuchungen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens nicht erreicht wurde bzw. zumindest ein Teil der eingesetzten Produktkalibrierungen in hohem Maße gegenüber den vorliegenden Matrixunterschieden empfindlich ist. Darüber hinaus ist zu beachten, dass – vor allem infolge der großen Standardabweichungen der Laborergebnisse trotz ausreichender Ergebnisanzahl – die Daten der Spalte "Quotient u_M/s_{FTIR} " nur in drei Fällen eine uneingeschränkte, in sieben Fällen eine eingeschränkte und in zwei Fällen eine unzureichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes (Mittelwert/Median) anzeigen.

Tabelle 4: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen

Parameter	Alle Werte	Mittel-Wert	Median-Wert	Labor-Stdabw. SL	Zielstdabw. n. Horwitz SH	Zielstdabw. exp. FTIR SFTIR	Quotient SL/SH	Quotient SL/SFTIR	Quotient UM/SFTIR
Relative Dichte 20 °C/20 °C	32	1,000925	1,001078	0,000108		0,000146		0,74	0,13
Vorhandener Alkohol [g/L]	33	91,93	91,89	0,7694	2,6323	0,739	0,29	1,04	0,18
Vergärbare Zucker [g/L]	33	23,85	23,75	0,9362	0,8340	0,354	1,12	2,64	0,46
Glucose [g/L]	29	11,62	11,70	0,4862	0,4571	0,288	1,06	1,69	0,31
Fructose [g/L]	29	12,35	12,32	0,5010	0,4774	0,222	1,05	2,28	0,42
Glycerin [g/L]	26	5,085	5,100	0,2978	0,2258	0,265	1,32	1,12	0,22
pH-Wert	31	3,067	3,060	0,0653		0,0188		3,47	0,62
Gesamtsäure [g/L]	32	5,808	5,805	0,1526	0,2520	0,0816	0,61	1,87	0,33
Weinsäure [g/L]	30	2,704	2,700	0,2287	0,1315	0,132	1,74	1,73	0,32
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	31	1,359	1,360	0,2175	0,0735	0,0975	2,96	2,23	0,40
Freie Schweflige Säure [mg/L]	9	26,14	25,00	3,0648	2,4640	2,46	1,24	1,25	0,42
Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	9	134,64	134,00	19,413	10,258	10,26	1,89	1,89	0,63

Erläuterungen zu Tabelle 4:

Blaue Markierungen kennzeichnen auffällige Befunde.

Rote Markierungen kennzeichnen die Überschreitung von Grenzwerten.

Alle Werte = Gesamtzahl der betrachteten Werte

Mittelwert = Robuster Mittelwert

Labor-Stdabw. (SL) = Robuste Standardabweichung der Werte zwischen den Laboratorien

Zielstdabw. n. Horwitz (SH) = Zielstandardabweichung berechnet nach Horwitz

Zielstdabw. exp. FTIR (SFTIR) = Zielstandardabweichung aus experimentellen Daten (Vergleichstandardabweichung aus der Methodenvvalidierung des FTIR-Verfahrens)

Quotient (SL/SH) = Quotient aus der Robusten Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung nach Horwitz

Quotient (SL/SFTIR) = Quotient aus der Robusten Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung für die Bewertung der Ergebnisse des FTIR-Verfahrens

Quotient (UM/SFTIR) = Quotient aus dem Standardfehler des Robusten Mittelwertes und der Zielstandardabweichung für die Bewertung der Ergebnisse des FTIR-Verfahrens

Schließlich ist von Interesse, inwieweit die Zentralwerte (Mittelwerte bzw. Mediane) der Ergebnisse der Vergleichsverfahren (herkömmliche Verfahren) und des FTIR-Verfahrens übereinstimmen respektive voneinander abweichen. Anhaltspunkte für das Auftreten und Ausmaß von Matrixeinflüssen liefert die Abweichung des Medians der FTIR-Ergebnisse vom Median der Ergebnisse der Vergleichsmethoden sowie der Z-Score, der nach Division dieser Abweichung durch den Wert der jeweiligen Zielstandardabweichung, in der Regel der Matrixeffekte berücksichtigenden Übereinstimmungsstandardabweichung ($s_{\text{Ü FTIR}}$) erhalten wird. Diese Daten enthält Tabelle 5.

Die absoluten Werte der Z-Scores liegen bei sieben Parametern unter 1,0. Sie zeigen damit an, dass bei diesen Parametern kein wesentlicher Matrixeffekt vorgelegen hat. Derartige Differenzen werden auch zwischen den mittleren Ergebnissen herkömmlicher Verfahren beobachtet. Sie sind nicht ungewöhnlich bzw. für die praktische Nutzung der Untersuchungsergebnisse nicht relevant. Damit eignen sich die Z-Scores der Laborergebnisse für diese Parameter zur Prüfung auf die Eignung und Pflege der eingesetzten Kalibrierung. Der Z-Score für die Parameter Vergärbare Zucker, Glucose und Freie Schweflige Säure ist mäßig erhöht. Bei einem absoluten Z-Scorebetrag über 1,5 wird ein zu beachtender Matrixeffekt für die Parameter pH-Wert und Gesamte Äpfelsäure angezeigt.

Tabelle 5: Vergleich der Mediane der Untersuchungsergebnisse mit FTIR und den herkömmlichen Verfahren

Parameter [Einheit]	Median FTIR	Median herk. Verf.	Abweichung	ZielStdAbw	Z-Score
Relative Dichte 20 °C/20 °C	1,001078	1,00090	0,000178	0,000190	0,93
Vorhandener Alkohol [g/L]	91,89	91,76	0,130	0,886	0,15
Vergärbare Zucker [g/L]	23,75	24,40	-0,650	0,584	-1,11
Glucose [g/L]	11,70	12,14	-0,440	0,408	-1,08
Fructose [g/L]	12,32	12,40	-0,085	0,330	-0,26
Glycerin [g/L]	5,100	4,800	0,300	0,348	0,86
pH-Wert	3,060	2,920	0,140	0,049	2,84
Gesamtsäure [g/L]	5,805	5,775	0,030	0,145	0,21
Weinsäure [g/L]	2,700	2,770	-0,070	0,227	-0,31
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	1,360	0,836	0,525	0,218	2,41
Freie Schweflige Säure [mg/L]	25,00	22,00	3,00	2,34	1,28
Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	134,00	136,00	-2,00	10,39	-0,19

6 Ergebnisse zu den einzelnen Parametern

6.1 Darstellung der analytischen Ergebnisse

Die analytischen Ergebnisse werden jeweils in Form von drei Tabellen und in der Regel zwei Graphiken dargestellt.

Die Laborergebnistabelle enthält anonymisiert alle Angaben, die einzelne Laboratorien betreffen. Auswertenummern ohne Ergebnisse werden nicht aufgeführt, weil dies die Übersichtlichkeit des Berichtes verbessert.

6.1.1 Aufbau der Laborergebnistabelle

Spalte 1:	Auswerte-Nummer des Laboratoriums
Spalte 2:	Kennung bzw. Kurzbezeichnung der angewandten Analysemethode
Spalte 3:	Ergebniswert des Laboratoriums
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, z. B. mittels „(*)“

6.1.2 Aufbau der Tabelle der deskriptiven Ergebnisse

In der Tabelle 'Deskriptive Ergebnisse' werden die beschreibenden statistischen Werte angegeben, die aus allen einbezogenen (Daten, die nicht mehr als 50 % vom Median abweichen), mit herkömmlichen Methoden erhaltenen Laborwerten (Spalte: alle Daten) bzw. den nach Ausschluss stark abweichender Ergebnisse (Z-Score > |5|) verbleibenden Daten (Spalte: ber. Daten) berechnet wurden. Sie beschreiben die Grundlage der Bewertung der Laborleistungen. Falls es zweckmäßig ist, können in dieser Tabelle eine Spalte oder Zeilen entfallen oder die Tabelle um zusätzliche Spalten erweitert werden.

Titelzeile:	Ergebnisse für [den bestimmten Analyseparameter];	alle Daten;	ber. Daten
Zeile 1	Anzahl der einbezogenen Laboratorien, die diesen Parameter bearbeitet haben		
Zeile 2:	Minimum: kleinster einbezogener Ergebniswert		
Zeile 3:	Mittelwert aus allen einbezogenen Ergebniswerten		
Zeile 4:	Median aller einbezogenen Ergebniswerte		
Zeile 5:	Maximum: größter einbezogener Ergebniswert		
Zeile 6:	Laborstandardabweichung: Standardabweichung aus allen einbezogenen Ergebniswerten (s_L)		
Zeile 7:	Standardfehler des Mittelwertes der einbezogenen Ergebniswerte (u_M)		
Zeile 8:	Zielstandardabweichung: berechnet nach Horwitz (s_H)		
Zeile 9:	Zielstandardabweichung: experimentelle Vergleichstandardabweichung ($s_{exp\ herk.}$)		
Zeile 10:	Zielstandardabweichung: experimentelle Matrixeffekte berücksichtigende Standardabweichung für Ergebnisse des FTIR-Verfahrens ($s_{U\ FTIR}$)		
Zeile 11	Horrat-Wert (s_L/s_H): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 8		
Zeile 12	Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 9		
Zeile 13	Quotient ($s_L/s_{U\ FTIR}$): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 10		
Zeile 14	Quotient (u_M/s_H): Quotient der Werte in Zeile 7 und Zeile 8		
Zeile 15	Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$): Quotient der Werte in Zeile 7 und Zeile 9		
Zeile 16	Quotient ($u_M/s_{U\ FTIR}$): Quotient der Werte in Zeile 7 und Zeile 10		

6.1.3 Aufbau der Tabelle mit den Angaben zu den Analyseverfahren

Die Tabelle mit den Angaben zu den Analyseverfahren gibt einen Überblick über die zur Bestimmung des jeweiligen Parameters eingesetzten Analyseverfahren und die Häufigkeit ihrer Anwendung mit einer orientierenden Information über eventuell verfahrensbedingte Ergebnisunterschiede und Ergebnisstreuungen. Hierzu dient eine Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung nach robusten statistischen Methoden, wodurch der Einfluss einzelner stärker abweichender Laborergebnisse vermindert wird.

- Spalte 1: Kodierung der Analysemethode in der Tabelle der Laborergebnisse
- Spalte 2: Kurzbeschreibung der Analysemethode
- Spalte 3: Häufigkeit des Einsatzes der Analysemethode
- Spalte 4: Robuster Mittelwert der mit der Analysemethode erstellten Laborergebnisse
- Spalte 5: Robuste Standardabweichung der mit der Analysemethode erstellten Laborergebnisse

6.1.4 Aufbau der Graphiken

Zur Veranschaulichung und zum optischen Vergleich werden für jeden Parameter in der Regel sowohl die Abweichungen vom Median als auch die Z-Scores dargestellt. Beide Graphiken geben einen Eindruck über die Verteilung der Analysedaten. Die Darstellungsmaßstäbe wurden 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 Regel wurden nur die vorliegenden Laborergebnisse herkömmlicher Methoden einschließlich ^1H -Kernresonanzspektroskopie dargestellt.

In der ersten Graphik werden die Abweichungen der Laborergebnisse vom Median in der Reihenfolge der Auswertenummern dargestellt. Der „0-Wert“ entspricht exakt dem Median, dessen Betrag in der Graphik-Überschrift aufgeführt wird. Die Skala wurde so gewählt, dass die Abweichungsbeträge in der Regel vollständig dargestellt sind. Es wird dabei in Kauf genommen, dass bei erheblichen Abweichungen einzelner Laboratorien die geringen Abweichungen vom Median nicht bestmöglich dargestellt werden. Die Säulendarstellungen können unmittelbar mit den gewohnten analytischen Maßstäben verglichen werden. 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.

Bei der zweiten Graphik wurden die aufsteigend sortierten Z-Score-Werte der Labors dargestellt. 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 bzw. 3 eingetragenen Linien kennzeichnen dieselben Bewertungsbereiche wie in der ersten Graphik. Die Skala zur Darstellung der Z-Scores wurde einheitlich für alle Graphiken auf den Bereich von -5 bis +5 festgelegt, so dass größere Z-Scores, die in der Regel nur bei einzelnen, stark abweichenden Ergebnissen erhalten werden, nicht vollständig dargestellt werden.

6.2 Relative Dichte 20 °C/20 °C**6.2.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 8.4	1,00073	-0,000170	-1,29	
3	LwK 8.4	1,00100	0,000100	0,76	
4	LwK 8.4	1,00088	-0,000020	-0,15	
5	LwK 8.4	1,00110	0,000200	1,52	
6	LwK 8.4	1,00093	0,000030	0,23	
7	LwK 8.4	1,00090	0,000000	0,00	
8	LwK 8.4	1,00109	0,000190	1,44	
9	LwK 8.4	1,00120	0,000300	2,27	
10	LwK 8.4	1,00090	0,000000	0,00	
12	LwK 8.4	1,00102	0,000120	0,91	
14	LwK 8.4	1,00070	-0,000200	-1,52	
15	LwK 8.4	1,00095	0,000050	0,38	
16	LwK 8.4	0,99920	-0,001700	-12,88	(**)
17	LwK 8.4	1,00089	-0,000010	-0,08	
18	LwK 8.4	1,00086	-0,000040	-0,30	
19	LwK 8.4	1,00090	0,000000	0,00	
20	LwK 8.4	1,00090	0,000000	0,00	
21	LwK 8.4	1,00100	0,000100	0,76	
22	LwK 8.4	1,00085	-0,000050	-0,38	
23	LwK 8.4	1,00098	0,000080	0,61	
24	LwK 8.4	1,00084	-0,000060	-0,45	
26	LwK 8.4	1,00095	0,000050	0,38	
27	LwK 8.4	1,00080	-0,000100	-0,76	
28	LwK 8.4	1,00106	0,000160	1,21	
29	LwK 8.4	1,00100	0,000100	0,76	
30	LwK 8.4	1,00090	0,000000	0,00	
31	LwK 8.1	1,00110	0,000200	1,52	
32	LwK 8.4	1,00100	0,000100	0,76	
34	LwK 8.4	1,00080	-0,000100	-0,76	
35	LwK 8.4	1,00081	-0,000090	-0,68	
36	LwK 8.4	1,00085	-0,000050	-0,38	
37	LwK 8.4	1,00083	-0,000070	-0,53	
38	LwK 8.4	1,00090	0,000000	0,00	
39	LwK 8.4	1,00080	-0,000100	-0,76	
40	LwK 8.4	1,00086	-0,000040	-0,30	
41	LwK 8.4	1,00103	0,000130	0,98	
42	LwK 8.4	1,00105	0,000150	1,14	
43	LwK 8.4	1,00105	0,000150	1,14	
44	LwK 8.4	1,00082	-0,000080	-0,61	
45	LwK 8.4	1,00085	-0,000050	-0,38	
46	LwK 8.4	1,00088	-0,000020	-0,15	
47	LwK 8.4	1,00089	-0,000010	-0,08	
48	LwK 8.4	1,00095	0,000050	0,38	
49	LwK 8.4	1,00080	-0,000100	-0,76	
50	LwK 8.4	1,00102	0,000120	0,91	
51	LwK 8.4	1,00100	0,000100	0,76	
52	LwK 8.4	1,00098	0,000080	0,61	
53	LwK 8.4	1,00090	0,000000	0,00	
54	LwK 8.4	1,00070	-0,000200	-1,52	
55	LwK 8.4	1,00090	0,000000	0,00	
56	LwK 8.4	1,00090	0,000000	0,00	
57	LwK 8.4	1,00100	0,000100	0,76	
58	LwK 8.4	1,00098	0,000080	0,61	
59	LwK 8.4	1,00120	0,000300	2,27	
60	LwK 8.4	1,00091	0,000010	0,08	
61	LwK 8.4	1,00090	0,000000	0,00	
62	LwK 8.4	1,00081	-0,000090	-0,68	
63	LwK 8.4	1,00106	0,000160	1,21	
65	LwK 8.4	1,00097	0,000070	0,53	
66	LwK 8.4	1,00098	0,000080	0,61	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
205	FTIR	1,00160	0,000700	3,68	
207	FTIR	1,00113	0,000230	1,21	
208	FTIR	1,00068	-0,000220	-1,16	
209	FTIR	1,00110	0,000200	1,05	
211	FTIR	0,99900	-0,001900	-10,00	(**)
212	FTIR	1,00120	0,000300	1,58	
213	FTIR	1,00120	0,000300	1,58	
214	FTIR	0,99854	-0,002360	-12,42	(**)
218	FTIR	1,00120	0,000300	1,58	
219	FTIR	1,00100	0,000100	0,53	
220	FTIR	1,00100	0,000100	0,53	
221	FTIR	1,00070	-0,000200	-1,05	
222	FTIR	1,00070	-0,000200	-1,05	
225	FTIR	1,00070	-0,000200	-1,05	
231	FTIR	1,00135	0,000450	2,37	
232	FTIR	1,00120	0,000300	1,58	
233	FTIR	1,00110	0,000200	1,05	
235	FTIR	1,00100	0,000100	0,53	
236	FTIR	1,00091	0,000010	0,05	
237	FTIR	1,00110	0,000200	1,05	
240	FTIR	1,00110	0,000200	1,05	
243	FTIR	1,00106	0,000155	0,82	
245	FTIR	1,00110	0,000200	1,05	
247	FTIR	1,00110	0,000200	1,05	
248	FTIR	1,00123	0,000330	1,74	
254	FTIR	1,00102	0,000120	0,63	
255	FTIR	1,00091	0,000010	0,05	
257	FTIR	1,00090	0,000000	0,00	
259	FTIR	1,00070	-0,000200	-1,05	
264	FTIR	1,00120	0,000300	1,58	
265	FTIR	1,00120	0,000300	1,58	
266	FTIR	1,00047	-0,000430	-2,26	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 205 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{FTIR} berechnet.

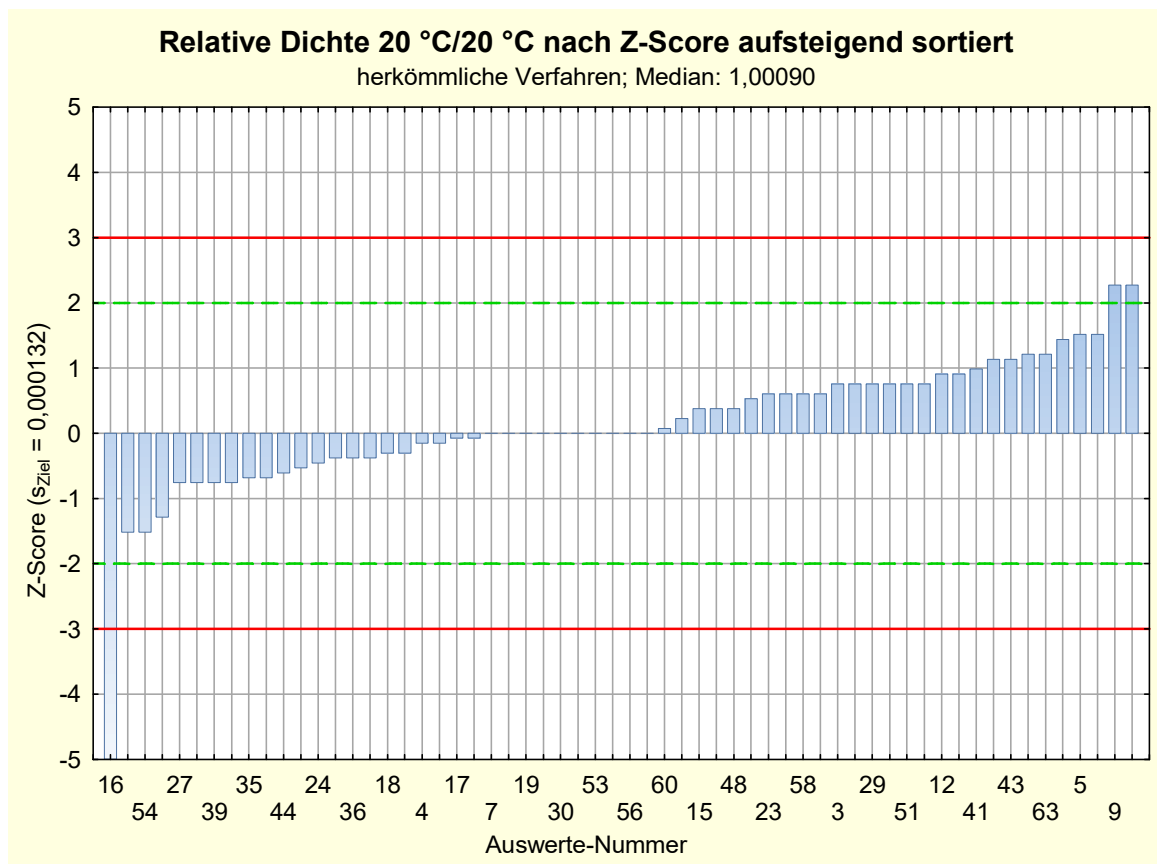
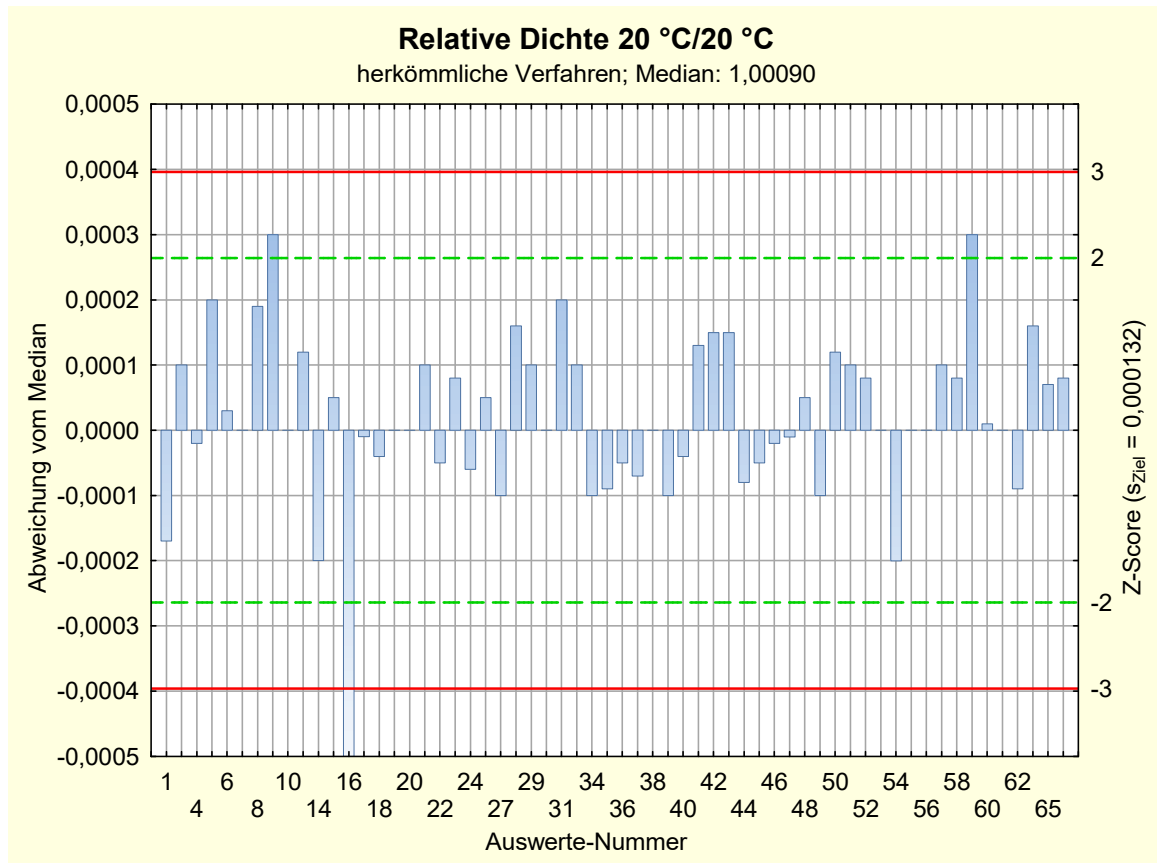
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.2.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Relative Dichte 20 °C/20 °C	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	60	59
Minimalwert	0,99920	1,00070
Mittelwert	1,000900	1,000929
Median	1,000900	1,000900
Maximalwert	1,00120	1,00120
Standardabweichung (s_L)	0,000248	0,000108
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,000032	0,000014
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,000132	0,000132
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{FTIR})	0,000190	0,000190
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,88	0,82
Quotient (s_L/s_{FTIR})	1,30	0,57
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,24	0,11
Quotient (u_M/s_{FTIR})	0,17	0,07

6.2.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufig- keit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 8.1	Pyknometrische Methode; OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2A	1	1,00110	
LwK 8.4	Biegeschwinger-Methode, OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2b	59	1,00090	0,000108
	herkömmliche Verfahren	60	1,00092	0,000108
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	32	1,00089	0,000603



6.3 Gesamtalkohol [g/L]**6.3.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,57	0,270	0,09	0,25	
2	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,20	-0,100	-0,03	-0,09	
3	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,23	-0,070	-0,02	-0,07	
4	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,40	0,100	0,03	0,09	
5	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	102,30	-1,000	-0,34	-0,94	
7	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,26	-0,040	-0,01	-0,04	
8	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,10	-0,200	-0,07	-0,19	
9	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,00	-0,300	-0,10	-0,28	
10	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,70	-2,600	-0,89	-2,45	
12	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	101,20	-2,100	-0,72	-1,98	
14	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	104,20	0,900	0,31	0,85	
15	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,44	0,140	0,05	0,13	
16	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,20	-0,100	-0,03	-0,09	
17	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,10	-0,200	-0,07	-0,19	
18	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,30	0,000	0,00	0,00	
19	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,00	0,700	0,24	0,66	
20	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,30	0,000	0,00	0,00	
22	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,30	0,000	0,00	0,00	
23	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,20	-0,100	-0,03	-0,09	
24	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,27	-0,030	-0,01	-0,03	
26	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,40	0,100	0,03	0,09	
27	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,40	0,100	0,03	0,09	
28	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,00	0,700	0,24	0,66	
29	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,00	0,700	0,24	0,66	
30	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,30	0,000	0,00	0,00	
31	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	104,20	0,900	0,31	0,85	
32	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,40	0,100	0,03	0,09	
34	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	102,67	-0,633	-0,22	-0,60	
35	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	102,68	-0,620	-0,21	-0,58	
36	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,30	0,000	0,00	0,00	
37	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,00	-0,300	-0,10	-0,28	
38	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,20	-0,100	-0,03	-0,09	
39	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,60	1,300	0,45	1,22	
40	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,67	0,370	0,13	0,35	
41	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,50	0,200	0,07	0,19	
42	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,10	0,800	0,28	0,75	
43	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	102,45	-0,850	-0,29	-0,80	
44	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	102,94	-0,360	-0,12	-0,34	
45	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	102,30	-1,000	-0,34	-0,94	
46	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,30	0,000	0,00	0,00	
47	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,60	0,300	0,10	0,28	
49	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,61	0,310	0,11	0,29	
50	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,50	0,200	0,07	0,19	
51	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,35	0,050	0,02	0,05	
52	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,60	0,300	0,10	0,28	
53	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	102,30	-1,000	-0,34	-0,94	
54	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	103,40	0,100	0,03	0,09	
55	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,80	-1,500	-0,52	-1,41	
56	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	101,31	-1,990	-0,68	-1,87	
57	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	102,70	-0,600	-0,21	-0,56	
58	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	101,98	-1,320	-0,45	-1,24	
59	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	104,40	1,100	0,38	1,03	
60	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,80	0,500	0,17	0,47	
61	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,30	0,000	0,00	0,00	
62	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	102,81	-0,490	-0,17	-0,46	
63	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	101,90	-1,400	-0,48	-1,32	
65	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,10	-0,200	-0,07	-0,19	
66	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	102,50	-0,800	-0,28	-0,75	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
202	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,37	-0,930	-0,32	-0,87	
205	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	100,90	-2,400	-0,83	-2,26	
207	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,24	-0,060	-0,02	-0,06	
208	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	91,20	-12,100	-4,16	-11,38	(**)
209	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,00	-1,300	-0,45	-1,22	
212	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,00	-0,300	-0,10	-0,28	
214	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	105,60	2,300	0,79	2,16	
220	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,30	0,000	0,00	0,00	
222	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,90	0,600	0,21	0,56	
225	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,10	-0,200	-0,07	-0,19	
232	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,90	-0,400	-0,14	-0,38	
236	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	101,70	-1,600	-0,55	-1,51	
237	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,10	-0,200	-0,07	-0,19	
240	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,90	-0,400	-0,14	-0,38	
243	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,17	-0,130	-0,04	-0,12	
245	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,53	-0,770	-0,26	-0,72	
247	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,20	-0,100	-0,03	-0,09	
254	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,00	-0,300	-0,10	-0,28	
255	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,30	-1,000	-0,34	-0,94	
257	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,70	-0,600	-0,21	-0,56	
259	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	104,30	1,000	0,34	0,94	
264	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	96,39	-6,910	-2,38	-6,50	(**)

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 202 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{exp herk.}}$ berechnet.

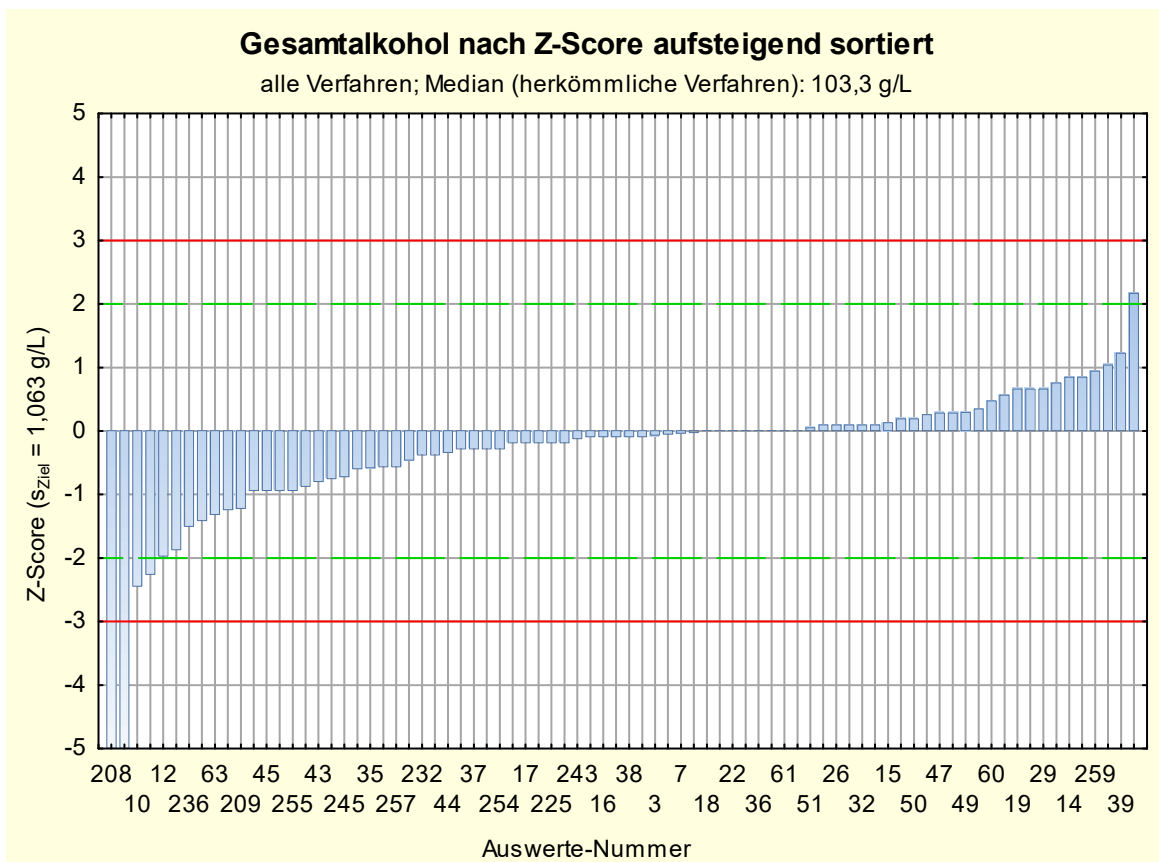
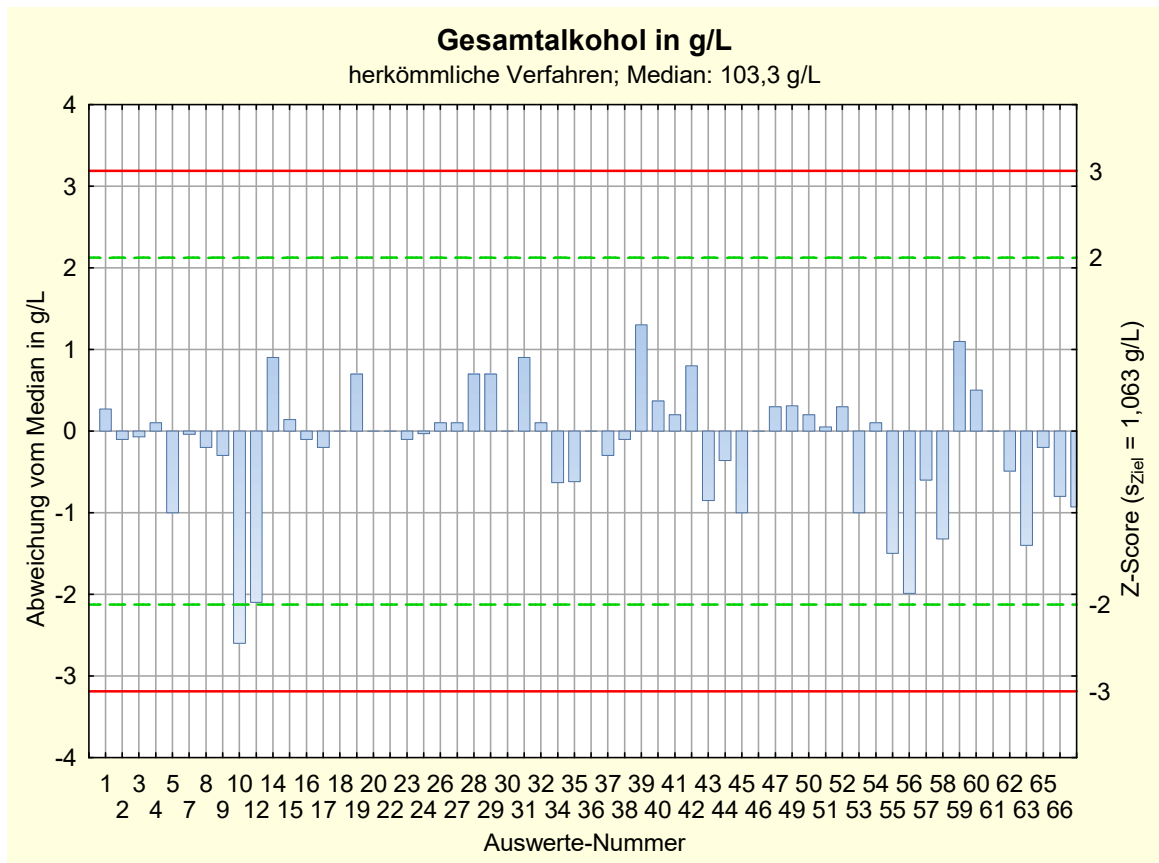
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.3.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtalkohol [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	58
Minimalwert	100,70
Mittelwert	103,132
Median	103,300
Maximalwert	104,60
Standardabweichung (s_L)	0,763
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,100
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,908
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	1,063
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,26
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	0,72
Quotient (u_M/s_H)	0,03
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,09

6.3.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	(Gesamtzucker [Glucose+Fructose, enzymat. oder HPLC]*0,47)+ Vorh. Alkohol [g/L]	46	103,24	0,614
LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	((Gesamtzucker [reduktometr.] - 1)*0,47)+ Vorh. Alkohol [g/L]	12	102,71	1,109
	herkömmliche Verfahren	58	103,20	0,632
LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	(Gesamtzucker [FTIR-Glucose+FTIR-Fructose]*0,47)+ Vorh. Alkohol [FTIR] [g/L]	22	102,86	1,718



6.4 Vorhandener Alkohol [g/L]**6.4.1 Laborergebnisse**

Bewertungsbasis: Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 2.5	92,27	0,506	0,19	0,95	
2	LwK 2.1	92,30	0,536	0,20	1,00	
3	LwK 2.9	91,55	-0,214	-0,08	-0,40	
4	LwK 2.1	92,20	0,436	0,17	0,81	
5	LwK 2.9	90,40	-1,364	-0,52	-2,55	
6	LwK 2.9	92,34	0,576	0,22	1,08	
7	LwK 2.9	91,58	-0,184	-0,07	-0,34	
8	LwK 2.9	91,80	0,036	0,01	0,07	
9	LwK 2.9	91,70	-0,064	-0,02	-0,12	
10	LwK 2.5	90,60	-1,164	-0,44	-2,18	
12	LwK 2.1	90,10	-1,664	-0,63	-3,11	
14	LwK 2.4	91,97	0,206	0,08	0,39	
15	LwK 2.9	91,73	-0,034	-0,01	-0,06	
16	LwK 2.4	90,74	-1,024	-0,39	-1,91	
17	LwK 2.4	92,13	0,366	0,14	0,68	
18	LwK 2.9	91,60	-0,164	-0,06	-0,31	
19	LwK 2.9	92,50	0,736	0,28	1,38	
20	LwK 2.9	92,13	0,366	0,14	0,68	
21	LwK 2.9	91,46	-0,304	-0,12	-0,57	
22	LwK 2.9	91,47	-0,294	-0,11	-0,55	
23	LwK 2.4	91,30	-0,464	-0,18	-0,87	
24	LwK 2.7	91,94	0,176	0,07	0,33	
26	LwK 2.1	92,00	0,236	0,09	0,44	
27	LwK 2.5	92,25	0,486	0,18	0,91	
28	LwK 2.9	92,70	0,936	0,36	1,75	
29	LwK 2.9	92,30	0,536	0,20	1,00	
30	LwK 2.9	91,50	-0,264	-0,10	-0,49	
31	LwK 2.4	93,00	1,236	0,47	2,31	
32	LwK 2.4	91,70	-0,064	-0,02	-0,12	
34	LwK 2.1	91,76	0,000	0,00	0,00	
35	LwK 2.4	91,02	-0,744	-0,28	-1,39	
36	LwK 2.9	91,90	0,136	0,05	0,25	
37	LwK 2.4	91,55	-0,214	-0,08	-0,40	
38	LwK 2.9	92,10	0,336	0,13	0,63	
39	LwK 2.9	92,40	0,636	0,24	1,19	
40	LwK 2.9	92,30	0,536	0,20	1,00	
41	LwK 2.9	92,00	0,236	0,09	0,44	
42	LwK 2.9	92,00	0,236	0,09	0,44	
43	LwK 2.9	91,50	-0,264	-0,10	-0,49	
44	LwK 2.9	91,46	-0,304	-0,12	-0,57	
45	LwK 2.1	91,80	0,036	0,01	0,07	
46	LwK 2.4	91,50	-0,264	-0,10	-0,49	
47	LwK 2.4	92,03	0,266	0,10	0,50	
48	LwK 2.1	90,64	-1,124	-0,43	-2,10	
49	LwK 2.9	92,00	0,236	0,09	0,44	
50	LwK 2.9	91,90	0,136	0,05	0,25	
51	LwK 2.1	91,90	0,136	0,05	0,25	
52	LwK 2.9	91,64	-0,124	-0,05	-0,23	
53	LwK 2.4	91,20	-0,564	-0,21	-1,05	
54	LwK 2.9	92,20	0,436	0,17	0,81	
55	LwK 2.5	90,90	-0,864	-0,33	-1,61	
56	LwK 2.5	90,27	-1,494	-0,57	-2,79	
57	LwK 2.5	92,10	0,336	0,13	0,63	
58	LwK 2.5	90,65	-1,114	-0,42	-2,08	
59	LwK 2.4	93,70	1,936	0,74	3,62	
60	LwK 2.9	92,40	0,636	0,24	1,19	
61	LwK 2.5	91,75	-0,014	-0,01	-0,03	
62	LwK 2.5	90,97	-0,794	-0,30	-1,48	
63	LwK 2.5	90,30	-1,464	-0,56	-2,74	
65	LwK 2.9	91,70	-0,064	-0,02	-0,12	
66	LwK 2.4	91,10	-0,664	-0,25	-1,24	

Fortsetzung Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
202	LwK 2.8	91,70	-0,064	-0,02	-0,07	
205	LwK 2.8	89,80	-1,964	-0,75	-2,22	
207	LwK 2.8	91,84	0,076	0,03	0,09	
208	LwK 2.8	91,20	-0,564	-0,21	-0,64	
209	LwK 2.8	91,10	-0,664	-0,25	-0,75	
211	LwK 2.8	92,97	1,206	0,46	1,36	
212	LwK 2.8	91,20	-0,564	-0,21	-0,64	
213	LwK 2.8	90,90	-0,864	-0,33	-0,98	
214	LwK 2.8	92,40	0,636	0,24	0,72	
218	LwK 2.8	92,64	0,876	0,33	0,99	
219	LwK 2.8	91,50	-0,264	-0,10	-0,30	
220	LwK 2.8	91,89	0,126	0,05	0,14	
221	LwK 2.8	92,31	0,546	0,21	0,62	
222	LwK 2.8	92,70	0,936	0,36	1,06	
225	LwK 2.8	92,70	0,936	0,36	1,06	
231	LwK 2.8	92,70	0,936	0,36	1,06	
232	LwK 2.8	91,90	0,136	0,05	0,15	
233	LwK 2.8	92,58	0,816	0,31	0,92	
235	LwK 2.8	92,75	0,986	0,38	1,11	
236	LwK 2.8	91,10	-0,664	-0,25	-0,75	
237	LwK 2.8	92,00	0,236	0,09	0,27	
240	LwK 2.8	92,10	0,336	0,13	0,38	
243	LwK 2.8	91,85	0,081	0,03	0,09	
245	LwK 2.8	91,30	-0,464	-0,18	-0,52	
247	LwK 2.8	92,70	0,936	0,36	1,06	
248	LwK 2.8	92,66	0,896	0,34	1,01	
254	LwK 2.8	91,90	0,136	0,05	0,15	
255	LwK 2.8	91,40	-0,364	-0,14	-0,41	
257	LwK 2.8	91,70	-0,064	-0,02	-0,07	
259	LwK 2.8	93,40	1,636	0,62	1,85	
264	LwK 2.8	86,43	-5,334	-2,03	-6,02	(**)
265	LwK 2.8	91,45	-0,314	-0,12	-0,35	
266	LwK 2.8	91,80	0,036	0,01	0,04	

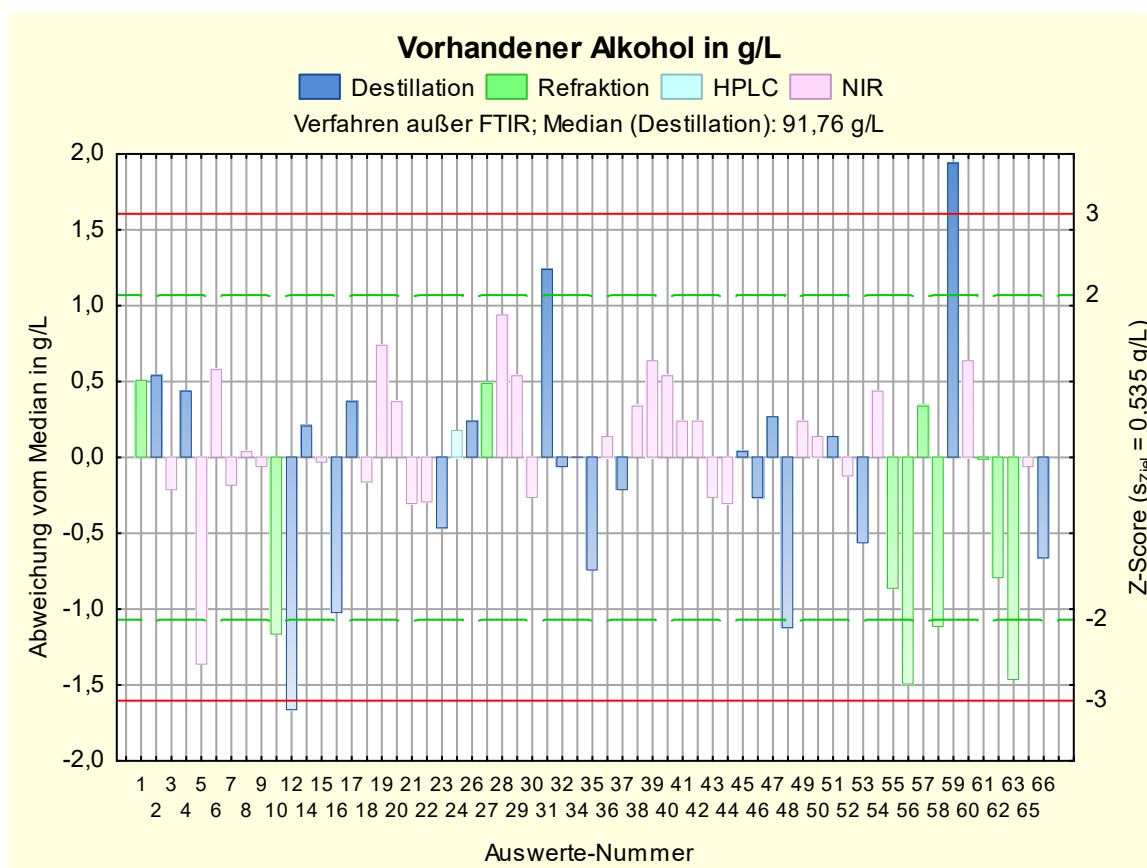
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 202 wurden mit der Zielstandardabweichung $S_{\text{Ü FTIR}}$ berechnet.
 Rot markierte Werte wurden bei der Auswertung aus der Einheit %vol mit dem Faktor 7,8924 umgerechnet.
 Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.4.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vorhandenen Alkohol [g/L] nur Destillationsverfahren	alle Daten
Gültige Werte	21
Minimalwert	90,10
Mittelwert	91,697
Median	91,764
Maximalwert	93,70
Standardabweichung (s_L)	0,797
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,174
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,629
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,535
Zielstandardabweichung, experimentell ($S_{\text{Ü FTIR}}$)	0,886
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,30
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,49
Quotient ($s_L/S_{\text{Ü FTIR}}$)	0,90
Quotient (u_M/s_H)	0,07
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,33
Quotient ($u_M/S_{\text{Ü FTIR}}$)	0,20

6.4.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 2.1	Destillation nach Neutralisation; OIV-MA-AS312-01A Nr. 4A oder Nr. 4B	8	91,65	0,764
LwK 2.4	Einfache direkte Destillation nach AVV V2	13	91,67	0,711
	Destillationsverfahren	21	91,66	0,695
LwK 2.5	Berechnung aus relativer Dichte und Refraktion	10	91,21	0,913
LwK 2.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	1	91,94	
LwK 2.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	33	91,93	0,769
LwK 2.9	Nah-Infrarotspektroskopie	29	91,89	0,415



6.5 Gesamtextrakt [g/L]**6.5.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.3 (herk.)	41,9	-0,25	-0,18	-0,42	
2	LwK 3.2	41,8	-0,35	-0,26	-0,59	
3	LwK 3.3 (herk.)	42,3	0,15	0,11	0,25	
4	LwK 3.3 (herk.)	42,3	0,15	0,11	0,25	
5	LwK 3.3 (herk.)	42,0	-0,15	-0,11	-0,25	
6	LwK 3.3 (herk.)	42,5	0,35	0,26	0,59	
7	LwK 3.3 (herk.)	42,2	0,05	0,04	0,08	
8	LwK 3.3 (herk.)	42,6	0,45	0,33	0,76	
9	LwK 3.3 (herk.)	42,9	0,75	0,55	1,26	
10	LwK 3.3 (herk.)	41,6	-0,55	-0,41	-0,93	
12	LwK 3.3 (herk.)	42,0	-0,15	-0,11	-0,25	
15	LwK 3.3 (herk.)	42,3	0,15	0,11	0,25	
16	LwK 3.3 (herk.)	42,1	-0,05	-0,04	-0,08	
17	LwK 3.3 (herk.)	42,3	0,11	0,08	0,19	
18	LwK 3.3 (herk.)	42,0	-0,15	-0,11	-0,25	
19	LwK 3.3 (herk.)	42,5	0,35	0,26	0,59	
20	LwK 3.3 (herk.)	42,2	0,05	0,04	0,08	
21	LwK 3.3 (herk.)	42,5	0,35	0,26	0,59	
22	LwK 3.2	41,7	-0,45	-0,33	-0,76	
23	LwK 3.3 (herk.)	42,2	0,05	0,04	0,08	
24	LwK 3.3 (herk.)	41,8	-0,35	-0,26	-0,59	
26	LwK 3.2	42,5	0,35	0,26	0,59	
27	LwK 3.3 (herk.)	41,8	-0,35	-0,26	-0,59	
28	LwK 3.3 (herk.)	42,8	0,65	0,48	1,09	
29	LwK 3.3 (herk.)	42,6	0,45	0,33	0,76	
30	LwK 3.3 (herk.)	42,1	-0,05	-0,04	-0,08	
31	LwK 3.3 (herk.)	42,9	0,75	0,55	1,26	
32	LwK 3.3 (herk.)	42,5	0,35	0,26	0,59	
34	LwK 3.2	42,1	-0,05	-0,04	-0,08	
35	LwK 3.3 (herk.)	41,6	-0,55	-0,41	-0,93	
36	LwK 3.3 (herk.)	42,1	-0,05	-0,04	-0,08	
37	LwK 3.3 (herk.)	41,9	-0,25	-0,18	-0,42	
38	LwK 3.3 (herk.)	42,3	0,15	0,11	0,25	
39	LwK 3.3 (herk.)	42,1	-0,05	-0,04	-0,08	
40	LwK 3.3 (herk.)	42,3	0,15	0,11	0,25	
41	LwK 3.3 (herk.)	42,4	0,25	0,18	0,42	
42	LwK 3.3 (herk.)	42,4	0,25	0,18	0,42	
43	LwK 3.3 (herk.)	42,2	0,05	0,04	0,08	
44	LwK 3.3 (herk.)	41,8	-0,35	-0,26	-0,59	
45	LwK 3.2	42,2	0,05	0,04	0,08	
46	LwK 3.3 (herk.)	42,0	-0,15	-0,11	-0,25	
47	LwK 3.3 (herk.)	42,2	0,05	0,04	0,08	
48	LwK 3.2	41,8	-0,35	-0,26	-0,59	
49	LwK 3.3 (herk.)	42,0	-0,15	-0,11	-0,25	
50	LwK 3.3 (herk.)	42,4	0,25	0,18	0,42	
51	LwK 3.2	42,5	0,35	0,26	0,59	
52	LwK 3.3 (herk.)	42,0	-0,15	-0,11	-0,25	
53	LwK 3.3 (herk.)	41,9	-0,25	-0,18	-0,42	
54	LwK 3.3 (herk.)	41,8	-0,35	-0,26	-0,59	
55	LwK 3.3 (herk.)	41,9	-0,25	-0,18	-0,42	
56	LwK 3.3 (herk.)	41,6	-0,57	-0,42	-0,96	
57	LwK 3.3 (herk.)	42,5	0,35	0,26	0,59	
58	LwK 3.3 (herk.)	41,9	-0,25	-0,18	-0,42	
59	LwK 3.3 (herk.)	43,7	1,55	1,14	2,61	
60	LwK 3.3 (herk.)	42,4	0,25	0,18	0,42	
61	LwK 3.3 (herk.)	42,1	-0,05	-0,04	-0,08	
62	LwK 3.3 (herk.)	41,6	-0,55	-0,41	-0,93	
63	LwK 3.3 (herk.)	42,0	-0,15	-0,11	-0,25	
65	LwK 3.3 (herk.)	42,4	0,25	0,18	0,42	
66	LwK 3.3 (herk.)	42,1	-0,05	-0,04	-0,08	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
202	FTIR (gemessen)	42,0	-0,15	-0,11	-0,25	
207	FTIR-Basis	42,8	0,65	0,48	1,09	
208	FTIR-Basis	42,4	0,25	0,18	0,42	
209	FTIR-Basis	42,7	0,55	0,41	0,93	
211	FTIR (gemessen)	37,6	-4,54	-3,34	-7,64	(**)
212	FTIR (gemessen)	43,3	1,15	0,85	1,94	
220	FTIR-Basis	42,5	0,35	0,26	0,59	
221	FTIR-Basis	41,8	-0,35	-0,26	-0,59	
222	FTIR (gemessen)	42,6	0,42	0,31	0,71	
225	FTIR (gemessen)	42,0	-0,15	-0,11	-0,25	
233	FTIR (gemessen)	42,4	0,25	0,18	0,42	
236	FTIR-Basis	41,9	-0,25	-0,18	-0,42	
237	FTIR-Basis	42,8	0,65	0,48	1,09	
240	FTIR-Basis	42,8	0,65	0,48	1,09	
255	herk./FTIR 1	41,9	-0,25	-0,18	-0,42	
257	herk./FTIR 1	42,1	-0,05	-0,04	-0,08	
259	FTIR-Basis	42,2	0,05	0,04	0,08	
264	FTIR (gemessen)	41,0	-1,20	-0,88	-2,02	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 202 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{exp herk.}}$ berechnet.

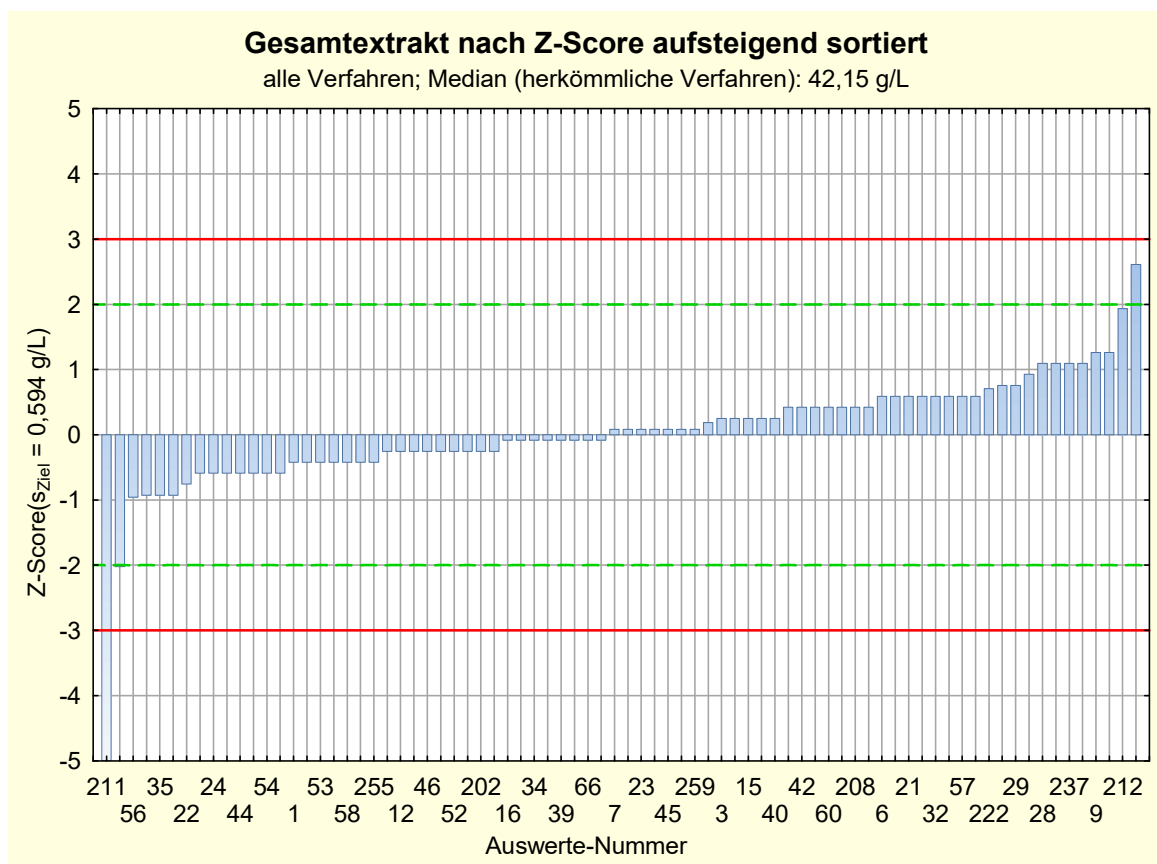
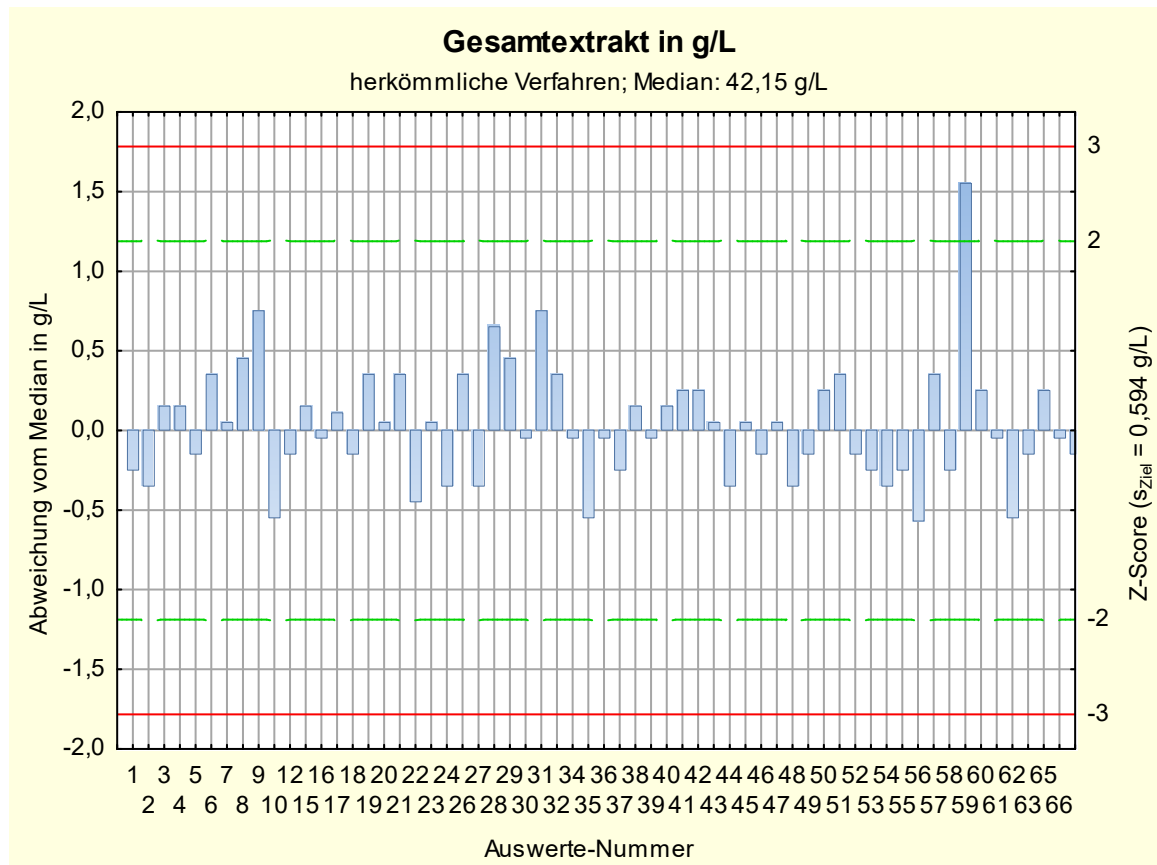
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.5.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtextrakt [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	60
Minimalwert	41,6
Mittelwert	42,18
Median	42,15
Maximalwert	43,7
Standardabweichung (s_L)	0,374
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,048
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,358
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,594
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,28
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	0,63
Quotient (u_M/s_H)	0,04
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,08

6.5.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 3.2	Berechnung nach Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	7	42,09	0,379
LwK 3.3	Berechnung nach Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebenen Methode)	53	42,17	0,328
	herkömmliche Verfahren	60	42,16	0,335
FTIR (gemessen)	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (nur bei Ermittlung aus Infrarotspektrum)	7	41,90	1,203
herk./FTIR 1	Berechnung nach Tabarie (Basis: Dichte nach LwK 8.1 bis 8.4 + FTIR-Alkohol)	2	42,00	0,160
FTIR-Basis	Berechnung nach Tabarie (Basis: FTIR-Dichte + FTIR-Alkohol)	9	42,44	0,435



6.6 Zuckerfreier Extrakt [g/L]**6.6.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.3 (herk.)	17,8	0,00	0,00	0,00	
2	LwK 3.2	17,6	-0,25	-0,38	-0,24	
3	LwK 3.3 (herk.)	17,5	-0,30	-0,46	-0,29	
4	LwK 3.3 (herk.)	18,1	0,30	0,46	0,29	
5	LwK 3.3 (herk.)	16,8	-1,00	-1,53	-0,95	
7	LwK 3.3 (herk.)	17,8	0,00	0,00	0,00	
8	LwK 3.3 (herk.)	18,7	0,90	1,38	0,86	
9	LwK 3.3 (herk.)	19,0	1,20	1,84	1,14	
10	LwK 3.3 (herk.)	20,2	2,40	3,68	2,29	
12	LwK 3.3 (herk.)	18,4	0,63	0,97	0,60	
15	LwK 3.3 (herk.)	17,3	-0,50	-0,77	-0,48	
16	LwK 3.3 (herk.)	15,6	-2,20	-3,37	-2,10	
17	LwK 3.3 (herk.)	18,9	1,10	1,69	1,05	
18	LwK 3.3 (herk.)	17,0	-0,80	-1,23	-0,76	
19	LwK 3.3 (herk.)	17,9	0,10	0,15	0,10	
20	LwK 3.3 (herk.)	18,3	0,50	0,77	0,48	
21	LwK 3.3 (herk.)	19,0	1,20	1,84	1,14	
22	LwK 3.2	16,6	-1,20	-1,84	-1,14	
23	LwK 3.3 (herk.)	16,9	-0,90	-1,38	-0,86	
24	LwK 3.3 (herk.)	17,8	0,00	0,00	0,00	
26	LwK 3.2	18,2	0,40	0,61	0,38	
27	LwK 3.3 (herk.)	16,8	-1,00	-1,53	-0,95	
28	LwK 3.3 (herk.)	67,3	49,48	75,80	47,20	(*)
29	LwK 3.3 (herk.)	17,7	-0,10	-0,15	-0,10	
30	LwK 3.3 (herk.)	17,1	-0,70	-1,07	-0,67	
31	LwK 3.3 (herk.)	18,9	1,10	1,69	1,05	
32	LwK 3.3 (herk.)	17,5	-0,30	-0,46	-0,29	
34	LwK 3.2	18,9	1,10	1,69	1,05	
35	LwK 3.3 (herk.)	16,8	-1,00	-1,53	-0,95	
36	LwK 3.3 (herk.)	17,8	0,00	0,00	0,00	
37	LwK 3.3 (herk.)	17,3	-0,50	-0,77	-0,48	
38	LwK 3.3 (herk.)	18,7	0,90	1,38	0,86	
39	LwK 3.3 (herk.)	16,1	-1,70	-2,60	-1,62	
40	LwK 3.3 (herk.)	18,1	0,30	0,46	0,29	
41	LwK 3.3 (herk.)	18,0	0,20	0,31	0,19	
42	LwK 3.3 (herk.)	16,6	-1,20	-1,84	-1,14	
43	LwK 3.3 (herk.)	17,6	-0,20	-0,31	-0,19	
44	LwK 3.3 (herk.)	17,4	-0,40	-0,61	-0,38	
45	LwK 3.2	19,9	2,10	3,22	2,00	
46	LwK 3.3 (herk.)	16,8	-1,00	-1,53	-0,95	
47	LwK 3.3 (herk.)	17,5	-0,30	-0,46	-0,29	
48	LwK 3.2	16,5	-1,30	-1,99	-1,24	
49	LwK 3.3 (herk.)	17,3	-0,50	-0,77	-0,48	
50	LwK 3.3 (herk.)	17,8	0,00	0,00	0,00	
51	LwK 3.2	18,2	0,40	0,61	0,38	
52	LwK 3.3 (herk.)	16,5	-1,30	-1,99	-1,24	
53	LwK 3.3 (herk.)	18,2	0,40	0,61	0,38	
54	LwK 3.3 (herk.)	18,0	0,20	0,31	0,19	
55	LwK 3.3 (herk.)	18,7	0,90	1,38	0,86	
56	LwK 3.3 (herk.)	18,1	0,28	0,43	0,27	
57	LwK 3.3 (herk.)	20,0	2,20	3,37	2,10	
58	LwK 3.3 (herk.)	17,8	0,00	0,00	0,00	
59	LwK 3.3 (herk.)	20,9	3,10	4,75	2,96	
60	LwK 3.3 (herk.)	18,2	0,40	0,61	0,38	
61	LwK 3.3 (herk.)	17,7	-0,10	-0,15	-0,10	
62	LwK 3.3 (herk.)	16,4	-1,40	-2,14	-1,34	
63	LwK 3.3 (herk.)	17,5	-0,30	-0,46	-0,29	
65	LwK 3.3 (herk.)	18,1	0,30	0,46	0,29	
66	LwK 3.3 (herk.)	18,0	0,20	0,31	0,19	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
202	FTIR Basis 1	19,2	1,35	2,07	1,29	
207	FTIR Basis 1	19,0	1,20	1,84	1,14	
208	FTIR Basis 1	18,4	0,60	0,92	0,57	
209	FTIR Basis 2	19,4	1,60	2,45	1,53	
212	FTIR Basis 1	19,8	2,00	3,06	1,91	
220	FTIR Basis 2	19,1	1,30	1,99	1,24	
222	FTIR Basis 1	18,3	0,50	0,77	0,48	
225	FTIR Basis 1	19,9	2,10	3,22	2,00	
233	FTIR (gemessen)	21,7	3,90	5,97	3,72	
236	FTIR Basis 2	19,2	1,40	2,14	1,34	
237	FTIR Basis 2	19,2	1,40	2,14	1,34	
240	FTIR Basis 2	18,3	0,50	0,77	0,48	
255	herk./FTIR 1	18,7	0,90	1,38	0,86	
257	herk./FTIR 1	18,8	1,00	1,53	0,95	
259	FTIR Basis 1	19,0	1,20	1,84	1,14	

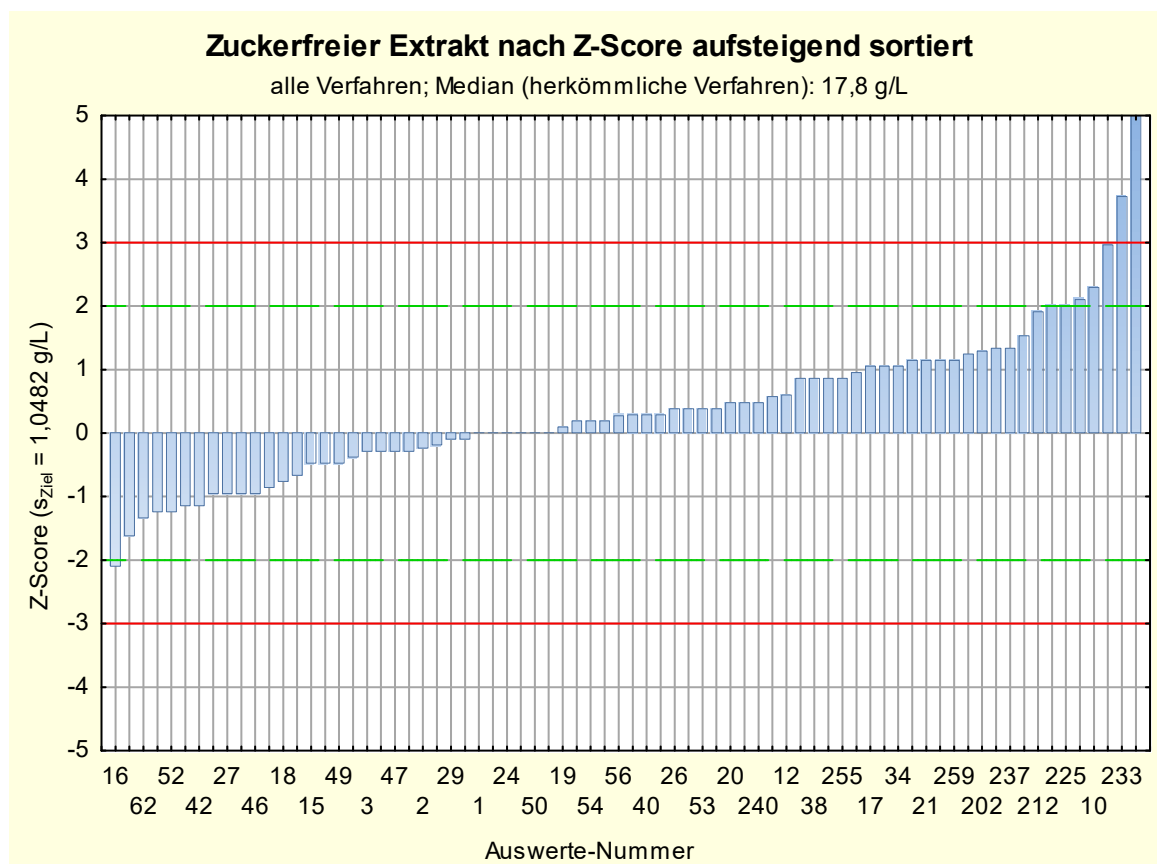
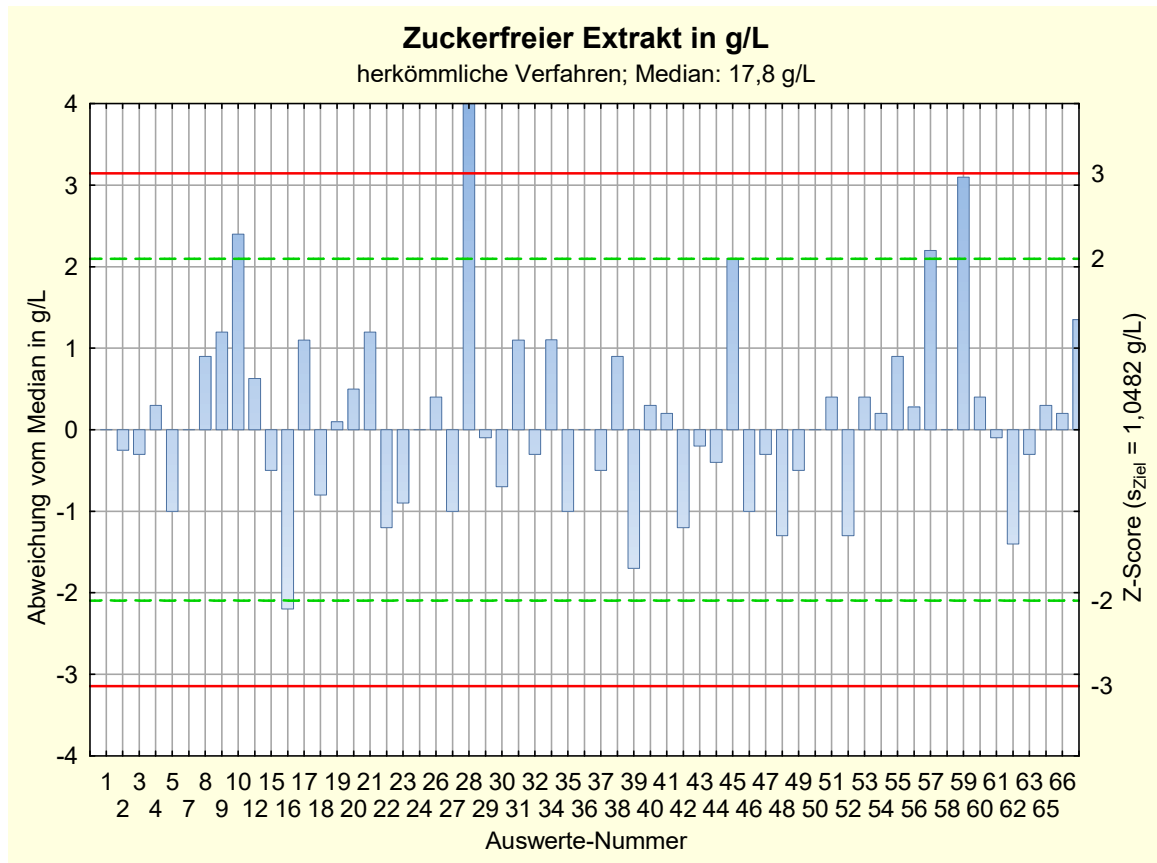
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 202 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{exp herk.}}$ berechnet.
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

6.6.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Zuckerfreien Extrakt [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	58
Minimalwert	15,6
Mittelwert	17,84
Median	17,80
Maximalwert	20,9
Standardabweichung (s_L)	1,013
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,133
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,653
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	1,048
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,55
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	0,97
Quotient (u_M/s_H)	0,20
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,13

6.6.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 3.2	Berechnung nach Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	7	17,98	1,302
LwK 3.3	Berechnung nach Tabarie (Basis: Dichte, Alkohol und Zucker nach der jeweils angegebenen herk. Methode)	52	17,80	0,890
	herkömmliche Verfahren	59	17,81	0,928
FTIR (gemessen)	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (nur bei Ermittlung aus Infrarotspektrum)	1	21,70	
herk./FTIR 1	Berechnung nach Tabarie (Basis: Dichte nach LwK 8.1 bis 8.4; FTIR-Alkohol; FTIR-Zucker)	2	18,75	0,080
FTIR Basis 1	FTIR gemessener Gesamtextrakt - FTIR-Zucker	7	19,08	0,699
FTIR Basis 2	Berechnung nach Tabarie (Basis: FTIR-Dichte; FTIR-Alkohol; FTIR-Zucker)	5	19,08	0,395



6.7 Vergärbare Zucker [g/L]**6.7.1 Laborergebnisse**

Bewertungsbasis: Enzymatik und HPLC

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 4.5,	24,05	-0,350	-0,41	-0,50	
2	LwK 4.5,	24,25	-0,150	-0,18	-0,21	
3	LwK 4.5,	24,85	0,450	0,53	0,64	
4	LwK 4.7	24,20	-0,200	-0,23	-0,28	
5	LwK 4.5,	25,20	0,800	0,94	1,13	
6	LwK 4.5,	24,40	0,000	0,00	0,00	
7	LwK 4.5,	24,34	-0,060	-0,07	-0,09	
8	LwK 4.5,	24,14	-0,260	-0,30	-0,37	
9	LwK 4.5,	24,00	-0,400	-0,47	-0,57	
10	LwK 4.7	21,40	-3,000	-3,52	-4,25	
12	LwK 4.1	23,57	-0,830	-0,97	-1,18	
14	LwK 4.4	26,00	1,600	1,87	2,27	
15	LwK 4.5,	24,90	0,500	0,59	0,71	
16	LwK 4.7	12,50	-11,900	-13,94	-16,88	(**)
17	LwK 4.7	23,40	-1,000	-1,17	-1,42	
18	LwK 4.5,	25,00	0,600	0,70	0,85	
19	LwK 4.7	24,60	0,200	0,23	0,28	
20	LwK 4.7	23,90	-0,500	-0,59	-0,71	
21	LwK 4.5,	23,50	-0,900	-1,05	-1,28	
22	LwK 4.5,	25,10	0,700	0,82	0,99	
23	LwK 4.7	25,30	0,900	1,05	1,28	
24	LwK 4.7	24,01	-0,390	-0,46	-0,55	
26	LwK 4.7	24,26	-0,140	-0,16	-0,20	
27	LwK 4.7	25,00	0,600	0,70	0,85	
28	LwK 4.7	24,48	0,080	0,09	0,11	
29	LwK 4.5,	24,93	0,530	0,62	0,75	
30	LwK 4.5,	25,00	0,600	0,70	0,85	
31	LwK 4.4	24,00	-0,400	-0,47	-0,57	
32	LwK 4.5,	25,00	0,600	0,70	0,85	
34	LwK 4.4	24,20	-0,203	-0,24	-0,29	
35	LwK 4.5,	24,77	0,370	0,43	0,52	
36	LwK 4.5,	24,23	-0,170	-0,20	-0,24	
37	LwK 4.5,	24,50	0,100	0,12	0,14	
38	LwK 4.5,	23,70	-0,700	-0,82	-0,99	
39	LwK 4.5,	23,10	-1,300	-1,52	-1,84	
40	LwK 4.5,	24,16	-0,240	-0,28	-0,34	
41	LwK 4.5,	24,40	0,000	0,00	0,00	
42	LwK 4.5,	25,80	1,400	1,64	1,99	
43	LwK 4.5,	24,49	0,090	0,11	0,13	
44	LwK 4.7	23,89	-0,513	-0,60	-0,73	
45	LwK 4.4	22,30	-2,100	-2,46	-2,98	
46	LwK 4.5,	25,20	0,800	0,94	1,13	
47	LwK 4.5,	24,70	0,300	0,35	0,43	
48	LwK 4.5,	25,30	0,900	1,05	1,28	
49	LwK 4.5,	24,70	0,300	0,35	0,43	
50	LwK 4.5,	24,60	0,200	0,23	0,28	
51	LwK 4.5,	24,35	-0,050	-0,06	-0,07	
52	LwK 4.5,	25,50	1,100	1,29	1,56	
53	LwK 4.4	23,70	-0,700	-0,82	-0,99	
54	LwK 4.4	23,80	-0,600	-0,70	-0,85	
55	LwK 4.4	23,20	-1,200	-1,41	-1,70	
56	LwK 4.4	23,50	-0,900	-1,05	-1,28	
57	LwK 4.3	22,50	-1,900	-2,23	-2,69	
58	LwK 4.4	24,10	-0,300	-0,35	-0,43	
59	LwK 4.4	22,80	-1,600	-1,87	-2,27	
60	LwK 4.7	24,20	-0,200	-0,23	-0,28	
61	LwK 4.5,	24,40	0,000	0,00	0,00	
62	LwK 4.5,	25,19	0,790	0,93	1,12	
63	LwK 4.4	24,47	0,070	0,08	0,10	
65	LwK 4.7	24,30	-0,100	-0,12	-0,14	
66	LwK 4.5,	24,10	-0,300	-0,35	-0,43	
128	NMR	24,13	-0,270	-0,32	-0,38	

Fortsetzung Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Enzymatik und HPLC

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
202	LwK 4.8	22,95	-1,450	-1,70	-2,06	
205	LwK 4.8	23,70	-0,700	-0,82	-0,99	
207	LwK 4.8	23,75	-0,650	-0,76	-0,92	
208	LwK 4.8	24,20	-0,200	-0,23	-0,28	
209	LwK 4.8	23,20	-1,200	-1,41	-1,70	
211	LwK 4.8	26,81	2,410	2,82	3,42	
212	LwK 4.8	23,50	-0,900	-1,05	-1,28	
213	LwK 4.8	25,90	1,500	1,76	2,13	
214	LwK 4.8	28,10	3,700	4,34	5,25	(**)
218	LwK 4.8	25,12	0,720	0,84	1,02	
219	LwK 4.8	24,30	-0,100	-0,12	-0,14	
220	LwK 4.8	23,40	-1,000	-1,17	-1,42	
221	LwK 4.8	25,00	0,600	0,70	0,85	
222	LwK 4.8	24,30	-0,100	-0,12	-0,14	
225	LwK 4.8	22,10	-2,300	-2,70	-3,26	
231	LwK 4.8	24,00	-0,400	-0,47	-0,57	
232	LwK 4.8	23,40	-1,000	-1,17	-1,42	
233	LwK 4.8	24,60	0,200	0,23	0,28	
235	LwK 4.8	24,21	-0,190	-0,22	-0,27	
236	LwK 4.8	22,70	-1,700	-1,99	-2,41	
237	LwK 4.8	23,60	-0,800	-0,94	-1,13	
240	LwK 4.8	24,50	0,100	0,12	0,14	
243	LwK 4.8	24,10	-0,300	-0,35	-0,43	
245	LwK 4.8	23,90	-0,500	-0,59	-0,71	
247	LwK 4.8	24,00	-0,400	-0,47	-0,57	
248	LwK 4.8	21,72	-2,680	-3,14	-3,80	
254	LwK 4.8	23,60	-0,800	-0,94	-1,13	
255	LwK 4.8	23,20	-1,200	-1,41	-1,70	
257	LwK 4.8	23,30	-1,100	-1,29	-1,56	
259	LwK 4.8	23,20	-1,200	-1,41	-1,70	
264	LwK 4.8	21,20	-3,200	-3,75	-4,54	
265	LwK 4.8	24,90	0,500	0,59	0,71	
266	LwK 4.8	23,37	-1,030	-1,21	-1,46	

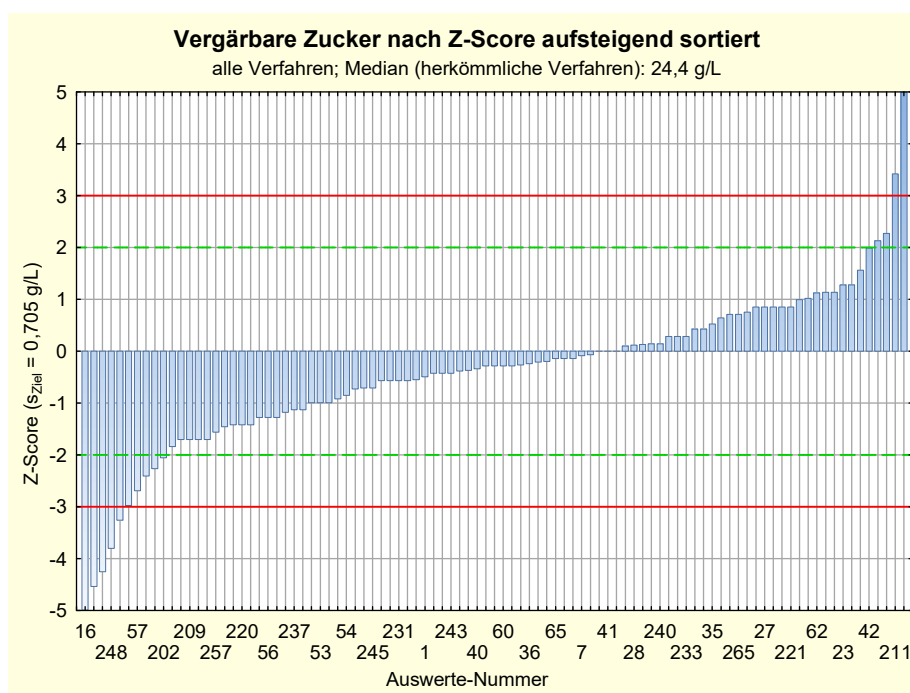
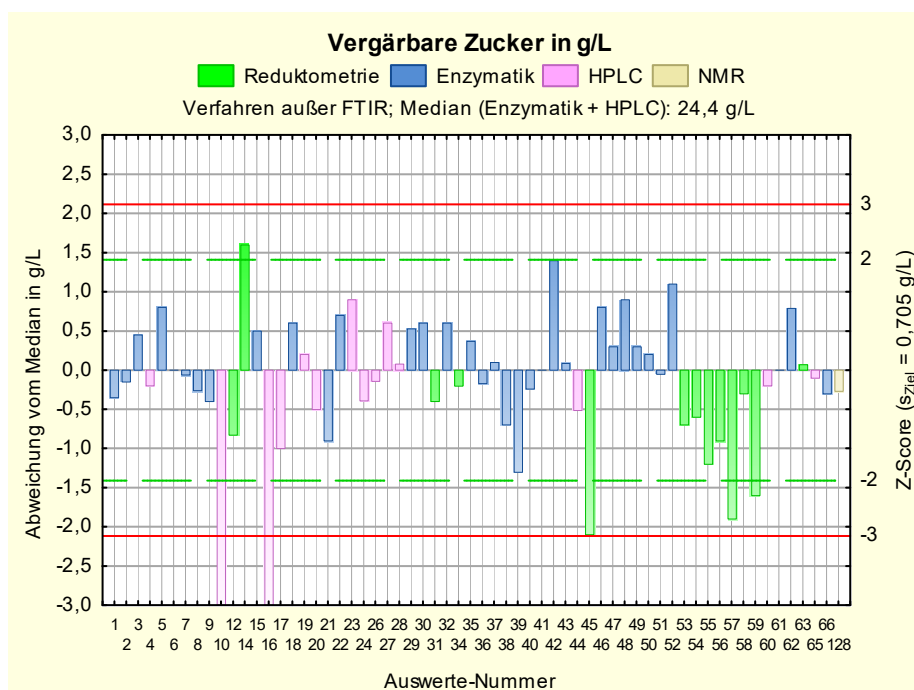
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 202 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{exp herk.}}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.7.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vergärbare Zucker [g/L] nur enzymatische + HPLC-Verfahren	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	48	47
Minimalwert	12,50	21,40
Mittelwert	24,193	24,442
Median	24,400	24,400
Maximalwert	25,80	25,80
Standardabweichung (s_L)	1,866	0,723
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,269	0,105
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,853	0,853
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,705	0,705
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,584	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,19	0,85
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	2,65	1,02
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)		
Quotient (u_M/s_H)	0,32	0,12
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,38	0,15
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)		

6.7.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 4.5, man.	Enzymatische Methode; OIV-MA-AS311-02	2	24,24	0,858
LwK 4.5, autom.	Enzymatische Methode; OIV-MA-AS311-02	32	24,62	0,540
LwK 4.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	14	24,12	0,685
	enzymatische und HPLC-Verfahren	48	24,47	0,611
LwK 4.1	Bestimmung nach Luff-Schoorl; OIV-MA-AS311-01A	1	23,57	
LwK 4.3	Schnellmethode nach Dr. Jakob	1	22,50	
LwK 4.4	Schnellmethode nach Dr. Rebelein	11	23,76	0,774
NMR	Kernresonanzspektroskopie	1	24,13	
LwK 4.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	33	23,85	0,936



6.8 Glucose [g/L]**6.8.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	enzymat. autom.	12,31	0,175	0,37	0,47	(*)
4	HPLC	11,90	-0,235	-0,50	-0,63	
5	enzymat. autom.	12,00	-0,135	-0,29	-0,36	
7	enzymat. autom.	12,15	0,015	0,03	0,04	
8	enzymat. autom.	12,01	-0,125	-0,27	-0,34	
9	enzymat. autom.	1,70	-10,435	-22,13	-28,04	
10	HPLC	10,70	-1,435	-3,04	-3,86	
15	enzymat. autom.	12,24	0,105	0,22	0,28	
16	HPLC	13,30	1,165	2,47	3,13	
17	HPLC	11,50	-0,635	-1,35	-1,71	
18	enzymat. autom.	12,33	0,195	0,41	0,52	
19	HPLC	12,20	0,065	0,14	0,17	
20	HPLC	12,00	-0,135	-0,29	-0,36	
21	enzymat. autom.	11,70	-0,435	-0,92	-1,17	
22	enzymat. autom.	12,45	0,315	0,67	0,85	
23	HPLC	12,53	0,395	0,84	1,06	
26	HPLC	12,04	-0,095	-0,20	-0,26	
27	HPLC	12,35	0,215	0,46	0,58	
28	HPLC	12,10	-0,035	-0,07	-0,09	
29	enzymat. autom.	12,31	0,175	0,37	0,47	
30	enzymat. autom.	12,18	0,045	0,10	0,12	
32	enzymat. autom.	12,30	0,165	0,35	0,44	
35	enzymat. autom.	12,36	0,225	0,48	0,60	
36	enzymat. autom.	11,86	-0,275	-0,58	-0,74	
37	enzymat. autom.	12,11	-0,025	-0,05	-0,07	
40	enzymat. autom.	11,69	-0,445	-0,94	-1,20	
41	enzymat. autom.	12,00	-0,135	-0,29	-0,36	
42	enzymat. autom.	12,40	0,265	0,56	0,71	
43	enzymat. autom.	12,07	-0,070	-0,15	-0,19	
44	HPLC	11,74	-0,391	-0,83	-1,05	
46	enzymat. autom.	12,25	0,118	0,25	0,32	
47	enzymat. autom.	12,12	-0,015	-0,03	-0,04	
48	enzymat. autom.	12,25	0,112	0,24	0,30	
50	enzymat. autom.	12,30	0,165	0,35	0,44	
52	enzymat. autom.	12,41	0,275	0,58	0,74	
60	HPLC	11,90	-0,235	-0,50	-0,63	
61	enzymat. autom.	12,20	0,065	0,14	0,17	
65	HPLC	12,03	-0,105	-0,22	-0,28	
66	enzymat. autom.	11,93	-0,208	-0,44	-0,56	
128	NMR	11,99	-0,145	-0,31	-0,39	
205	FTIR	11,70	-0,435	-0,92	-1,07	
207	FTIR	11,85	-0,285	-0,60	-0,70	
208	FTIR	11,62	-0,515	-1,09	-1,26	
209	FTIR	10,70	-1,435	-3,04	-3,52	
212	FTIR	11,00	-1,135	-2,41	-2,78	
213	FTIR	12,20	0,065	0,14	0,16	
214	FTIR	11,10	-1,035	-2,20	-2,54	
218	FTIR	12,11	-0,025	-0,05	-0,06	
219	FTIR	13,20	1,065	2,26	2,61	
220	FTIR	12,10	-0,035	-0,07	-0,09	
222	FTIR	11,50	-0,635	-1,35	-1,56	
225	FTIR	10,50	-1,635	-3,47	-4,01	
231	FTIR	11,70	-0,435	-0,92	-1,07	
232	FTIR	11,80	-0,335	-0,71	-0,82	
233	FTIR	11,90	-0,235	-0,50	-0,58	
235	FTIR	11,75	-0,385	-0,82	-0,94	
236	FTIR	11,30	-0,835	-1,77	-2,05	
237	FTIR	11,70	-0,435	-0,92	-1,07	
240	FTIR	11,80	-0,335	-0,71	-0,82	
243	FTIR	11,77	-0,370	-0,78	-0,91	
245	FTIR	11,90	-0,235	-0,50	-0,58	
247	FTIR	12,10	-0,035	-0,07	-0,09	
248	FTIR	11,71	-0,425	-0,90	-1,04	
254	FTIR	12,10	-0,035	-0,07	-0,09	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
255	FTIR	10,90	-1,235	-2,62	-3,03	(**)
257	FTIR	11,40	-0,735	-1,56	-1,80	
264	FTIR	9,00	-3,135	-6,65	-7,68	
265	FTIR	11,60	-0,535	-1,13	-1,31	
266	FTIR	11,27	-0,865	-1,83	-2,12	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 205 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{Ü FTIR}}$ berechnet.

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

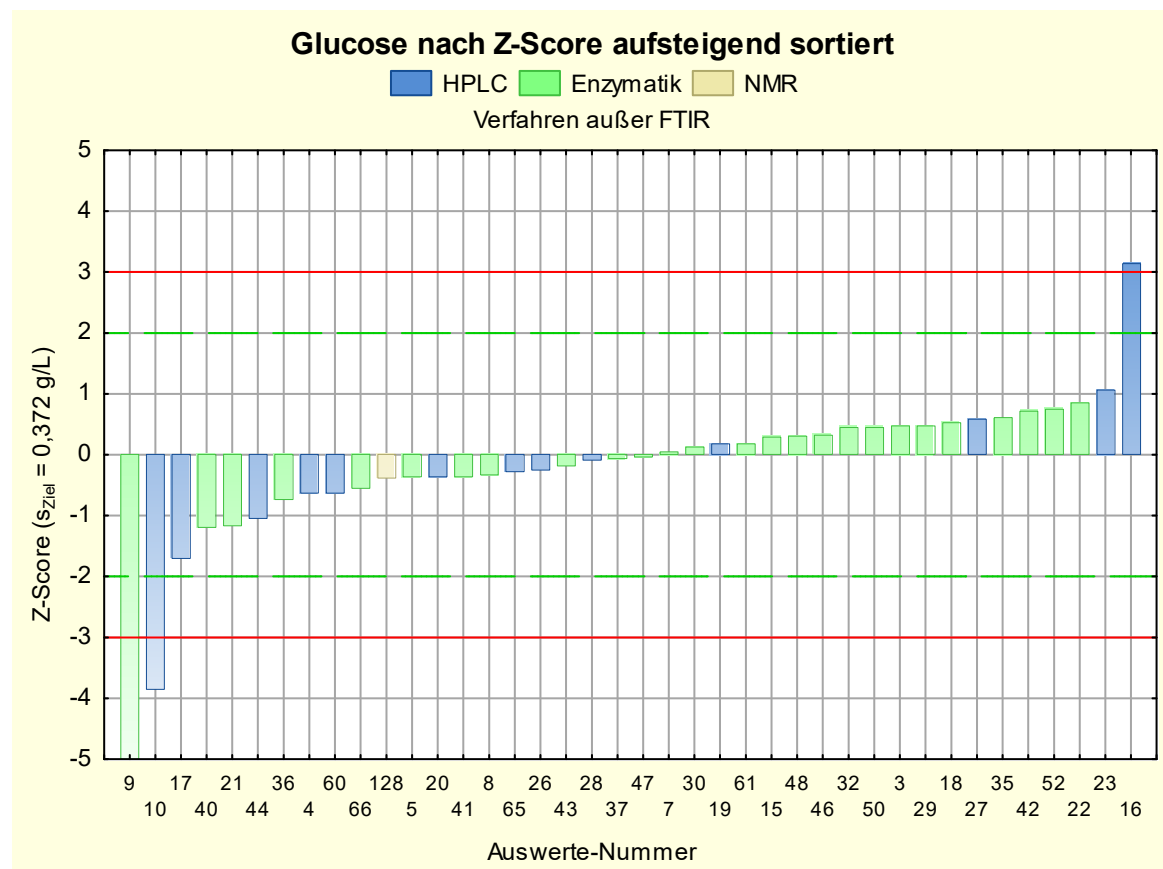
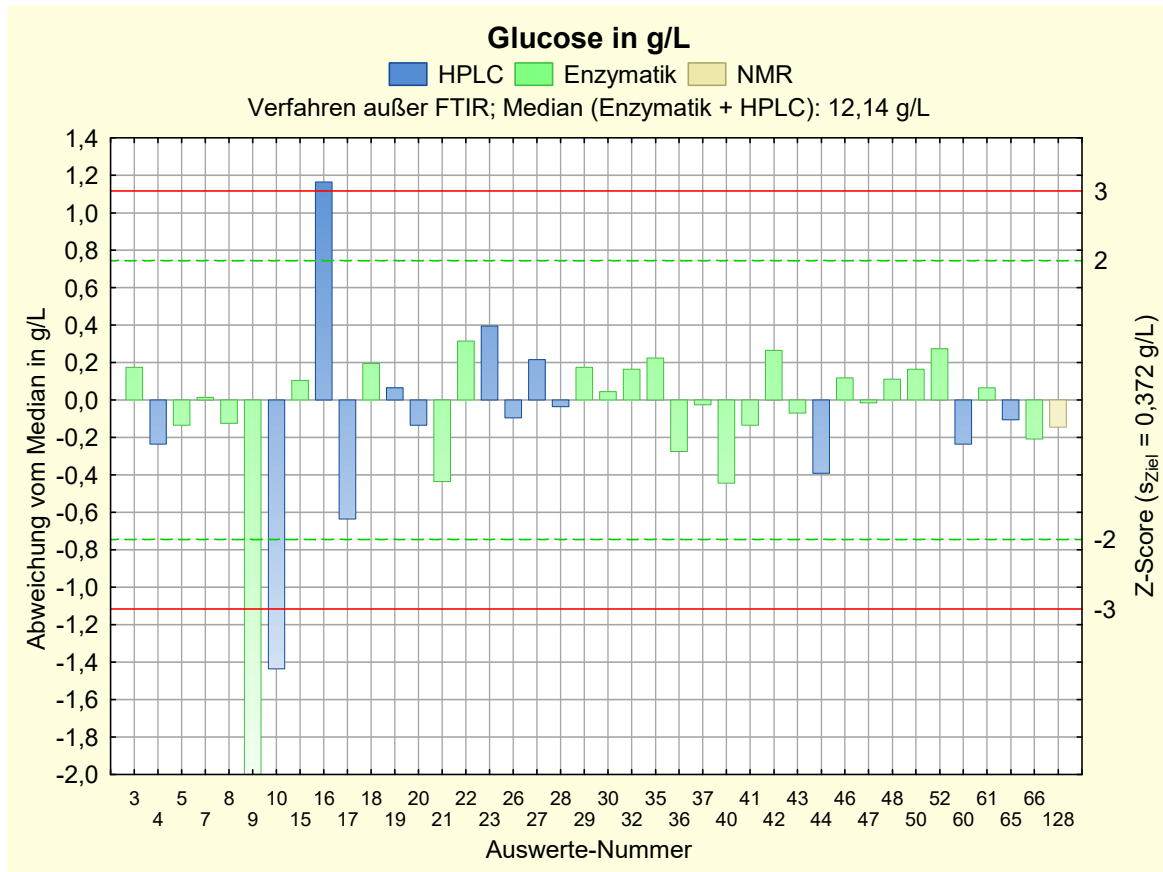
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.8.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glucose [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	38
Minimalwert	10,70
Mittelwert	12,111
Median	12,135
Maximalwert	13,30
Standardabweichung (s_L)	0,381
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,062
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,471
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,372
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,408
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,81
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,02
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,93
Quotient (u_M/s_H)	0,13
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,17
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,15

6.8.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	13	12,02	0,381
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiert	26	12,16	0,217
	herkömmliche Verfahren	39	12,11	0,277
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	29	11,62	0,486
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	11,99	



6.9 Fructose [g/L]**6.9.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	enzymat. autom.	12,54	0,140	0,29	0,37	
4	HPLC	12,20	-0,200	-0,42	-0,53	
5	enzymat. autom.	13,20	0,800	1,67	2,11	
7	enzymat. autom.	12,19	-0,210	-0,44	-0,55	
8	enzymat. autom.	12,13	-0,270	-0,56	-0,71	
9	enzymat. autom.	12,30	-0,100	-0,21	-0,26	
10	HPLC	10,70	-1,700	-3,54	-4,48	
15	enzymat. autom.	12,67	0,270	0,56	0,71	
16	HPLC	13,20	0,800	1,67	2,11	
17	HPLC	11,88	-0,520	-1,08	-1,37	
18	enzymat. autom.	12,50	0,102	0,21	0,27	
19	HPLC	12,40	0,000	0,00	0,00	
20	HPLC	11,80	-0,600	-1,25	-1,58	
21	enzymat. autom.	11,80	-0,600	-1,25	-1,58	
22	enzymat. autom.	12,67	0,270	0,56	0,71	
23	HPLC	12,80	0,400	0,83	1,05	
26	HPLC	12,22	-0,180	-0,37	-0,47	
27	HPLC	12,60	0,200	0,42	0,53	
28	HPLC	12,38	-0,020	-0,04	-0,05	
29	enzymat. autom.	12,62	0,220	0,46	0,58	
30	enzymat. autom.	12,82	0,420	0,87	1,11	
32	enzymat. autom.	12,70	0,300	0,62	0,79	
35	enzymat. autom.	12,41	0,010	0,02	0,03	
36	enzymat. autom.	12,37	-0,030	-0,06	-0,08	
37	enzymat. autom.	12,22	-0,180	-0,37	-0,47	
40	enzymat. autom.	12,46	0,060	0,12	0,16	
41	enzymat. autom.	12,40	0,000	0,00	0,00	
42	enzymat. autom.	13,40	1,000	2,08	2,64	
43	enzymat. autom.	12,43	0,025	0,05	0,07	
44	HPLC	12,14	-0,257	-0,54	-0,68	
46	enzymat. autom.	12,96	0,556	1,16	1,47	
47	enzymat. autom.	12,58	0,180	0,37	0,47	
48	enzymat. autom.	12,95	0,545	1,13	1,44	
50	enzymat. autom.	12,30	-0,100	-0,21	-0,26	
52	enzymat. autom.	13,05	0,650	1,35	1,71	
60	HPLC	12,30	-0,100	-0,21	-0,26	
61	enzymat. autom.	12,20	-0,200	-0,42	-0,53	
65	HPLC	12,24	-0,160	-0,33	-0,42	
66	enzymat. autom.	12,12	-0,277	-0,58	-0,73	
128	NMR	12,14	-0,260	-0,54	-0,69	
205	FTIR	12,00	-0,400	-0,83	-1,05	
207	FTIR	11,90	-0,500	-1,04	-1,32	
208	FTIR	12,80	0,400	0,83	1,05	
209	FTIR	12,54	0,140	0,29	0,37	
212	FTIR	12,50	0,100	0,21	0,26	
213	FTIR	13,50	1,100	2,29	2,90	
214	FTIR	12,30	-0,100	-0,21	-0,26	
218	FTIR	13,00	0,600	1,25	1,58	
219	FTIR	12,70	0,300	0,62	0,79	
220	FTIR	12,20	-0,200	-0,42	-0,53	
222	FTIR	12,40	0,000	0,00	0,00	
225	FTIR	11,60	-0,800	-1,67	-2,11	
231	FTIR	12,60	0,200	0,42	0,53	
232	FTIR	12,70	0,300	0,62	0,79	
233	FTIR	12,70	0,300	0,62	0,79	
235	FTIR	12,85	0,450	0,94	1,19	
236	FTIR	11,60	-0,800	-1,67	-2,11	
237	FTIR	11,90	-0,500	-1,04	-1,32	
240	FTIR	12,70	0,300	0,62	0,79	
243	FTIR	12,32	-0,085	-0,18	-0,22	
245	FTIR	12,60	0,200	0,42	0,53	
247	FTIR	11,90	-0,500	-1,04	-1,32	
248	FTIR	11,41	-0,990	-2,06	-2,61	
254	FTIR	12,20	-0,200	-0,42	-0,53	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
255	FTIR	12,20	-0,200	-0,42	-0,53	
257	FTIR	11,90	-0,500	-1,04	-1,32	
264	FTIR	12,20	-0,200	-0,42	-0,53	
265	FTIR	13,30	0,900	1,87	2,37	
266	FTIR	12,10	-0,300	-0,62	-0,79	

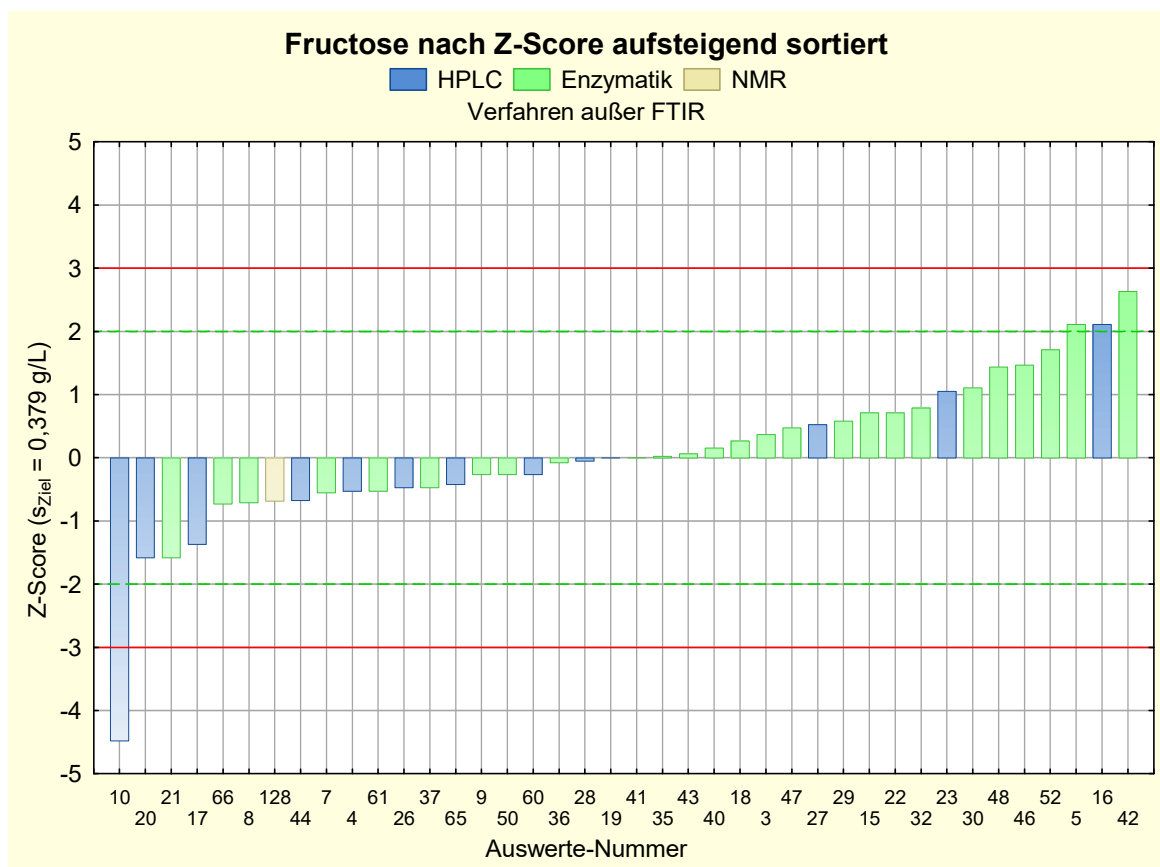
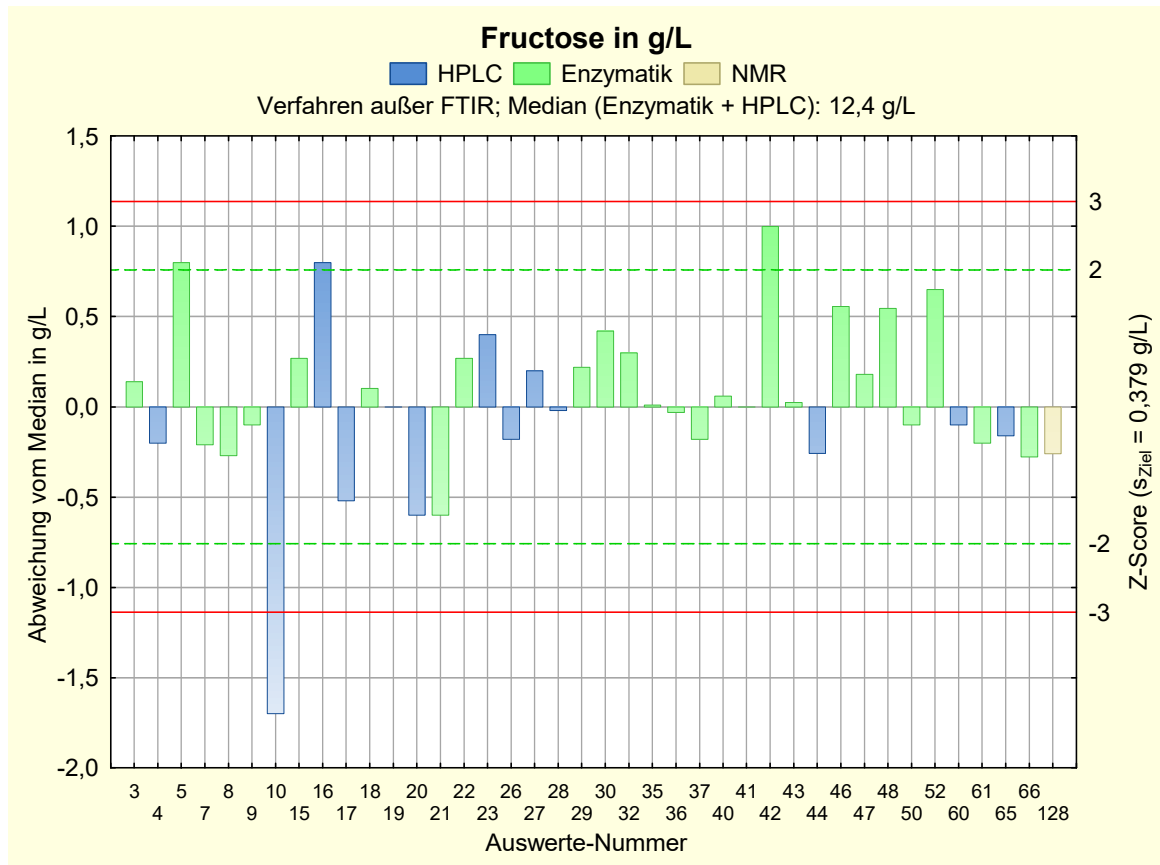
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 205 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{exp herk.}}$ berechnet.

6.9.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Fructose [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	39
Minimalwert	10,70
Mittelwert	12,432
Median	12,400
Maximalwert	13,40
Standardabweichung (s_L)	0,468
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,075
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,480
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,379
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,330
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,98
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,23
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	
Quotient (u_M/s_H)	0,16
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,20
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	

6.9.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	13	12,27	0,400
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiert	26	12,53	0,353
	herkömmliche Verfahren	39	12,46	0,382
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	29	12,35	0,501
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	12,14	



6.10 Glycerin [g/L]**6.10.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
4	enzymat. autom.	4,30	-0,500	-2,33		
15	enzymat. autom.	4,72	-0,080	-0,37		
16	HPLC	5,46	0,660	3,08		
17	HPLC	4,42	-0,380	-1,77		
19	HPLC	4,70	-0,100	-0,47		
20	enzymat. autom.	4,80	0,000	0,00		
23	HPLC	4,96	0,160	0,75		
26	HPLC	4,72	-0,080	-0,37		
27	HPLC	5,00	0,200	0,93		
28	HPLC	4,74	-0,060	-0,28		
36	enzymat. autom.	4,90	0,100	0,47		
40	enzymat. autom.	4,80	0,000	0,00		
44	HPLC	4,72	-0,083	-0,38		
47	enzymat. autom.	4,89	0,090	0,42		
60	HPLC	12,60	7,796	36,36		(*)
65	HPLC	4,85	0,050	0,23		
128	NMR	5,24	0,440	2,05		
207	FTIR	5,13	0,330	1,54	0,95	
208	FTIR	5,04	0,240	1,12	0,69	
209	FTIR	4,67	-0,130	-0,61	-0,37	
212	FTIR	5,55	0,750	3,50	2,16	
213	FTIR	4,31	-0,490	-2,29	-1,41	
214	FTIR	5,00	0,200	0,93	0,57	
218	FTIR	5,27	0,470	2,19	1,35	
219	FTIR	5,10	0,300	1,40	0,86	
220	FTIR	4,90	0,100	0,47	0,29	
222	FTIR	4,97	0,170	0,79	0,49	
225	FTIR	5,50	0,700	3,26	2,01	
231	FTIR	5,00	0,200	0,93	0,57	
232	FTIR	5,10	0,300	1,40	0,86	
233	FTIR	5,10	0,300	1,40	0,86	
235	FTIR	5,23	0,430	2,01	1,24	
236	FTIR	4,54	-0,260	-1,21	-0,75	
237	FTIR	5,61	0,810	3,78	2,33	
240	FTIR	5,40	0,600	2,80	1,72	
247	FTIR	4,95	0,150	0,70	0,43	
248	FTIR	5,20	0,400	1,87	1,15	
254	FTIR	4,90	0,100	0,47	0,29	
255	FTIR	5,40	0,600	2,80	1,72	
257	FTIR	5,10	0,300	1,40	0,86	
264	FTIR	4,60	-0,200	-0,93	-0,57	
265	FTIR	5,20	0,400	1,87	1,15	
266	FTIR	5,06	0,260	1,21	0,75	

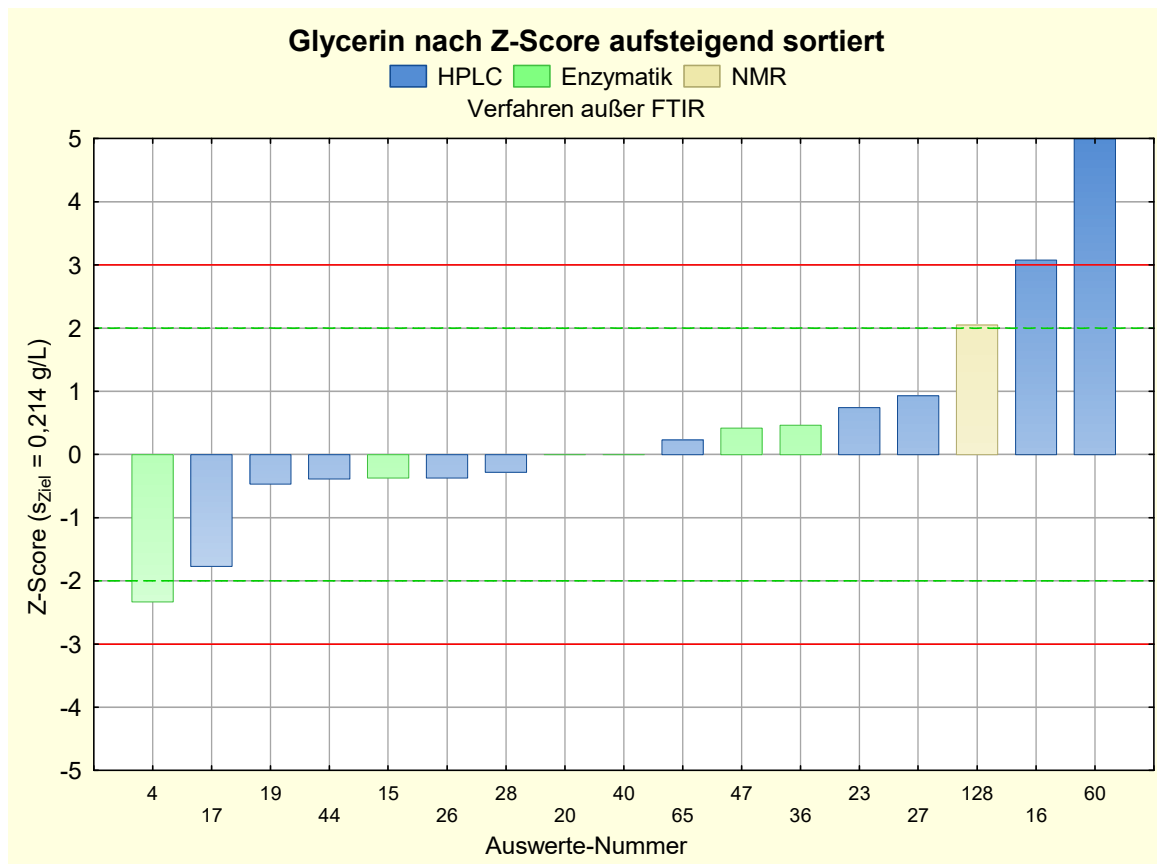
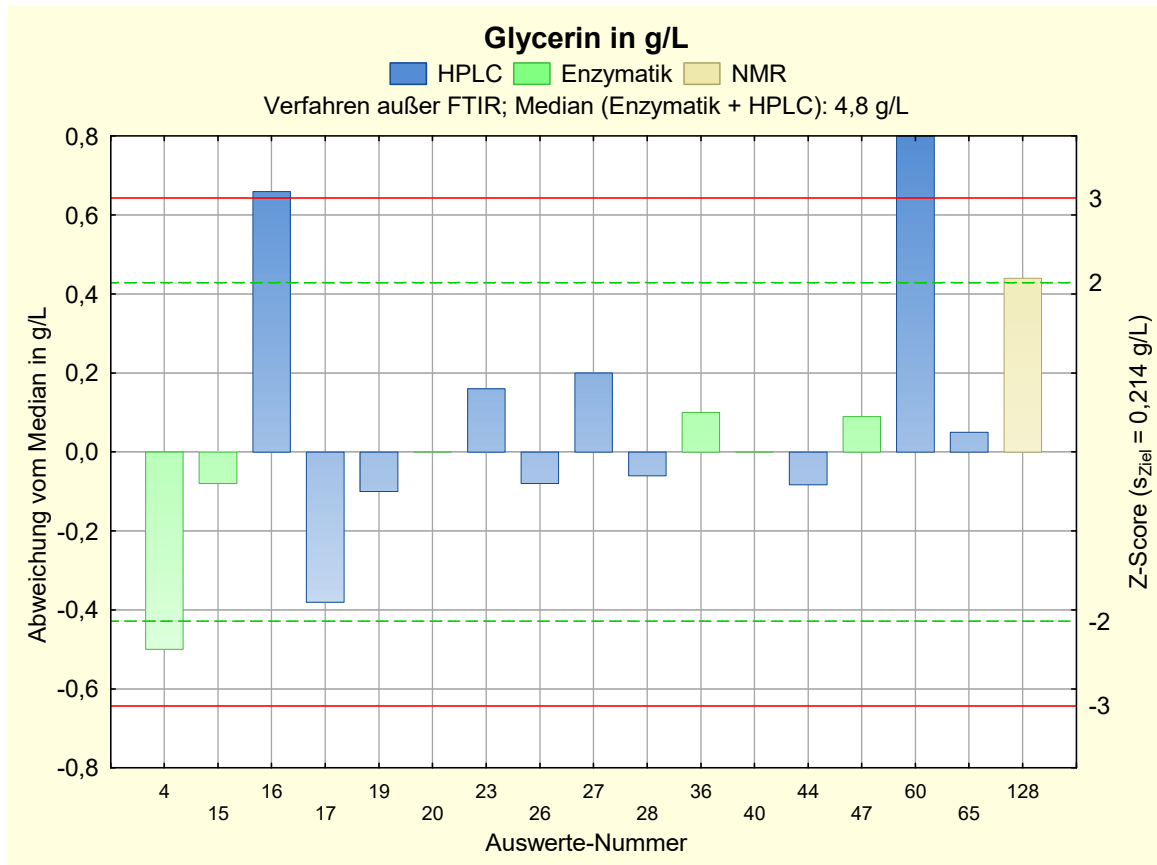
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 207 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{FTIR} berechnet.
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

6.10.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glycerin [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	15
Minimalwert	4,30
Mittelwert	4,799
Median	4,800
Maximalwert	5,46
Standardabweichung (s_L)	0,260
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,067
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,214
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,348
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,21
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,75
Quotient (u_M/s_H)	0,31
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,19

6.10.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	10	4,903	0,376
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	6	4,781	0,136
	herkömmliche Verfahren	16	4,816	0,208
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26	5,085	0,298
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	5,240	



6.11 pH-Wert**6.11.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	potentiometr.	2,81	-0,108	-2,27	
3	potentiometr.	2,96	0,040	0,84	
4	potentiometr.	2,93	0,010	0,21	
5	potentiometr.	2,93	0,010	0,21	
6	potentiometr.	2,89	-0,030	-0,63	
7	potentiometr.	2,91	-0,010	-0,21	
8	potentiometr.	2,77	-0,150	-3,15	
9	potentiometr.	2,83	-0,090	-1,89	
10	potentiometr.	3,10	0,180	3,78	
12	potentiometr.	2,91	-0,010	-0,21	
14	potentiometr.	2,84	-0,080	-1,68	
15	potentiometr.	2,89	-0,030	-0,63	
16	potentiometr.	2,93	0,010	0,21	
17	potentiometr.	2,89	-0,030	-0,63	
18	potentiometr.	2,90	-0,020	-0,42	
19	potentiometr.	3,02	0,100	2,10	
20	potentiometr.	3,03	0,110	2,31	
21	potentiometr.	2,94	0,020	0,42	
22	potentiometr.	2,90	-0,020	-0,42	
23	potentiometr.	2,93	0,010	0,21	
26	potentiometr.	2,95	0,030	0,63	
27	potentiometr.	2,87	-0,050	-1,05	
28	potentiometr.	2,92	0,000	0,00	
29	potentiometr.	2,87	-0,050	-1,05	
30	potentiometr.	2,93	0,010	0,21	
31	potentiometr.	2,85	-0,075	-1,58	
32	potentiometr.	2,93	0,010	0,21	
34	potentiometr.	2,95	0,030	0,63	
35	potentiometr.	3,01	0,090	1,89	
36	potentiometr.	2,91	-0,011	-0,23	
37	potentiometr.	2,92	0,000	0,00	
38	potentiometr.	3,20	0,280	5,88	(**)
40	potentiometr.	2,98	0,060	1,26	
41	potentiometr.	2,92	0,000	0,00	
42	potentiometr.	2,91	-0,010	-0,21	
43	potentiometr.	2,97	0,050	1,05	
44	potentiometr.	2,89	-0,030	-0,63	
45	potentiometr.	2,85	-0,070	-1,47	
46	potentiometr.	2,90	-0,020	-0,42	
47	potentiometr.	2,89	-0,030	-0,63	
48	potentiometr.	2,96	0,040	0,84	
53	potentiometr.	3,00	0,080	1,68	
54	potentiometr.	2,88	-0,040	-0,84	
55	potentiometr.	3,10	0,180	3,78	
56	potentiometr.	2,90	-0,020	-0,42	
57	potentiometr.	3,06	0,140	2,94	
60	potentiometr.	3,19	0,270	5,67	(**)
62	potentiometr.	2,98	0,060	1,26	
63	potentiometr.	3,00	0,080	1,68	
65	potentiometr.	2,91	-0,013	-0,27	
205	FTIR	3,01	0,090	1,83	
207	FTIR	3,13	0,210	4,26	
208	FTIR	3,02	0,100	2,03	
209	FTIR	3,07	0,150	3,04	
211	FTIR	3,14	0,220	4,46	
212	FTIR	2,99	0,070	1,42	
213	FTIR	3,16	0,240	4,87	
214	FTIR	3,11	0,190	3,85	
218	FTIR	3,09	0,170	3,45	
219	FTIR	3,02	0,100	2,03	
220	FTIR	2,97	0,050	1,01	
221	FTIR	3,06	0,140	2,84	
222	FTIR	3,03	0,110	2,23	
225	FTIR	2,94	0,020	0,41	

Fortsetzung: Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
232	FTIR	3,14	0,220	4,46	
233	FTIR	3,05	0,130	2,64	
235	FTIR	3,10	0,180	3,65	
236	FTIR	3,04	0,120	2,43	
237	FTIR	3,16	0,240	4,87	
240	FTIR	3,10	0,180	3,65	
243	FTIR	3,11	0,190	3,85	
247	FTIR	3,02	0,100	2,03	
248	FTIR	3,09	0,170	3,45	
250	FTIR	3,24	0,320	6,49	(**)
254	FTIR	3,01	0,090	1,83	
255	FTIR	3,08	0,160	3,25	
257	FTIR	3,03	0,110	2,23	
264	FTIR	3,15	0,230	4,67	
265	FTIR	3,00	0,080	1,62	
266	FTIR	3,05	0,130	2,64	
232	FTIR	3,14	0,220	4,46	

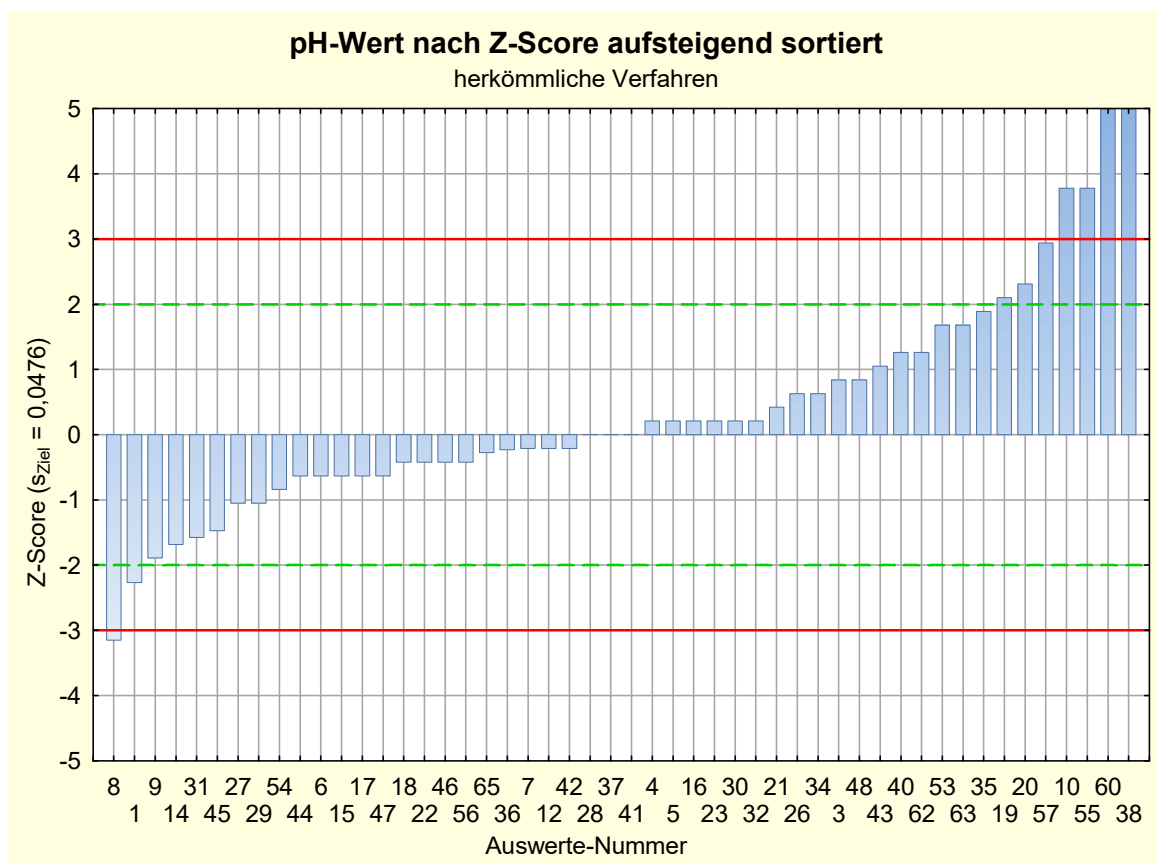
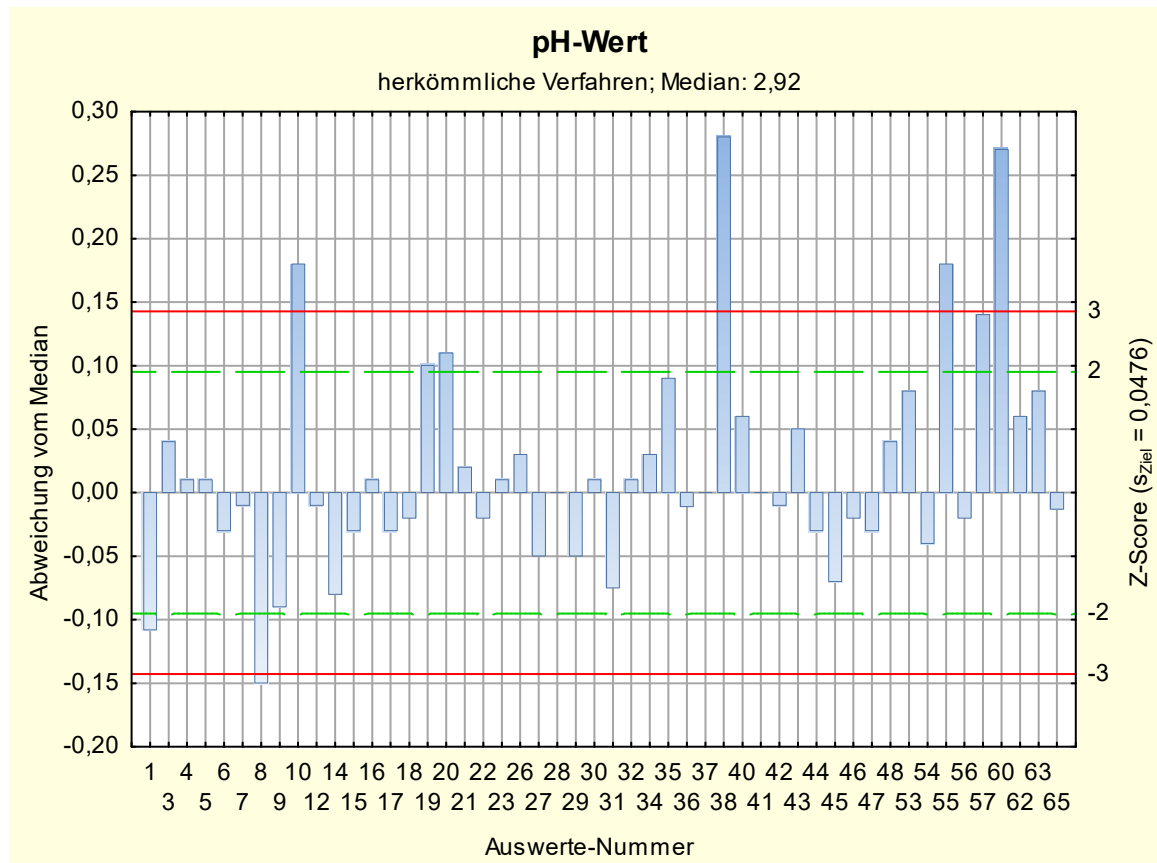
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 205 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{Ü FTIR}}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.11.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für pH-Wert	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	50	48
Minimalwert	2,77	2,77
Mittelwert	2,938	2,927
Median	2,920	2,920
Maximalwert	3,20	3,10
Standardabweichung (s_L)	0,0846	0,0673
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,0120	0,0097
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,0476	0,0476
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,0493	0,0493
Horrat-Wert (s_L/s_H)		
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,78	1,41
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	1,72	1,37
Quotient (u_M/s_H)		
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,25	0,20
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,24	0,20

6.11.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
potentiometr.	potentiometrisch	50	2,929	0,0633
FTIR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie	31	3,067	0,0653



6.12 Gesamtsäure [g/L]**6.12.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 5.2.1	5,58	-0,195	-0,78	-1,82	
2	LwK 5.2.1	6,00	0,225	0,90	2,10	
3	LwK 5.2.1	5,88	0,105	0,42	0,98	
4	LwK 5.2.1	5,59	-0,185	-0,74	-1,73	
5	LwK 5.2.1	5,80	0,025	0,10	0,23	
6	photom. aut.	5,95	0,175	0,70	1,64	
7	LwK 5.1	5,60	-0,175	-0,70	-1,64	
8	LwK 5.2.1	5,56	-0,220	-0,88	-2,06	
9	LwK 5.2.1	6,00	0,225	0,90	2,10	
10	LwK 5.1	6,20	0,425	1,69	3,97	
12	LwK 5.1	5,56	-0,215	-0,86	-2,01	
14	LwK 5.1	5,80	0,025	0,10	0,23	
15	LwK 5.1	5,88	0,105	0,42	0,98	
16	LwK 5.2.1	6,12	0,345	1,38	3,22	
17	LwK 5.1	5,83	0,055	0,22	0,51	
18	LwK 5.1	5,77	-0,005	-0,02	-0,05	
19	LwK 5.2.1	5,90	0,125	0,50	1,17	
20	LwK 5.1	5,71	-0,065	-0,26	-0,61	
21	LwK 5.2.1	5,60	-0,175	-0,70	-1,64	
22	LwK 5.1	5,73	-0,045	-0,18	-0,42	
23	LwK 5.2.1	5,62	-0,155	-0,62	-1,45	
24	LwK 5.1	5,70	-0,075	-0,30	-0,70	
26	LwK 5.2.1	5,71	-0,065	-0,26	-0,61	
27	LwK 5.1	5,57	-0,205	-0,82	-1,92	
28	LwK 5.1	5,50	-0,275	-1,10	-2,57	
29	LwK 5.1	5,70	-0,075	-0,30	-0,70	
30	LwK 5.1	5,85	0,075	0,30	0,70	
31	LwK 5.1	5,93	0,150	0,60	1,40	
32	LwK 5.1	5,66	-0,115	-0,46	-1,07	
34	LwK 5.2.1	5,95	0,176	0,70	1,64	
35	LwK 5.2.1	5,74	-0,035	-0,14	-0,33	
36	LwK 5.2.1	5,66	-0,115	-0,46	-1,07	
37	LwK 5.1	6,12	0,345	1,38	3,22	
38	LwK 5.1	5,90	0,125	0,50	1,17	
39	LwK 5.2.1	5,70	-0,075	-0,30	-0,70	
40	LwK 5.2.1	5,86	0,085	0,34	0,79	
41	LwK 5.1	5,90	0,125	0,50	1,17	
42	LwK 5.1	5,90	0,125	0,50	1,17	
43	LwK 5.2.1	5,83	0,050	0,20	0,47	
44	LwK 5.2.1	5,91	0,135	0,54	1,26	
45	LwK 5.1	5,80	0,025	0,10	0,23	
46	LwK 5.1	5,50	-0,275	-1,10	-2,57	
47	LwK 5.1	5,48	-0,295	-1,18	-2,76	
48	LwK 5.2.1	5,90	0,125	0,50	1,17	
49	LwK 5.2.1	5,83	0,055	0,22	0,51	
50	LwK 5.1	5,80	0,025	0,10	0,23	
51	LwK 5.1	5,75	-0,025	-0,10	-0,23	
52	LwK 5.1	5,97	0,195	0,78	1,82	
53	LwK 5.1	5,70	-0,075	-0,30	-0,70	
54	LwK 5.2.1	5,80	0,025	0,10	0,23	
55	LwK 5.1	6,00	0,225	0,90	2,10	
56	LwK 5.1	5,75	-0,025	-0,10	-0,23	
57	LwK 5.1	5,80	0,025	0,10	0,23	
58	LwK 5.2.1	5,62	-0,155	-0,62	-1,45	
59	LwK 5.1	5,40	-0,375	-1,49	-3,50	
60	LwK 5.1	5,80	0,025	0,10	0,23	
61	LwK 5.1	5,78	0,005	0,02	0,05	
62	LwK 5.1	5,54	-0,235	-0,94	-2,20	
63	LwK 5.1	5,60	-0,175	-0,70	-1,64	
65	LwK 5.1	5,53	-0,245	-0,98	-2,29	
66	LwK 5.1	5,63	-0,145	-0,58	-1,36	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
202	LwK 5.3 (FTIR)	6,00	0,225	0,90	1,55	
205	LwK 5.3 (FTIR)	5,90	0,125	0,50	0,86	
207	LwK 5.3 (FTIR)	5,62	-0,155	-0,62	-1,07	
208	LwK 5.3 (FTIR)	6,04	0,265	1,06	1,83	
209	LwK 5.3 (FTIR)	6,00	0,225	0,90	1,55	
211	LwK 5.3 (FTIR)	6,06	0,285	1,14	1,97	
212	LwK 5.3 (FTIR)	5,70	-0,075	-0,30	-0,52	
213	LwK 5.3 (FTIR)	5,90	0,125	0,50	0,86	
214	LwK 5.3 (FTIR)	5,67	-0,105	-0,42	-0,72	
218	LwK 5.3 (FTIR)	5,77	-0,005	-0,02	-0,03	
219	LwK 5.3 (FTIR)	5,90	0,125	0,50	0,86	
220	LwK 5.3 (FTIR)	5,80	0,025	0,10	0,17	
221	LwK 5.3 (FTIR)	5,90	0,125	0,50	0,86	
222	LwK 5.3 (FTIR)	5,70	-0,075	-0,30	-0,52	
225	LwK 5.3 (FTIR)	5,70	-0,075	-0,30	-0,52	
231	LwK 5.3 (FTIR)	6,00	0,225	0,90	1,55	
232	LwK 5.3 (FTIR)	5,70	-0,075	-0,30	-0,52	
233	LwK 5.3 (FTIR)	5,70	-0,075	-0,30	-0,52	
235	LwK 5.3 (FTIR)	5,84	0,065	0,26	0,45	
236	LwK 5.3 (FTIR)	5,72	-0,055	-0,22	-0,38	
237	LwK 5.3 (FTIR)	5,90	0,125	0,50	0,86	
240	LwK 5.3 (FTIR)	5,60	-0,175	-0,70	-1,21	
243	LwK 5.3 (FTIR)	5,83	0,055	0,22	0,38	
245	LwK 5.3 (FTIR)	5,90	0,125	0,50	0,86	
247	LwK 5.3 (FTIR)	5,51	-0,265	-1,06	-1,83	
248	LwK 5.3 (FTIR)	5,74	-0,035	-0,14	-0,24	
254	LwK 5.3 (FTIR)	5,70	-0,075	-0,30	-0,52	
255	LwK 5.3 (FTIR)	5,90	0,125	0,50	0,86	
257	LwK 5.3 (FTIR)	5,90	0,125	0,50	0,86	
259	LwK 5.3 (FTIR)	5,60	-0,175	-0,70	-1,21	
265	LwK 5.3 (FTIR)	5,81	0,035	0,14	0,24	
266	LwK 5.3 (FTIR)	5,80	0,025	0,10	0,17	

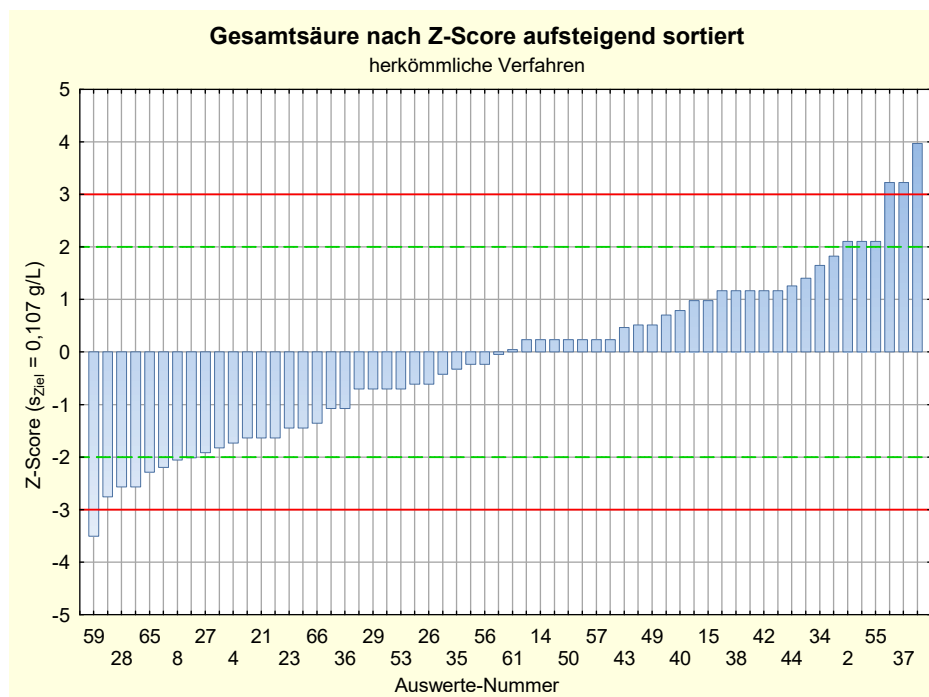
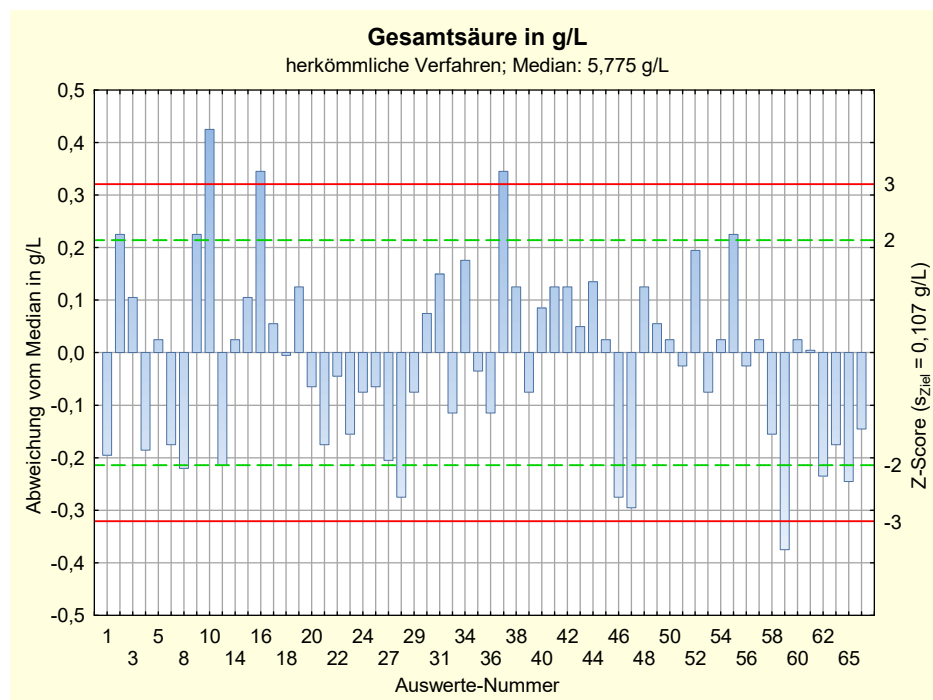
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{Ü FTIR}}$ berechnet.

6.12.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	60
Minimalwert	5,40
Mittelwert	5,763
Median	5,775
Maximalwert	6,20
Standardabweichung (s_L)	0,171
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,022
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,251
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,107
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,145
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,68
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,60
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	1,18
Quotient (u_M/s_H)	0,09
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,21
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,15

6.12.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 5.1	Potentiometrische Bestimmung nach AVV V7	37	5,741	0,180
LwK 5.2.1	Potentiometrische Bestimmung nach OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.2	23	5,786	0,171
	herkömmliche Verfahren	60	5,759	0,175
photom. autom	photometrisch mit Bromkresolpurpur, automatisiert	1	5,950	
LwK 5.3	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	32	5,808	0,153



6.13 Weinsäure [g/L]**6.13.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	photometr. autom.	2,61	-0,160	-1,19		
4	photometr. autom.	2,58	-0,190	-1,41		
7	photometr. autom.	2,45	-0,320	-2,38		
8	photometr. autom.	2,99	0,220	1,64		
9	photometr. autom.	4,60	1,830	13,61		(*)
15	photometr. autom.	2,62	-0,150	-1,12		
16	HPLC	3,19	0,420	3,12		
17	photometr. Hand	2,80	0,030	0,22		
19	photometr. autom.	2,70	-0,070	-0,52		
20	HPLC	2,80	0,030	0,22		
21	photometr. autom.	2,83	0,060	0,45		
22	photometr. autom.	2,99	0,220	1,64		
23	IC	2,72	-0,050	-0,37		
27	HPLC	2,29	-0,480	-3,57		
28	HPLC	2,59	-0,180	-1,34		
29	photometr. autom.	2,75	-0,020	-0,15		
32	photometr. autom.	2,90	0,130	0,97		
35	photometr. autom.	2,77	0,000	0,00		
36	photometr. autom.	2,79	0,020	0,15		
38	HPLC	2,95	0,180	1,34		
40	photometr. autom.	2,41	-0,360	-2,68		
41	photometr. autom.	2,83	0,060	0,45		
42	photometr. autom.	2,78	0,010	0,07		
43	photometr. autom.	2,71	-0,060	-0,45		
47	HPLC	2,54	-0,230	-1,71		
48	photometr. autom.	2,79	0,020	0,15		
50	photometr. autom.	3,11	0,340	2,53		
60	HPLC	2,56	-0,208	-1,55		
62	photometr. autom.	2,59	-0,180	-1,34		
128	NMR	2,59	-0,180	-1,34		
205	FTIR	3,00	0,230	1,71	1,01	
207	FTIR	2,67	-0,100	-0,74	-0,44	
208	FTIR	2,50	-0,270	-2,01	-1,19	
209	FTIR	2,86	0,090	0,67	0,40	
211	FTIR	2,18	-0,590	-4,39	-2,60	
212	FTIR	2,88	0,110	0,82	0,48	
213	FTIR	2,98	0,210	1,56	0,93	
214	FTIR	2,70	-0,070	-0,52	-0,31	
218	FTIR	2,55	-0,220	-1,64	-0,97	
219	FTIR	3,20	0,430	3,20	1,89	
220	FTIR	2,60	-0,170	-1,26	-0,75	
221	FTIR	2,73	-0,040	-0,30	-0,18	
222	FTIR	2,70	-0,070	-0,52	-0,31	
225	FTIR	2,60	-0,170	-1,26	-0,75	
231	FTIR	2,80	0,030	0,22	0,13	
232	FTIR	2,70	-0,070	-0,52	-0,31	
233	FTIR	2,60	-0,170	-1,26	-0,75	
235	FTIR	2,68	-0,090	-0,67	-0,40	
236	FTIR	2,86	0,090	0,67	0,40	
237	FTIR	2,74	-0,030	-0,22	-0,13	
240	FTIR	2,50	-0,270	-2,01	-1,19	
245	FTIR	3,10	0,330	2,46	1,45	
247	FTIR	2,29	-0,480	-3,57	-2,11	
248	FTIR	2,70	-0,070	-0,52	-0,31	
254	FTIR	2,90	0,130	0,97	0,57	
255	FTIR	2,50	-0,270	-2,01	-1,19	
257	FTIR	2,70	-0,070	-0,52	-0,31	
264	FTIR	2,49	-0,280	-2,08	-1,23	
265	FTIR	2,99	0,220	1,64	0,97	
266	FTIR	2,38	-0,390	-2,90	-1,72	

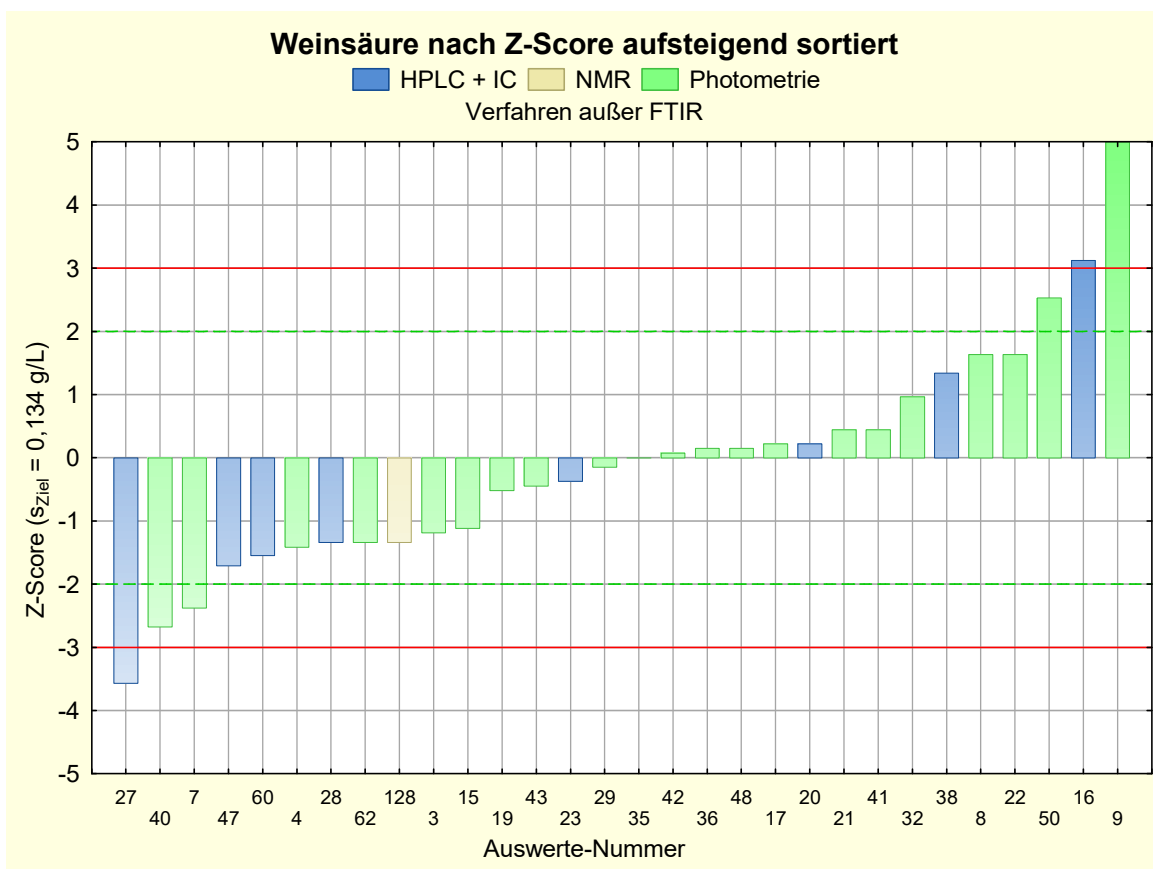
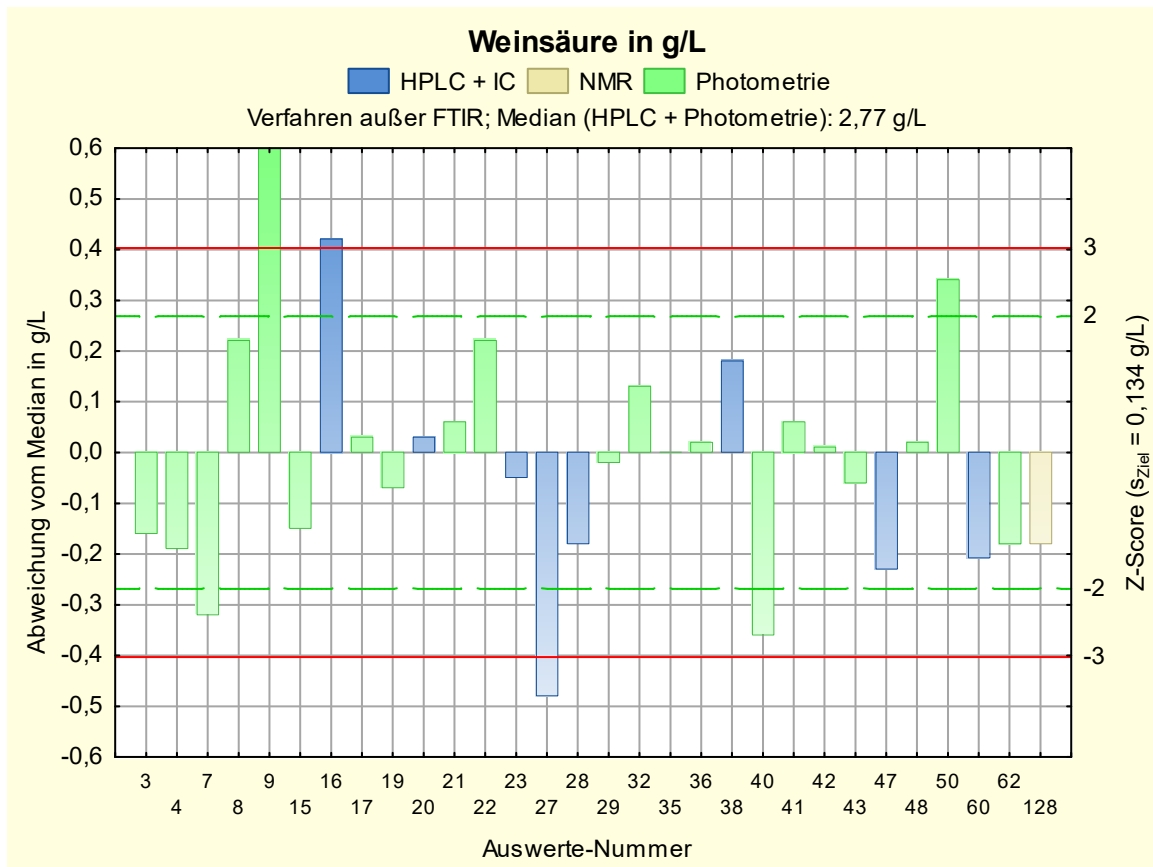
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 205 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{FTIR} berechnet.
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

6.13.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Weinsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	27
Minimalwert	2,29
Mittelwert	2,738
Median	2,770
Maximalwert	3,19
Standardabweichung (s_L)	0,209
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,040
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,134
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,227
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,56
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,92
Quotient (u_M/s_H)	0,30
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,18

6.13.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	7	2,702	0,336
photometr.	photometrisch nach Rebelein	1	2,800	
Hand	(Schnellmethode), manuell			
photometr.	photometrisch, automatisiert	20	2,764	0,207
autom.	HPLC und photometrische Verfahren	28	2,750	0,224
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	30	2,704	0,229
IC	Ionenchromatographie	1	2,720	
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	2,590	



6.14 Gesamte Äpfelsäure [g/L]**6.14.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
16	HPLC	<0,190				
19	enzymat. autom.	1,300	0,465	9,57	11,87	(*)
20	HPLC	0,694	-0,142	-2,91	-3,62	
23	IC	0,861	0,025	0,53	0,65	
27	HPLC	0,760	-0,076	-1,55	-1,93	
28	HPLC	0,900	0,065	1,33	1,65	
38	HPLC	0,910	0,075	1,53	1,90	
40	HPLC	0,780	-0,056	-1,14	-1,42	
47	HPLC	0,880	0,044	0,92	1,14	
60	HPLC	0,810	-0,025	-0,53	-0,65	
128	NMR	0,810	-0,025	-0,53	-0,65	
202	FTIR	1,500	0,639	12,83	2,93	(*)
205	FTIR	1,500	0,639	12,83	2,93	
207	FTIR	1,600	0,739	14,83	3,39	
208	FTIR	1,920	1,059	21,26	4,86	
209	FTIR	1,100	0,239	4,80	1,10	
211	FTIR	1,560	0,699	14,03	3,21	
212	FTIR	1,610	0,749	15,04	3,44	
213	FTIR	1,500	0,639	12,83	2,93	
214	FTIR	2,300	1,439	28,89	6,60	
218	FTIR	1,200	0,339	6,81	1,56	
219	FTIR	1,300	0,439	8,81	2,01	
220	FTIR	1,200	0,339	6,81	1,56	
221	FTIR	1,460	0,599	12,02	2,75	
222	FTIR	1,250	0,389	7,81	1,78	
225	FTIR	1,300	0,439	8,81	2,01	
231	FTIR	1,300	0,439	8,81	2,01	
232	FTIR	1,300	0,439	8,81	2,01	
233	FTIR	1,300	0,439	8,81	2,01	
235	FTIR	1,370	0,509	10,22	2,33	
236	FTIR	1,550	0,689	13,83	3,16	
237	FTIR	1,510	0,649	13,03	2,98	
240	FTIR	1,500	0,639	12,83	2,93	
245	FTIR	1,000	0,139	2,78	0,64	
247	FTIR	1,360	0,499	10,02	2,29	
248	FTIR	1,340	0,479	9,62	2,20	
254	FTIR	1,400	0,539	10,82	2,47	
255	FTIR	1,100	0,239	4,80	1,10	
257	FTIR	1,400	0,539	10,82	2,47	
264	FTIR	0,870	0,009	0,18	0,04	
265	FTIR	0,980	0,119	2,39	0,55	
266	FTIR	1,150	0,289	5,80	1,33	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 202 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{FTIR} berechnet.

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

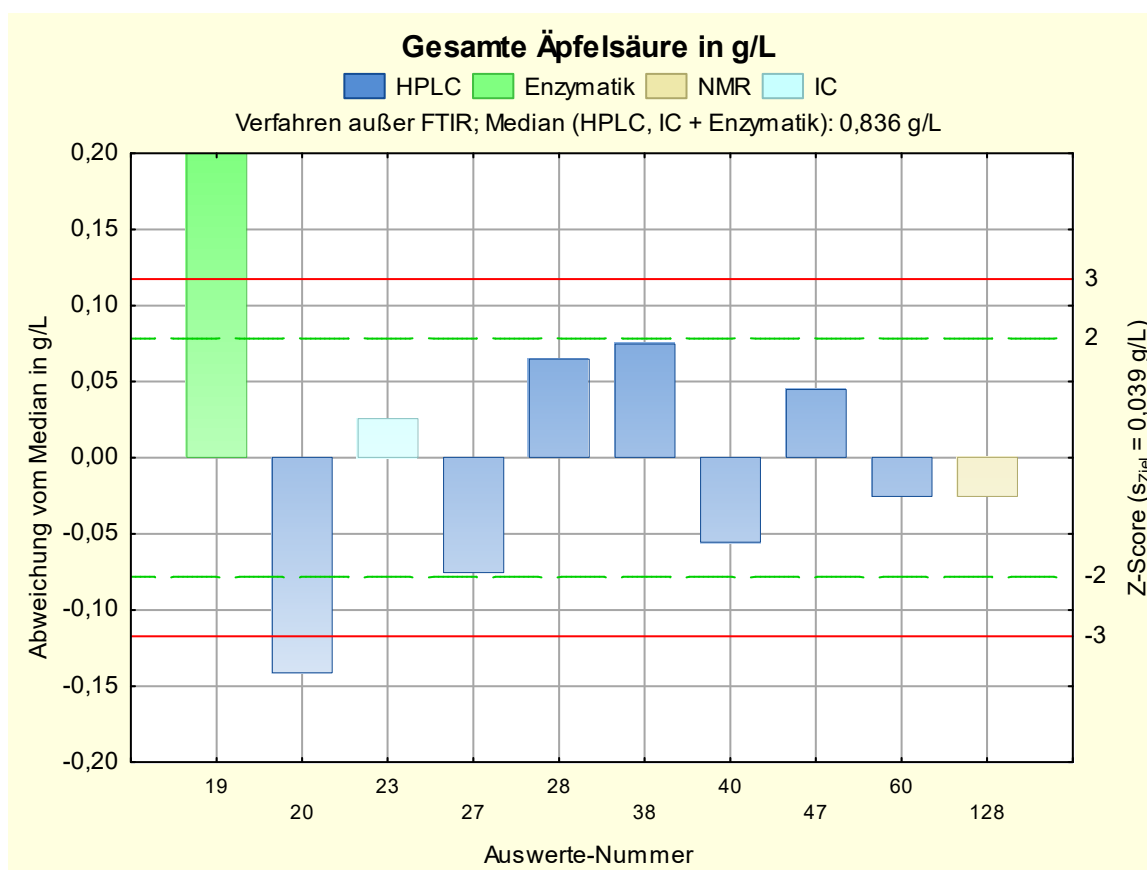
<-Werte sind rot markiert. Sie wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

6.14.2 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	7	0,841	0,107
IC	Ionenchromatographie	1	0,861	
enz. autom.	D- und L-Äpfelsäure (Summe), enzymatisch, automatisiert	1	1,300	
	herkömmliche Verfahren	9	0,845	0,103
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	31	1,359	0,217
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	0,810	

6.14.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Äpfelsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	8
Minimalwert	0,69
Mittelwert	0,824
Median	0,836
Maximalwert	0,91
Standardabweichung (s_L)	0,076
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,027
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,049
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,039
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\bar{U}\ FTIR}$)	0,218
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,57
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,95
Quotient ($s_L/s_{\bar{U}\ FTIR}$)	0,80
Quotient (u_M/s_H)	0,56
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,69
Quotient ($u_M/s_{\bar{U}\ FTIR}$)	0,27



6.15 L-Äpfelsäure [g/L]**6.15.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enz.(L-) autom.	1,800	1,050	23,70	28,42	(*)
2	enz.(L-) autom.	0,700	-0,050	-1,13	-1,35	
3	enz.(L-) autom.	0,72	-0,030	-0,68	-0,81	
4	enz.(L-) autom.	0,909	0,159	3,59	4,30	
5	enz.(L-) autom.	0,790	0,040	0,90	1,08	
7	enz.(L-) autom.	0,750	0,000	0,00	0,00	
8	enz.(L-) autom.	0,730	-0,020	-0,45	-0,54	
9	enz.(L-) autom.	0,730	-0,020	-0,45	-0,54	
15	enz.(L-) autom.	0,720	-0,030	-0,68	-0,81	
18	enz.(L-) autom.	0,900	0,150	3,39	4,06	
19	enz.(L-) autom.	0,900	0,150	3,39	4,06	
21	enz.(L-) autom.	0,720	-0,030	-0,68	-0,81	
22	enz.(L-) autom.	0,760	0,010	0,23	0,27	
29	enz.(L-) autom.	0,810	0,060	1,35	1,62	
32	enz.(L-) autom.	0,760	0,010	0,23	0,27	
35	enz.(L-) autom.	0,770	0,020	0,45	0,54	
36	enz.(L-) autom.	0,685	-0,065	-1,47	-1,76	
37	enz.(L-) autom.	0,743	-0,007	-0,16	-0,19	
40	enz.(L-) autom.	0,630	-0,120	-2,71	-3,25	
41	enz.(L-) autom.	0,860	0,110	2,48	2,98	
42	enz.(L-) autom.	0,800	0,050	1,13	1,35	
43	enz.(L-) autom.	0,770	0,020	0,45	0,54	
46	enz.(L-) autom.	0,750	0,000	0,00	0,00	
47	enz.(L-) autom.	0,691	-0,059	-1,33	-1,60	
48	enz.(L-) autom.	0,744	-0,006	-0,14	-0,16	
50	enz.(L-) autom.	0,800	0,050	1,13	1,35	
62	enz.(L-) autom.	0,680	-0,070	-1,58	-1,89	
66	enz.(L-) autom.	0,720	-0,030	-0,68	-0,81	

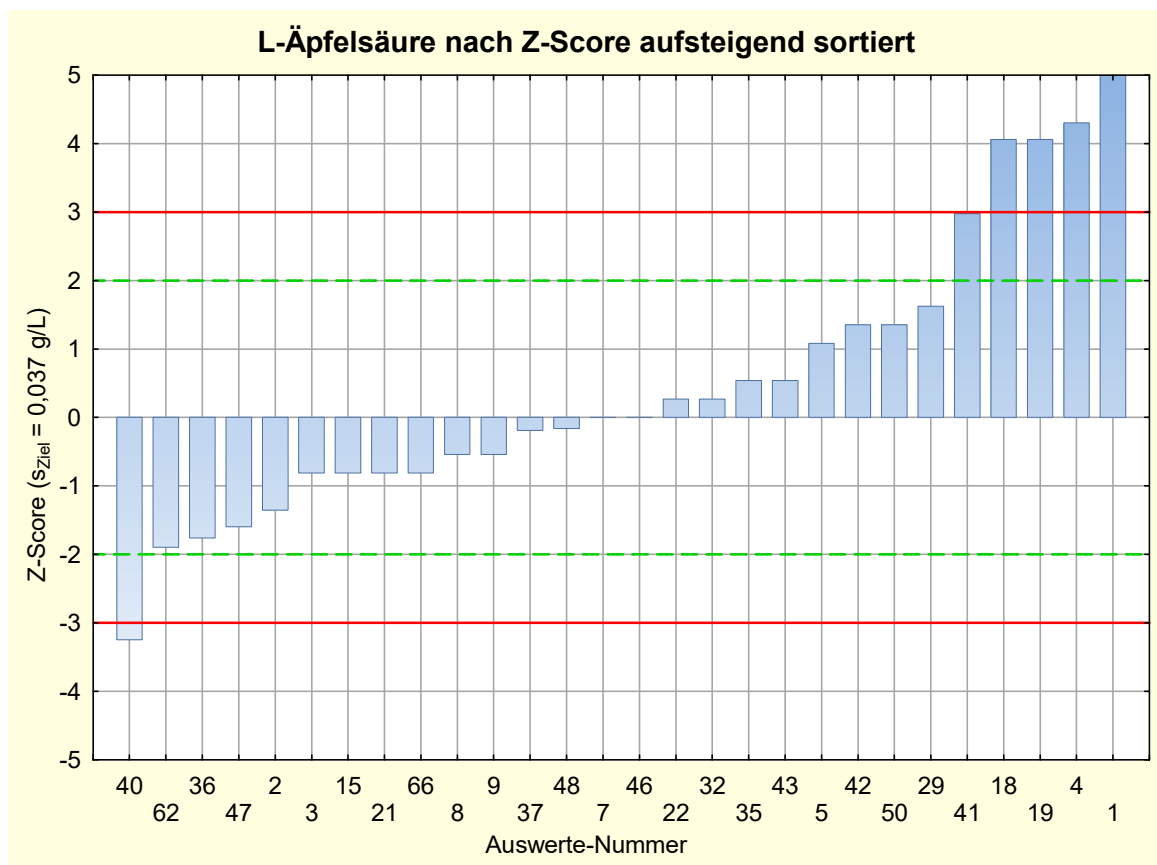
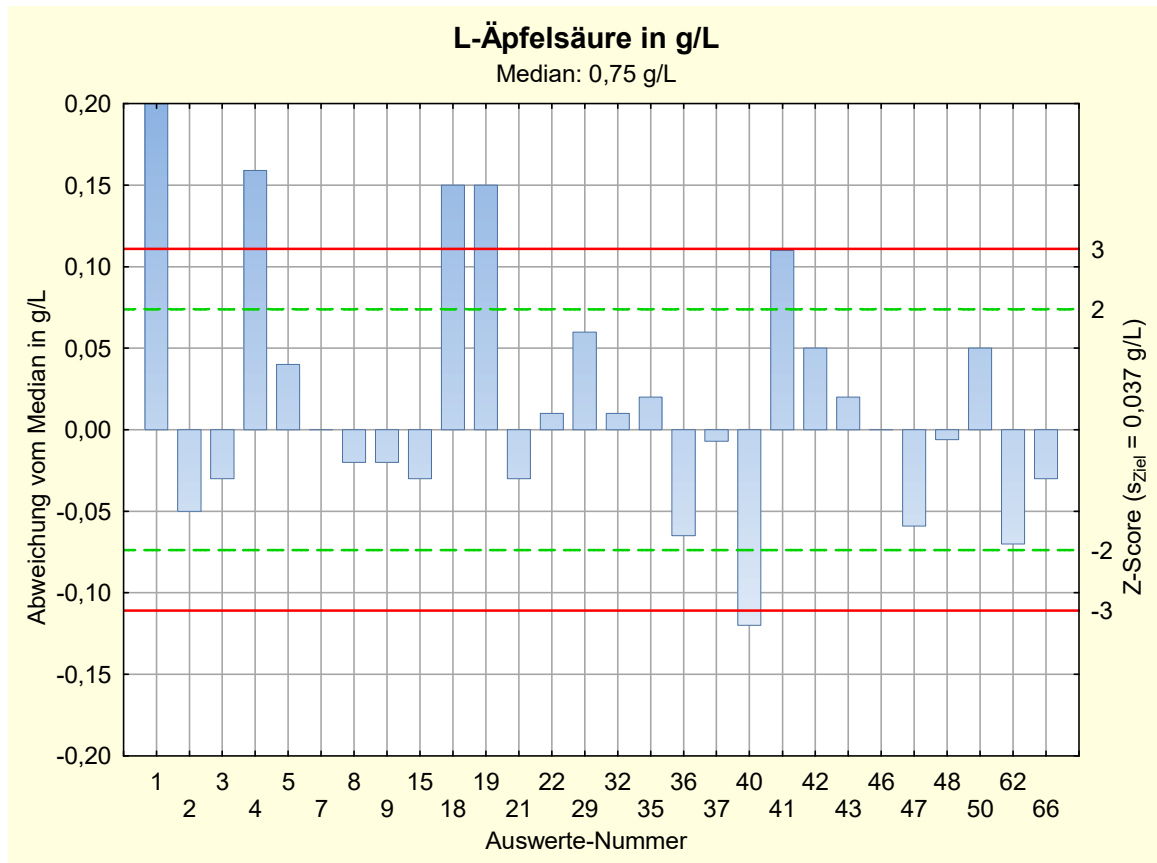
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

6.15.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Äpfelsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	27
Minimalwert	0,63
Mittelwert	0,761
Median	0,750
Maximalwert	0,91
Standardabweichung (s_L)	0,069
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,013
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,044
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,037
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,56
Quotient (s_L/s_{exp})	1,87
Quotient (u_M/s_H)	0,30
Quotient (u_M/s_{exp})	0,36

6.15.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
enz.(L-) autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	28	0,761	0,069



6.16 Gesamte Milchsäure [g/L]**6.16.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
4	enzymat. autom.	0,235	-0,144	-5,79		(**)
15	enzymat. autom.	0,440	0,062	2,48		
16	HPLC	0,368	-0,011	-0,42		
19	enzymat. autom.	0,400	0,022	0,87		
20	HPLC	0,362	-0,017	-0,67		
21	enzymat. autom.	0,370	-0,009	-0,34		
23	HPLC	0,400	0,022	0,87		
27	HPLC	0,320	-0,059	-2,36		
28	HPLC	0,320	-0,059	-2,36		
29	enzymat. autom.	0,420	0,041	1,67		
38	HPLC	0,357	-0,022	-0,87		
47	enzymat. autom.	0,419	0,040	1,63		
60	HPLC	0,387	0,009	0,34		
128	NMR	0,390	0,012	0,46		
202	FTIR	0,500				
205	FTIR	0,500				
207	FTIR	0,310				
208	FTIR	0,150				
209	FTIR	0,390				
211	FTIR	0,040				
212	FTIR	0,210				
213	FTIR	2,980				
214	FTIR	0,100				
218	FTIR	0,340				
219	FTIR	0,400				
220	FTIR	0,400				
221	FTIR	0,430				
222	FTIR	0,330				
225	FTIR	0,300				
231	FTIR	0,300				
232	FTIR	0,300				
233	FTIR	0,500				
235	FTIR	< 0,5				
236	FTIR	0,270				
237	FTIR	0,210				
240	FTIR	0,300				
245	FTIR	0,900				
247	FTIR	0,420				
248	FTIR	0,320				
254	FTIR	0,500				
255	FTIR	0,600				
257	FTIR	0,275				
264	FTIR	0,290				
265	FTIR	0,050				
266	FTIR	0,430				

Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

<-Werte sind rot markiert. Sie wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

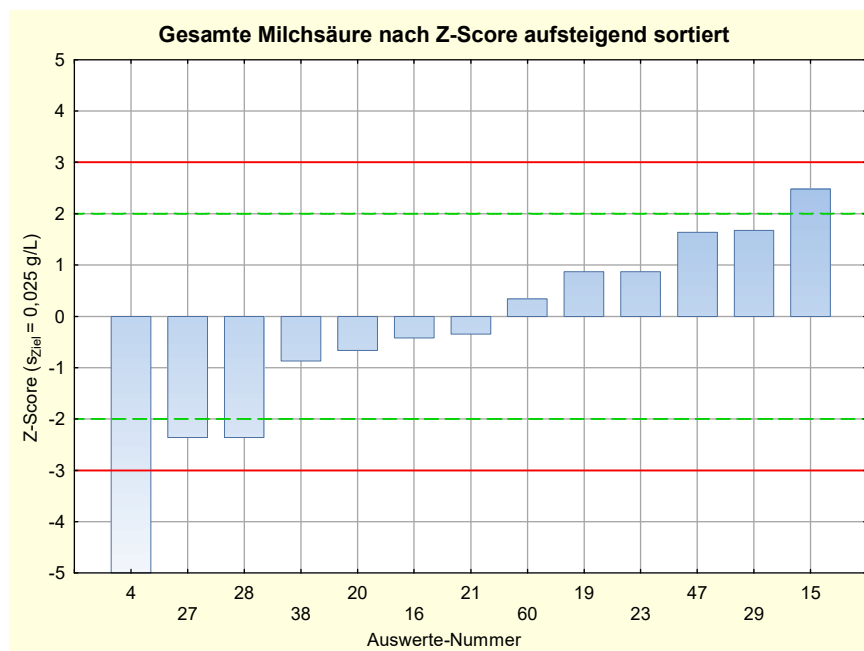
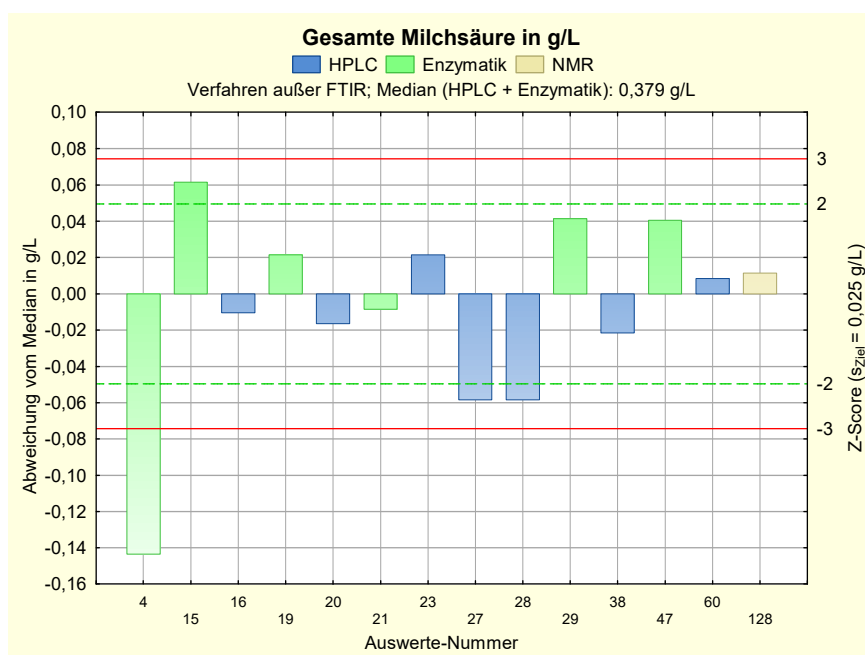
Der dreifache Betrag der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichung überschreitet den Medianwert der herkömmlichen Ergebnisse. Daher werden für die FTIR-Messergebnisse keine Z-Scores ausgewiesen.

6.16.2 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	7	0,359	0,0346
enzymat. autom.	D- und L-Milchsäure, enzymatisch, automatisiert	6	0,395	0,0483
	herkömmliche Verfahren	13	0,374	0,0474
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	31	0,359	0,169
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	0,390	

6.16.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Milchsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	13	12
Minimalwert	0,24	0,32
Mittelwert	0,369	0,380
Median	0,370	0,379
Maximalwert	0,44	0,44
Standardabweichung (s_L)	0,054	0,038
Standardfehler des Mittelwertes	0,015	0,011
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,024	0,025
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,209	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,23	1,53
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)		
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)		
Quotient (u_M/s_H)	0,62	0,44
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)		
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)		



6.17 L-Milchsäure [g/L]**6.17.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enz.(L-) autom.	0,050	-0,180	-11,09	-6,39	(*)
2	enz.(L-) autom.	0,200	-0,030	-1,85	-1,07	
3	enz.(L-) autom.	0,230	0,000	0,00	0,00	
4	enz.(L-) autom.	0,225	-0,005	-0,31	-0,18	
5	enz.(L-) autom.	0,210	-0,020	-1,23	-0,71	(*)
7	enz.(L-) autom.	0,230	0,000	0,00	0,00	
8	enz.(L-) autom.	0,040	-0,190	-11,71	-6,75	
9	enz.(L-) autom.	0,270	0,040	2,46	1,42	
15	enz.(L-) autom.	0,249	0,019	1,17	0,67	(*)
18	enz.(L-) autom.	0,277	0,047	2,90	1,67	
19	enz.(L-) autom.	0,400	0,170	10,47	6,04	
20	enz.(L-) autom.	0,239	0,009	0,55	0,32	
21	enz.(L-) autom.	0,210	-0,020	-1,23	-0,71	(*)
22	enz.(L-) autom.	<0,3				
29	enz.(L-) autom.	0,260	0,030	1,85	1,07	
32	enz.(L-) autom.	0,230	0,000	0,00	0,00	
35	enz.(L-) autom.	<0,3				(*)
36	enz.(L-) autom.	0,240	0,010	0,62	0,36	
37	enz.(L-) autom.	0,020	-0,210	-12,94	-7,46	
40	enz.(L-) autom.	0,198	-0,032	-1,97	-1,14	
41	enz.(L-) autom.	0,290	0,060	3,70	2,13	(*)
42	enz.(L-) autom.	0,300	0,070	4,31	2,49	
43	enz.(L-) autom.	0,220	-0,010	-0,62	-0,36	
47	enz.(L-) autom.	0,238	0,008	0,49	0,28	
48	enz.(L-) autom.	0,187	-0,043	-2,65	-1,53	(*)
50	enz.(L-) autom.	0,295	0,065	4,00	2,31	
62	enz.(L-) autom.	0,182	-0,048	-2,96	-1,70	
66	enz.(L-) autom.	0,080	-0,150	-9,24	-5,33	

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

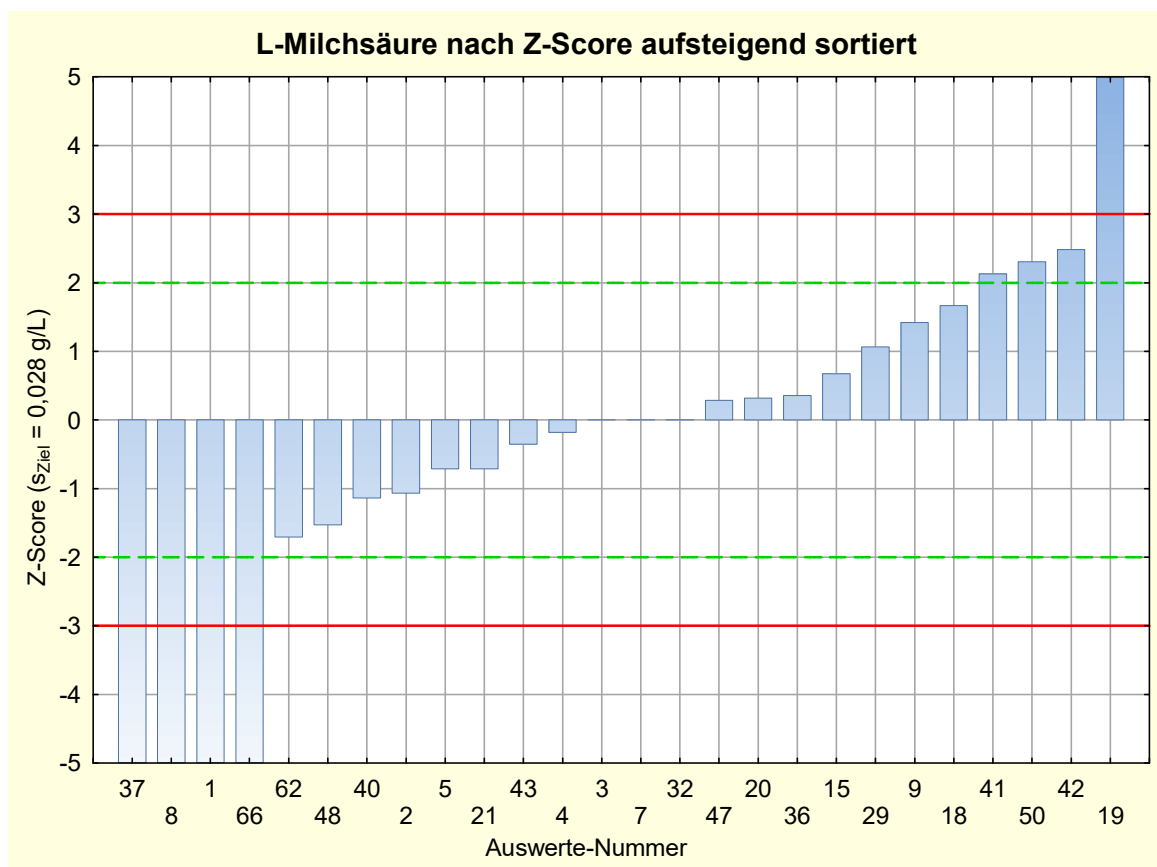
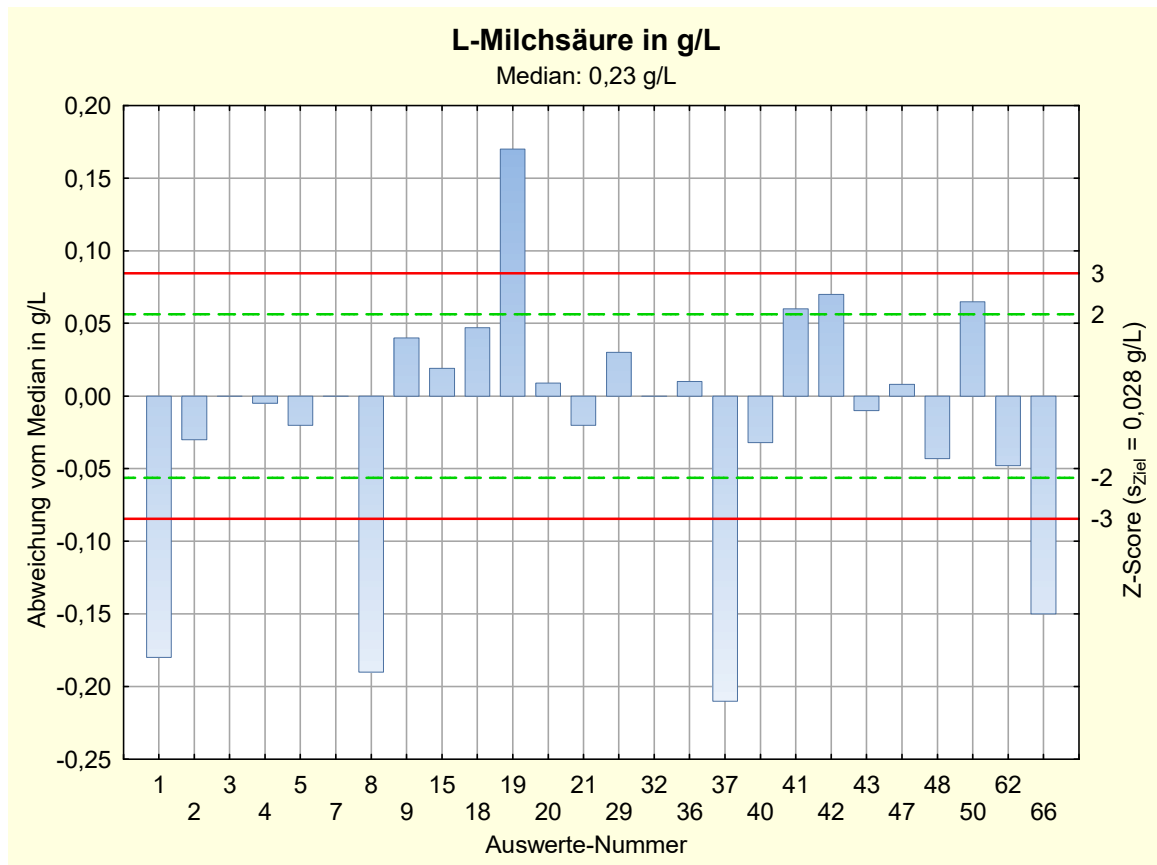
<-Werte sind rot markiert. Sie wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

6.17.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Milchsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	21
Minimalwert	0,18
Mittelwert	0,237
Median	0,230
Maximalwert	0,30
Standardabweichung (s_L)	0,035
Standardfehler des Mittelwertes	0,008
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,016
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,028
Horvat-Wert (s_L/s_H)	2,13
Quotient (s_L/s_{exp})	1,23
Quotient (u_M/s_H)	0,47
Quotient (u_M/s_{exp})	0,27

6.17.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
enz.(L-) autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	26	0,225	0,057



6.18 Citronensäure [g/L]

6.18.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Werte aus HPLC- und enzymatischen Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
4	enzymat. autom.	0,544	0,02	0,46	0,65	
15	enzymat. autom.	0,530	0,00	0,03	0,04	
16	HPLC	0,773	0,24	7,41	10,51	(**)
20	HPLC	0,528	-0,00	-0,03	-0,04	
22	enzymat. autom.	0,508	-0,02	-0,64	-0,90	
23	HPLC	0,547	0,02	0,55	0,78	
27	HPLC	0,000	-0,53	-16,06	-22,79	(*)
28	HPLC	0,490	-0,04	-1,18	-1,68	
32	enzymat. autom.	0,600	0,07	2,16	3,06	
38	HPLC	0,810	0,28	8,53	12,10	(*)
40	enzymat. autom.	0,598	0,07	2,10	2,97	
47	enzymat. autom.	0,523	-0,01	-0,18	-0,26	
60	HPLC	0,510	-0,02	-0,58	-0,82	
128	NMR	0,550	0,02	0,64	0,90	
214	FTIR	0,340	-0,19	-5,74	-8,14	(**)
220	FTIR	0,460	-0,07	-2,10	-2,97	
221	FTIR	0,370	-0,16	-4,83	-6,85	(**)
222	FTIR	0,340	-0,19	-5,74	-8,14	(**)
232	FTIR	0,330	-0,20	-6,04	-8,57	(**)
237	FTIR	0,460	-0,07	-2,10	-2,97	
240	FTIR	0,400	-0,13	-3,92	-5,56	(**)
254	FTIR	0,200	-0,33	-9,99	-14,17	(*)

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 214 wurden mit der Zielstandardabweichung $S_{\text{exp herk.}}$ berechnet.

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

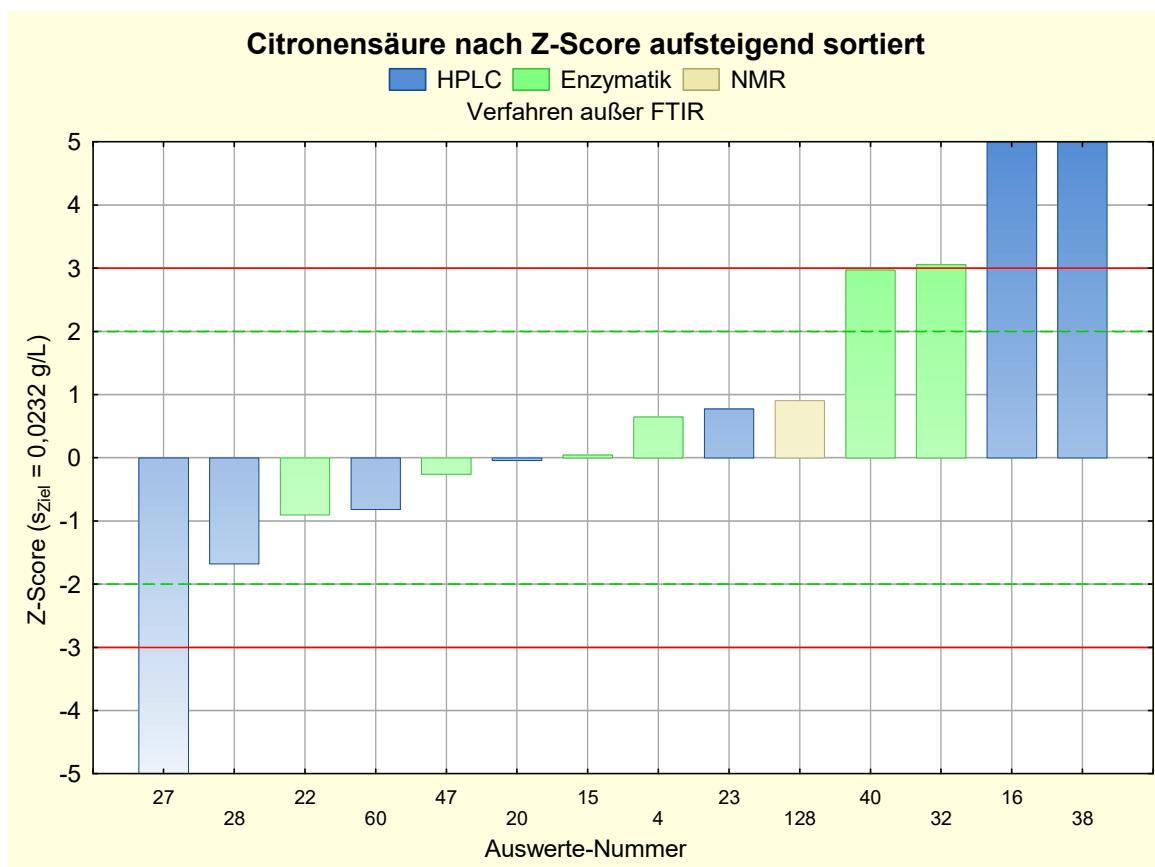
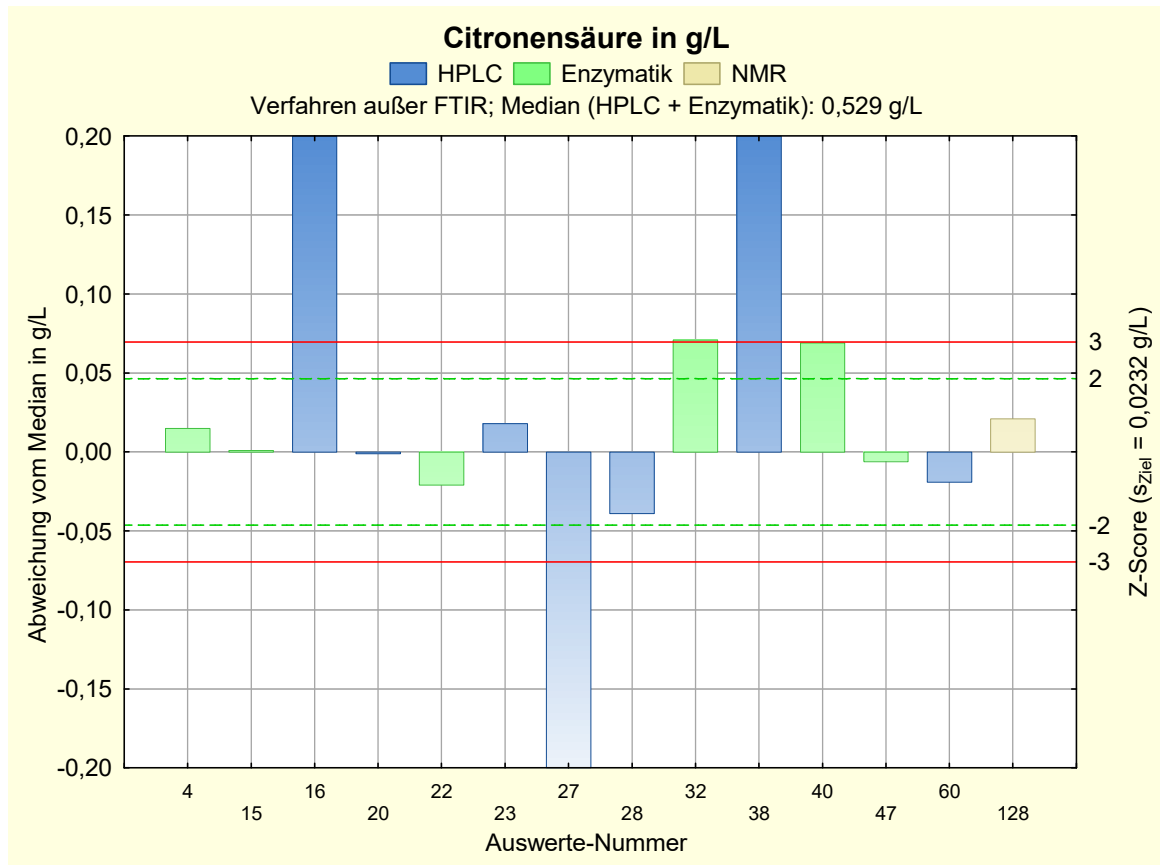
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.18.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Citronensäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	11	10
Minimalwert	0,49	0,49
Mittelwert	0,559	0,538
Median	0,530	0,529
Maximalwert	0,77	0,60
Standardabweichung (s_L)	0,079	0,036
Standardfehler des Mittelwertes	0,024	0,012
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,033	0,033
Zielstandardabweichung, experimentell ($S_{\text{exp herk.}}$)	0,023	0,023
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,39	1,11
Quotient ($s_L/S_{\text{exp herk.}}$)	3,40	1,57
Quotient (u_M/s_H)	0,72	0,35
Quotient ($u_M/S_{\text{exp herk.}}$)	1,02	0,50

6.18.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	7	0,550	0,195
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	6	0,546	0,037
	HPLC- und enzymatische Verfahren	13	0,547	0,069
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	8	0,368	0,079
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	0,550	



6.19 Acetat (als Essigsäure) [g/L]**6.19.1 Laborergebnisse**

Bewertungsbasis: Enzymatik und HPLC

Auswerte-Nr.	Verfahren	Enzymkit	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
1	enzymat. autom.	k. A.	0,290	0,070	4,48	
2	enzymat. autom.	k. A.	0,100	-0,120	-7,68	(*)
3	enzymat. autom.	R-Biopharm	0,200	-0,020	-1,28	
5	enzymat. autom.	R-Biopharm	0,130	-0,090	-5,76	(**)
6	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,200	-0,020	-1,28	
7	enzymat. autom.	k. A.	0,250	0,030	1,92	
8	enzymat. autom.	k. A.	0,220	0,000	0,00	
9	enzymat. autom.	k. A.	0,230	0,010	0,64	
15	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,230	0,010	0,64	
16	HPLC		0,164	-0,056	-3,58	
18	enzymat. autom.	k. A.	0,290	0,070	4,48	
19	enzymat. autom.	k. A.	0,240	0,020	1,28	
20	enzymat. autom.	Megazyme	0,200	-0,020	-1,28	
21	enzymat. autom.	k. A.	0,190	-0,030	-1,92	
22	enzymat. autom.	Thermo 984318	<0,3			
23	HPLC		<0,3			
26	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,290	0,070	4,48	
28	HPLC		0,170	-0,050	-3,20	
29	enzymat. autom.	k. A.	0,200	-0,020	-1,28	
32	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,260	0,040	2,56	
35	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,250	0,030	1,92	
36	enzymat. autom.	k. A.	0,243	0,023	1,47	
37	enzymat. autom.	k. A.	0,180	-0,040	-2,56	
40	enzymat. autom.	Megazyme	0,174	-0,046	-2,94	
41	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,240	0,020	1,28	
42	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,230	0,010	0,64	
43	enzymat. autom.	k. A.	0,220	0,000	0,00	
46	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,390	0,170	10,88	(*)
47	enzymat. autom.	R-Biopharm	0,163	-0,057	-3,65	
48	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,280	0,060	3,84	
50	enzymat. autom.	k. A.	0,180	-0,040	-2,56	
60	HPLC		0,150	-0,070	-4,48	
62	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,357	0,137	8,76	(*)
63	enzymat. Hand	R-Biopharm	0,160	-0,060	-3,84	
128	NMR		0,150	-0,070	-4,48	
211	FTIR		0,080	-0,140	-8,96	(*)
220	FTIR		0,070	-0,150	-9,60	(*)
233	FTIR		1,300	1,080	69,10	(*)
237	FTIR		0,220	0,000	0,00	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 211 wurden mit der Zielstandardabweichung s_H berechnet.

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

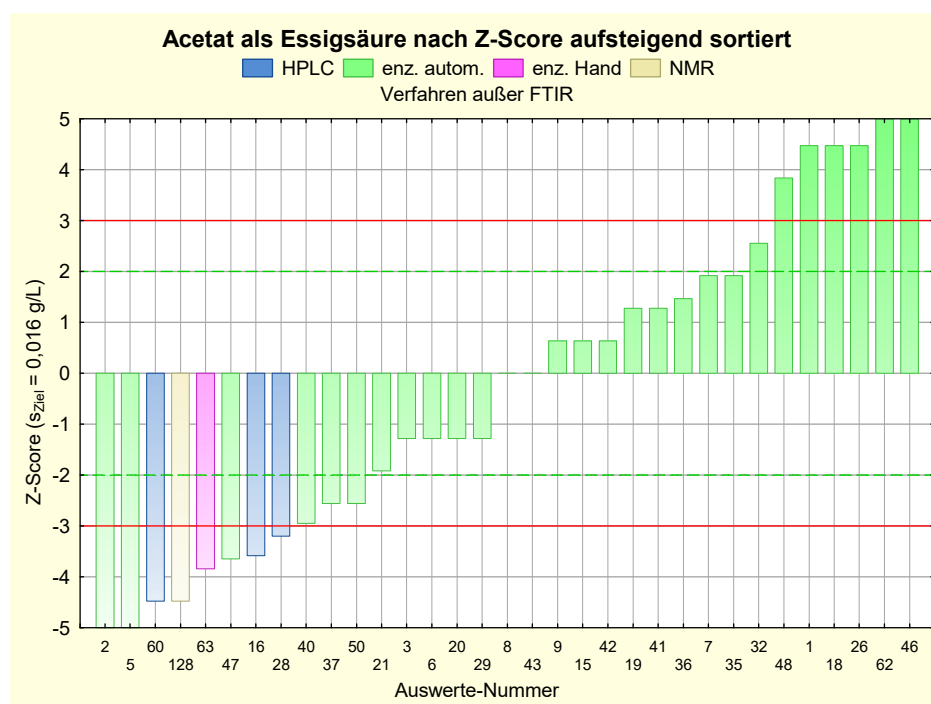
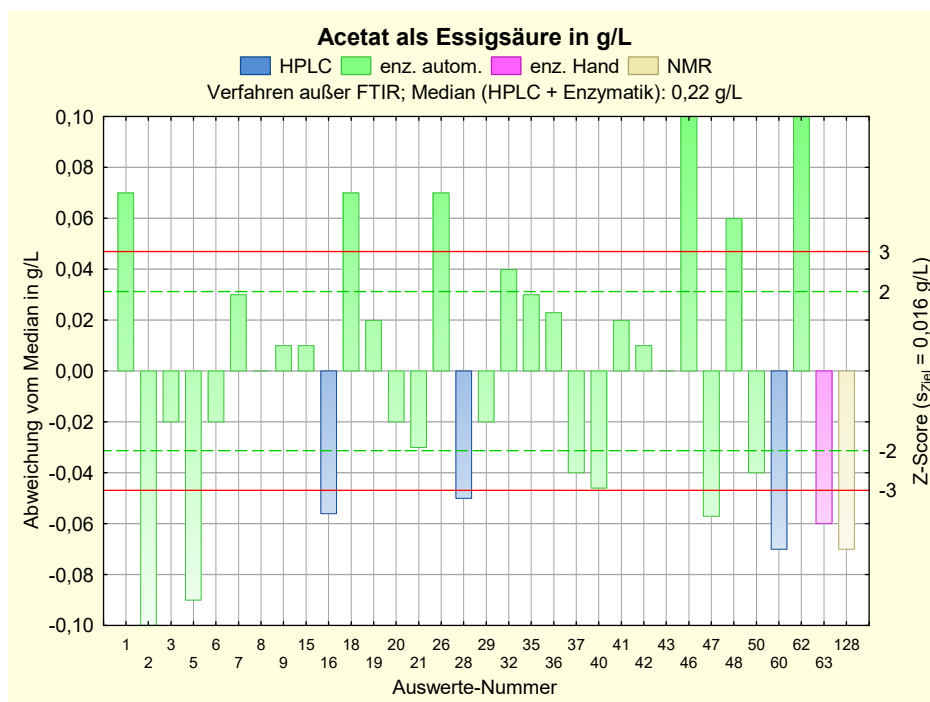
<-Werte sind rot markiert. Sie wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

6.19.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Acetat [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	29	28
Minimalwert	0,130	0,150
Mittelwert	0,215	0,218
Median	0,220	0,220
Maximalwert	0,290	0,290
Standardabweichung (s_L)	0,045	0,042
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,008	0,008
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,016	0,016
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)		
Horvat-Wert (s_L/s_H)	2,86	2,71
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)		
Quotient (u_M/s_H)	0,53	0,51
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)		

6.19.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	28	0,231	0,056
enzymat. Hand	enzymatisch manuell	1	0,160	
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	3	0,161	0,010
	HPLC- und enzymatische Verfahren	32	0,218	0,057
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	0,150	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	4	0,415	0,666



6.20 Flüchtige Säure [g/L]**6.20.1 Laborergebnisse**Bewertungsbasis: Destillationsverfahren mit SO₂-Korrektur

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
4	OIV SO ₂ -korr.	0,299	0,0440	2,48	1,54	
9	Halbmikro SO ₂ korr.	0,240	-0,0150	-0,85	-0,53	
12	Wädenswil SO ₂ korr.	0,220	-0,0350	-1,98	-1,23	
15	Gerhardt SO ₂ korr.	0,295	0,0400	2,26	1,40	
17	Gerhardt SO ₂ korr.	0,250	-0,0050	-0,28	-0,18	
19	sonstige	0,230	-0,0250	-1,41	-0,88	
23	Gerhardt SO ₂ korr.	0,230	-0,0250	-1,41	-0,88	
24	Halbmikro SO ₂ korr.	0,209	-0,0460	-2,60	-1,61	
26	Gerhardt SO ₂ ausg.	0,260	0,0050	0,28	0,18	
27	Halbmikro SO ₂ korr.	0,223	-0,0320	-1,81	-1,12	
32	Gerhardt SO ₂ korr.	0,320	0,0650	3,67	2,28	
34	Halbmikro SO ₂ unber.	0,314	0,0594	3,35	2,08	
36	Rentschler mod. korr.	0,261	0,0060	0,34	0,21	
37	Gerhardt SO ₂ ausg.	0,324	0,0690	3,89	2,42	
38	Gerhardt SO ₂ unber.	0,470	0,2150	12,13	7,53	(*)
41	Gerhardt SO ₂ korr.	0,210	-0,0450	-2,54	-1,58	
45	Büchi SO ₂ korr.	0,210	-0,0450	-2,54	-1,58	
47	Gerhardt SO ₂ korr.	0,355	0,1000	5,64	3,50	
48	Gerhardt SO ₂ korr.	0,500	0,2450	13,83	8,58	(*)
54	Gerhardt SO ₂ korr.	0,287	0,0320	1,81	1,12	
202	FTIR	0,370				
205	FTIR	0,110				
207	FTIR	0,150				
208	FTIR	0,220				
209	FTIR	0,200				
212	FTIR	0,320				
213	FTIR	0,190				
214	FTIR	0,100				
218	FTIR	0,250				
219	FTIR	0,240				
221	FTIR	0,170				
222	FTIR	0,130				
225	FTIR	0,380				
231	FTIR	0,090				
232	FTIR	0,130				
233	FTIR	0,120				
235	FTIR	< 0,3				
236	FTIR	0,060				
237	FTIR	0,150				
240	FTIR	0,170				
245	FTIR	0,130				
247	FTIR	0,240				
248	FTIR	0,200				
250	FTIR	0,270				
254	FTIR	0,210				
255	FTIR	0,210				
257	FTIR	0,260				
264	FTIR	0,040				
266	FTIR	0,290				

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

<-Werte sind rot markiert. Sie wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Der dreifache Betrag der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichung überschreitet den Medianwert der herkömmlichen Ergebnisse. Daher werden für die FTIR-Messergebnisse keine Z-Scores ausgewiesen.

6.20.2 Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Wiederfindung %	Destillatblindwert (als Essigsäure) g/L	SO ₂ -Korrekturbetrag (als Essigsäure) g/L
4	OIV SO ₂ -korr.			
9	Halbmikro SO ₂ korr.			0,132
12	Wädenswil SO ₂ korr.	99,0	0,010	0,150
15	Gerhardt SO ₂ korr.	100,0		0,137
17	Gerhardt SO ₂ korr.	103,0	0,040	0,134
19	sonstige			
23	Gerhardt SO ₂ korr.	>95	0,010	0,134
24	Halbmikro SO ₂ korr.			0,133
26	Gerhardt SO ₂ ausg.	97,0	0,018	
27	Halbmikro SO ₂ korr.		0,040	0,135
32	Gerhardt SO ₂ korr.	98,0	0,700	0,112
34	Halbmikro SO ₂ unber.			
36	Rentschler mod. korr.	99,0	0,035	
37	Gerhardt SO ₂ ausg.	96,5	0,042	0,132
38	Gerhardt SO ₂ unber.			0,204
41	Gerhardt SO ₂ korr.	97,0	0,090	0,173
45	Büchi SO ₂ korr.			
47	Gerhardt SO ₂ korr.	97,4	0,110	0,018
48	Gerhardt SO ₂ korr.			
54	Gerhardt SO ₂ korr.	103,0	0,024	0,120

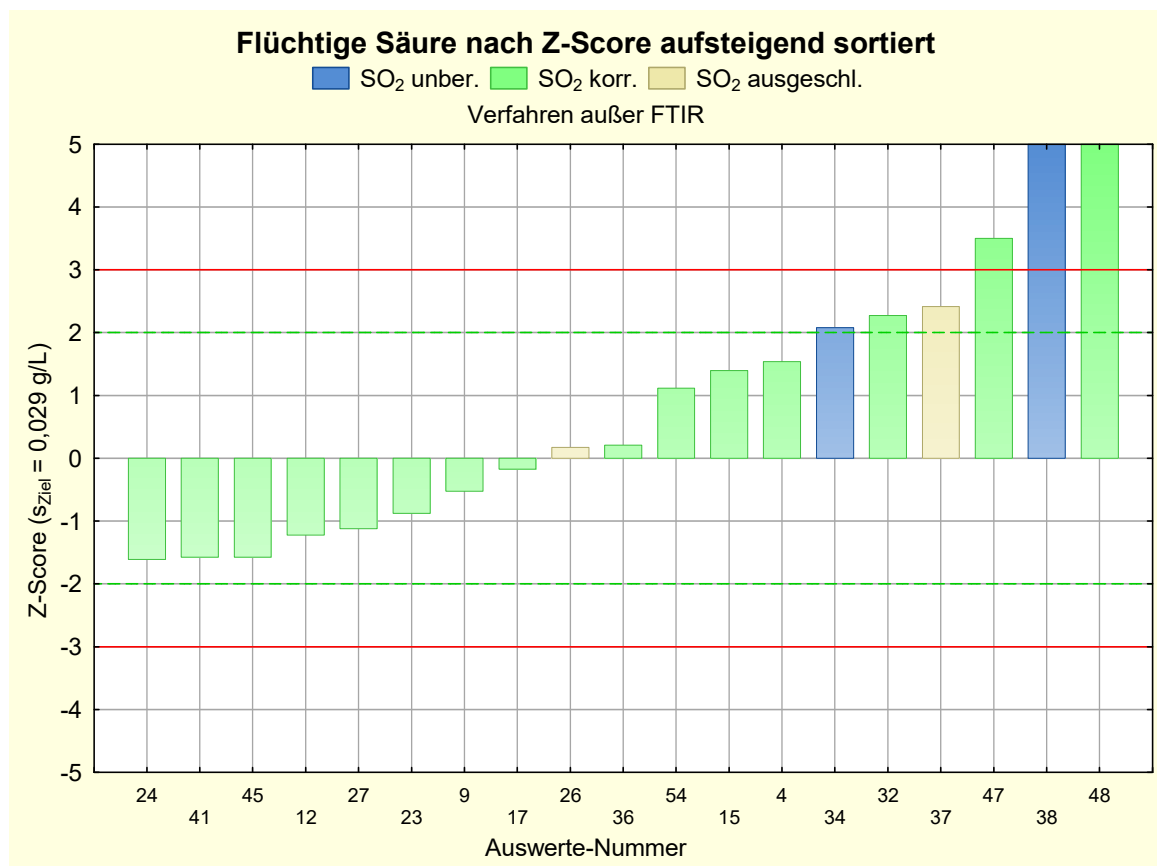
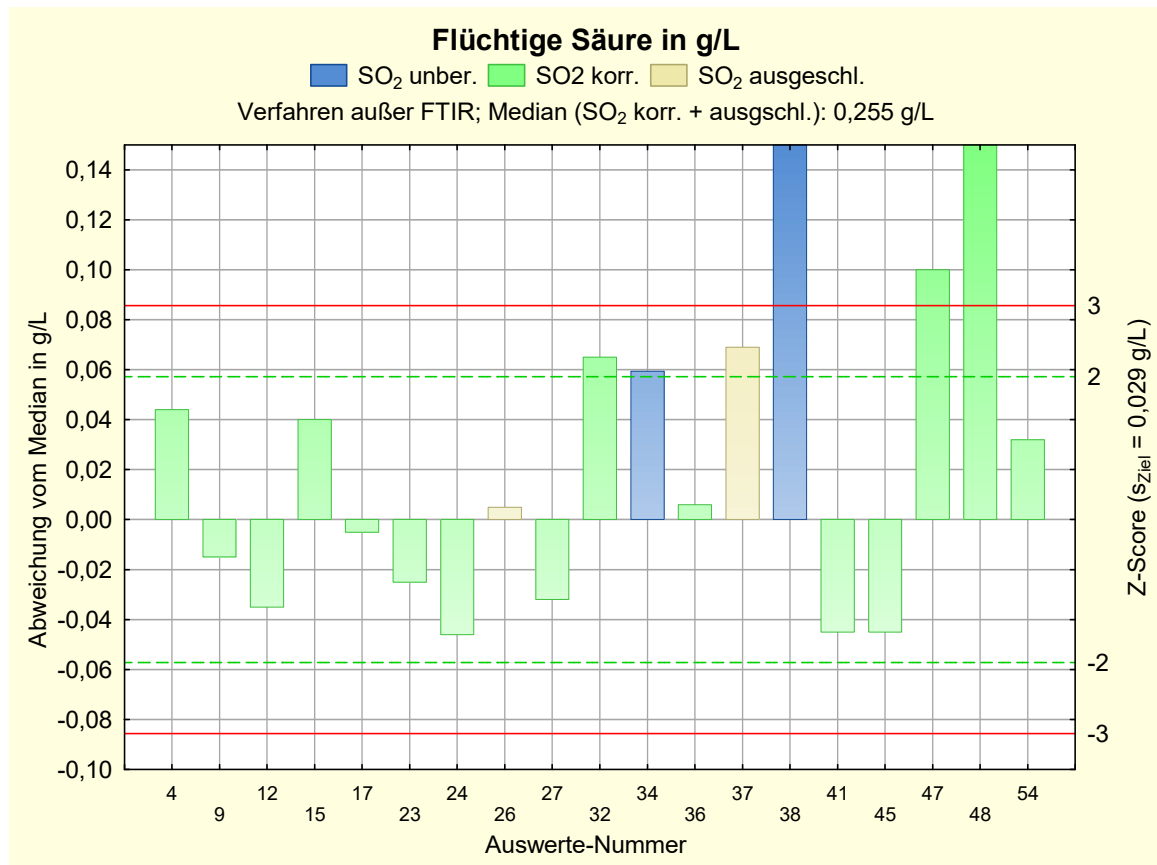
SO₂-Korrekturbetrag und Destillationsblindwert in g/L sollten als Essigsäure berechnet werden.

6.20.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Flüchtige Säure [g/L] SO ₂ -Einfluss korrigiert	alle Daten
Gültige Werte	16
Minimalwert	0,209
Mittelwert	0,2621
Median	0,2550
Maximalwert	0,355
Standardabweichung (s _L)	0,046
Standardfehler des Mittelwertes (u _M)	0,012
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H)	0,018
Zielstandardabweichung, experimentell (s _{exp} herk.)	0,029
Zielstandardabweichung, experimentell (s _{Ü FTIR})	0,089
Horrat-Wert (s _L /s _H)	2,61
Quotient (s _L /s _{exp} herk.)	1,62
Quotient (s _L /s _{Ü FTIR})	
Quotient (u _M /s _H)	0,65
Quotient (u _M /s _{exp} herk.)	0,40
Quotient (u _M /s _{Ü FTIR})	

6.20.4 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
SO ₂ korr.	Verfahren mit SO ₂ -Korrektur oder SO ₂ -Ausschluss			
- Halbmikro	Halbmikrodestillation n. AVV, SO ₂ korrigiert	3	0,224	0,018
- Wädenswil	Wädenswil-Verfahren, SO ₂ korrigiert	1	0,220	
- Gerhardt	Destillationsapparat Gerhardt, SO ₂ -Ausschluss	2	0,292	0,051
	SO ₂ korrigiert	8	0,294	0,074
- OIV	OIV-MA-AS-313-02, SO ₂ korrigiert	1	0,299	
- Rentschler	Verfahren n. Rentschler, modifiziert, SO ₂ korrigiert	1	0,261	
- Büchi	Destillationsapparat Büchi, SO ₂ -Einfluss korrigiert	1	0,210	
	herkömmliche Verfahren, SO ₂ -korrigiert/ausgeschl.	17	0,267	0,056
SO ₂ unber.	Verfahren ohne Berücksichtigung des SO ₂ -Einflusses			
- Halbmikro	Halbmikrodestillation n. AVV, ohne SO ₂ -Ausschluss	1	0,314	
- Gerhardt	Destillationsapparat Gerhardt, ohne SO ₂ -Ausschluss	1	0,470	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	29	0,196	0,094



6.21 Reduktone [mg/L]**6.21.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Reaktionszeit [min]	Hinweis
3	Glyoxal/potent.	3,0	-2,00	-3,19	15,0	
8	Glyoxal/Stärke	5,00	0,00	0,00	5,0	
9	Glyoxal/potent.	4,00	-1,00	-1,59	10,0	
10	Glyoxal/potent.	6,00	1,00	1,59	10,0	
12	Glyoxal/potent.	6,00	1,00	1,59	10,0	
13	Glyoxal/Stärke	3,00	-2,00	-3,19	5,0	
14	Glyoxal/potent.	5,50	0,50	0,80	5,0	
16	Glyoxal/potent.	1,65	-3,35	-5,34	5,0	(*)
17	Glyoxal/potent.	1,00	-4,00	-6,37	10,0	(*)
18	Glyoxal/Stärke	4,00	-1,00	-1,59	5,0	
19	Glyoxal/Stärke	2,00	-3,00	-4,78	10,0	
20	Glyoxal/potent.	9,60	4,60	7,33	20,0	(*)
21	Glyoxal/potent.	3,50	-1,50	-2,39	10,0	
22	Glyoxal/Stärke	8,00	3,00	4,78	5,0	
23	Glyoxal/potent.	<5			5,0	
24	Propionaldehyd/Stärke	5,00	0,00	0,00	5,0	
25	Glyoxal/potent.	4,00	-1,00	-1,59	5,0	
27	Glyoxal/potent.	7,00	2,00	3,19	5,0	
28	Glyoxal/Stärke	6,00	1,00	1,59	12,0	
30	Acetaldehyd/Stärke	5,00	0,00	0,00	5,0	
31	Glyoxal/Stärke	8,00	3,00	4,78	5,0	
32	Glyoxal/Stärke	6,00	1,00	1,59	5,0	
34	Glyoxal/Stärke	7,00	2,00	3,19	5,0	
35	Glyoxal/Stärke	5,00	0,00	0,00	15,0	
36	Glyoxal/MTT	0,50	-4,50	-7,17	6,0	(*)
37	Glyoxal/Stärke	3,00	-2,00	-3,19	5,0	
38	Glyoxal/potent.	7,00	2,00	3,19	5,0	
39	Glyoxal/potent.	6,00	1,00	1,59	5,0	
40	Glyoxal/potent.	5,00	0,00	0,00	20,0	
41	Glyoxal/Stärke	8,00	3,00	4,78	20,0	
42	Glyoxal/Stärke	7,00	2,00	3,19	5,0	
43	Glyoxal/potent.	4,95	-0,05	-0,09	30,0	
44	Glyoxal/potent.	8,02	3,02	4,81	15,0	
45	Acetaldehyd/Stärke	4,00	-1,00	-1,59	15,0	
46	Glyoxal/potent.	7,00	2,00	3,19	5,0	
47	Acetaldehyd/potent.	2,00	-3,00	-4,78	8,0	
48	Glyoxal/Stärke	6,00	1,00	1,59	5,0	
50	Propionaldehyd/Stärke	8,00	3,00	4,78	10,0	
51	Glyoxal/Stärke	5,00	0,00	0,00	5,0	
52	Propionaldehyd/Stärke	7,00	2,00	3,19	5,0	
53	Propionaldehyd/potent.	5,00	0,00	0,00	12,0	
54	Glyoxal/Stärke	5,00	0,00	0,00	5,0	
56	Acetaldehyd/Stärke	7,00	2,00	3,19	5,0	
57	Glyoxal/Stärke	1,50	-3,50	-5,57	5,0	(*)
58	Glyoxal/Stärke	6,80	1,80	2,87	5,0	
59	Glyoxal/Stärke	>2			15,0	
60	Glyoxal/potent.	3,00	-2,00	-3,19	5,0	
62	Glyoxal/potent.	2,05	-2,95	-4,70	10,0	
63	Glyoxal/potent.	11,43	6,43	10,24	10,0	(*)
65	Glyoxal/Stärke	5,00	0,00	0,00	10,0	
66	Glyoxal/Stärke	3,00	-2,00	-3,19	5,0	

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

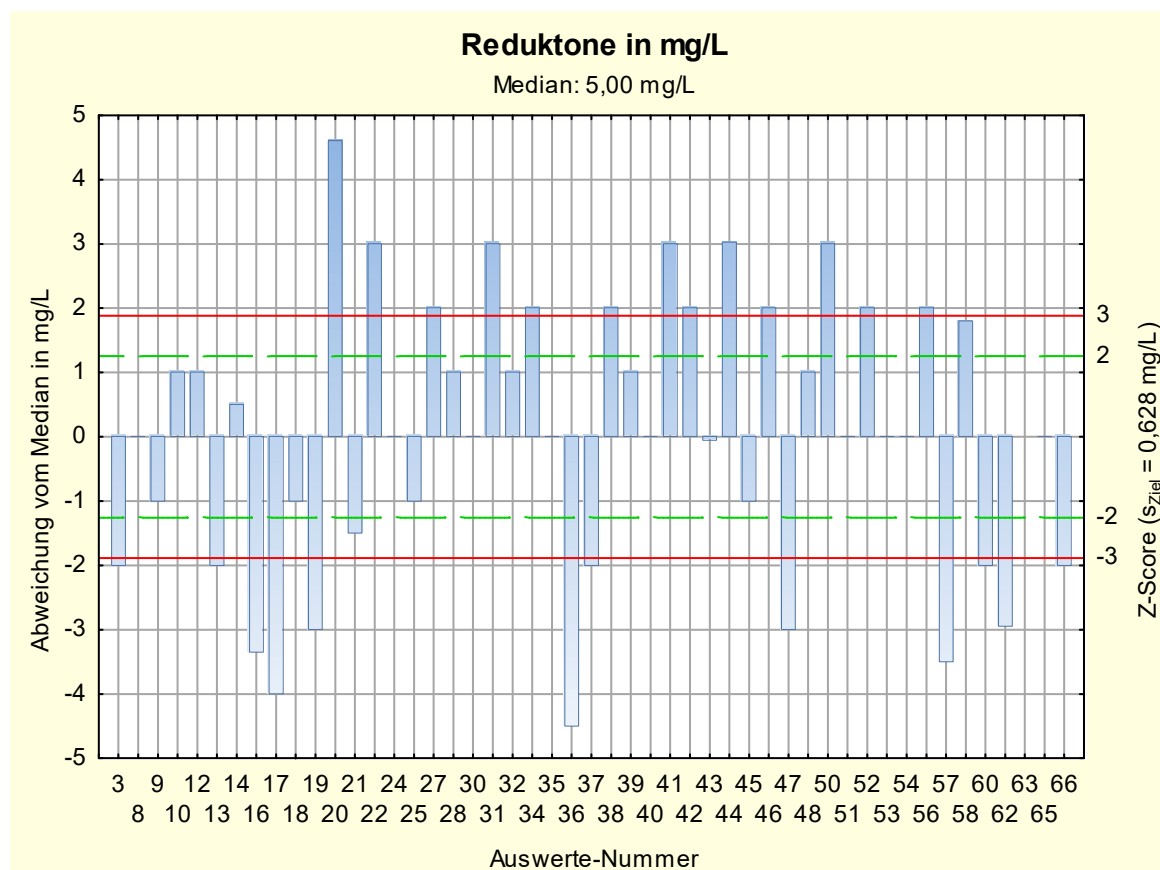
<- und >-Werte sind rot markiert. Sie wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

6.21.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Reduktone [mg/L]	alle Daten
Gültige Werte	43
Minimalwert	2,0
Mittelwert	5,30
Median	5,00
Maximalwert	8,0
Standardabweichung (s_L)	1,771
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,270
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,628
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,82
Quotient (u_M/s_H)	0,43

6.21.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel mg/L	Robuste StdAbw. mg/L
Acetaldehyd/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Acetaldehyd; Stärke als Indikator	3	5,33	1,73
Acetaldehyd/potent.	SO ₂ -Bindung mit Acetaldehyd, Platinelektrode	1	2,00	
Propionaldehyd/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Propionaldehyd; Stärke als Indikator	3	6,67	1,73
Propionaldehyd/potent.	SO ₂ -Bindung mit Propionaldehyd; Platinelektrode	1	5,00	
Glyoxal/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; Stärke als Indikator	17	5,76	1,79
Glyoxal/potentiometr.	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; Platinelektrode	17	5,71	2,47
Glyoxal/MTT	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; MTT als Farbreagenz (n. Beutler & Beinstingl)	1	0,500	
	alle Verfahren	43	5,55	2,10



6.22 Freie Schweflige Säure [mg/L]**6.22.1 Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss**

Bewertungsbasis: Destillations- und photometrische Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 6.3	27,5	5,50	2,49	2,35	
2	LwK 6.4	22,0	0,00	0,00	0,00	
4	LwK 6.2	20,4	-1,60	-0,72	-0,68	
5	LwK 6.3	19,0	-3,00	-1,36	-1,28	
6	LwK 6.3	17,0	-5,00	-2,26	-2,13	
7	LwK 6.4	25,5	3,50	1,58	1,49	
8	LwK 6.3	24,2	2,20	1,00	0,94	
9	LwK 6.3	15,0	-7,00	-3,17	-2,99	
15	LwK 6.3	22,0	0,00	0,00	0,00	
22	LwK 6.3	24,9	2,90	1,31	1,24	
26	LwK 6.3	21,7	-0,30	-0,14	-0,13	
29	LwK 6.3	25,0	3,00	1,36	1,28	
32	LwK 6.3	25,0	3,00	1,36	1,28	
35	LwK 6.3	22,0	0,00	0,00	0,00	
36	LwK 6.4	17,2	-4,80	-2,17	-2,05	
47	LwK 6.2	18,5	-3,50	-1,58	-1,49	
61	LwK 6.3	27,3	5,30	2,40	2,26	
211	LwK 6.5 (FTIR)	25,0	3,00	1,36	1,28	
212	LwK 6.5 (FTIR)	26,5	4,50	2,04	1,92	
231	LwK 6.5 (FTIR)	30,0	8,00	3,62	3,41	
233	LwK 6.5 (FTIR)	27,0	5,00	2,26	2,13	
247	LwK 6.5 (FTIR)	23,0	1,00	0,45	0,43	
248	LwK 6.5 (FTIR)	25,0	3,00	1,36	1,28	
254	LwK 6.5 (FTIR)	24,0	2,00	0,90	0,85	
257	LwK 6.5 (FTIR)	24,0	2,00	0,90	0,85	
259	LwK 6.5 (FTIR)	32,0	10,00	4,52	4,27	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 211 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{exp. herk.}}$ berechnet.**6.22.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren**

a) Bewertungsbasis: jodometrische Verfahren inklusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
10	LwK 6.1 (incl.Red.)	40,0	15,00	6,09	(*)
12	LwK 6.1 (incl.Red.)	25,1	0,10	0,04	
13	LwK 6.1 (incl.Red.)	19,0	-6,00	-2,44	
17	LwK 6.1 (incl.Red.)	22,4	-2,60	-1,06	
18	LwK 6.1 (incl.Red.)	25,0	0,00	0,00	
27	LwK 6.1 (incl.Red.)	25,0	0,00	0,00	
34	LwK 6.1 (incl.Red.)	28,3	3,30	1,34	
37	LwK 6.1 (incl.Red.)	22,5	-2,50	-1,01	
41	LwK 6.1 (incl.Red.)	25,0	0,00	0,00	
42	LwK 6.1 (incl.Red.)	26,0	1,00	0,41	
43	LwK 6.1 (incl.Red.)	18,8	-6,25	-2,54	
44	LwK 6.1 (incl.Red.)	27,5	2,50	1,01	
48	LwK 6.1 (incl.Red.)	26,0	1,00	0,41	
49	LwK 6.1 (incl.Red.)	24,0	-1,00	-0,41	
50	LwK 6.1 (incl.Red.)	19,0	-6,00	-2,44	
55	LwK 6.1 (incl.Red.)	20,0	-5,00	-2,03	
57	LwK 6.1 (incl.Red.)	19,0	-6,00	-2,44	
58	LwK 6.1 (incl.Red.)	26,1	1,10	0,45	
59	LwK 6.1 (incl.Red.)	30,0	5,00	2,03	
60	LwK 6.1 (incl.Red.)	29,0	4,00	1,62	
62	LwK 6.1 (incl.Red.)	27,3	2,30	0,93	
65	LwK 6.1 (incl.Red.)	20,0	-5,00	-2,03	
66	LwK 6.1 (incl.Red.)	20,0	-5,00	-2,03	

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

b) Bewertungsbasis: jodometrische Verfahren exclusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score s _H incl.	Hinweis
3	Redox (excl. Red.)	13,0	-4,00	-2,25	-1,62	
14	LwK 6.1 (excl.Red.)	20,7	3,70	2,08	1,50	
16	LwK 6.1 (excl.Red.)	20,6	3,60	2,03	1,46	
19	LwK 6.1 (excl.Red.)	17,0	0,00	0,00	0,00	
20	LwK 6.1 (excl.Red.)	15,4	-1,60	-0,90	-0,65	
21	LwK 6.1 (excl.Red.)	16,5	-0,50	-0,28	-0,20	
23	LwK 6.1 (excl.Red.)	24,0	7,00	3,94	2,84	
24	LwK 6.1 (excl.Red.)	15,5	-1,50	-0,84	-0,61	
25	LwK 6.1 (excl.Red.)	22,0	5,00	2,82	2,03	
28	LwK 6.1 (excl.Red.)	26,0	9,00	5,07	3,65	
30	LwK 6.1 (excl.Red.)	18,0	1,00	0,56	0,41	
31	LwK 6.1 (excl.Red.)	16,0	-1,00	-0,56	-0,41	
38	LwK 6.1 (excl.Red.)	30,0	13,00	7,32	5,28	(*)
39	LwK 6.1 (excl.Red.)	29,0	12,00	6,76	4,87	
40	LwK 6.1 (excl.Red.)	21,0	4,00	2,25	1,62	
45	LwK 6.1 (excl.Red.)	18,0	1,00	0,56	0,41	
46	LwK 6.1 (excl.Red.)	17,0	0,00	0,00	0,00	
51	LwK 6.1 (excl.Red.)	17,0	0,00	0,00	0,00	
52	LwK 6.1 (excl.Red.)	15,0	-2,00	-1,13	-0,81	
53	LwK 6.1 (excl.Red.)	21,0	4,00	2,25	1,62	
54	LwK 6.1 (excl.Red.)	16,0	-1,00	-0,56	-0,41	
56	LwK 6.1 (excl.Red.)	13,0	-4,00	-2,25	-1,62	
63	LwK 6.1 (excl.Red.)	17,0	0,00	0,00	0,00	

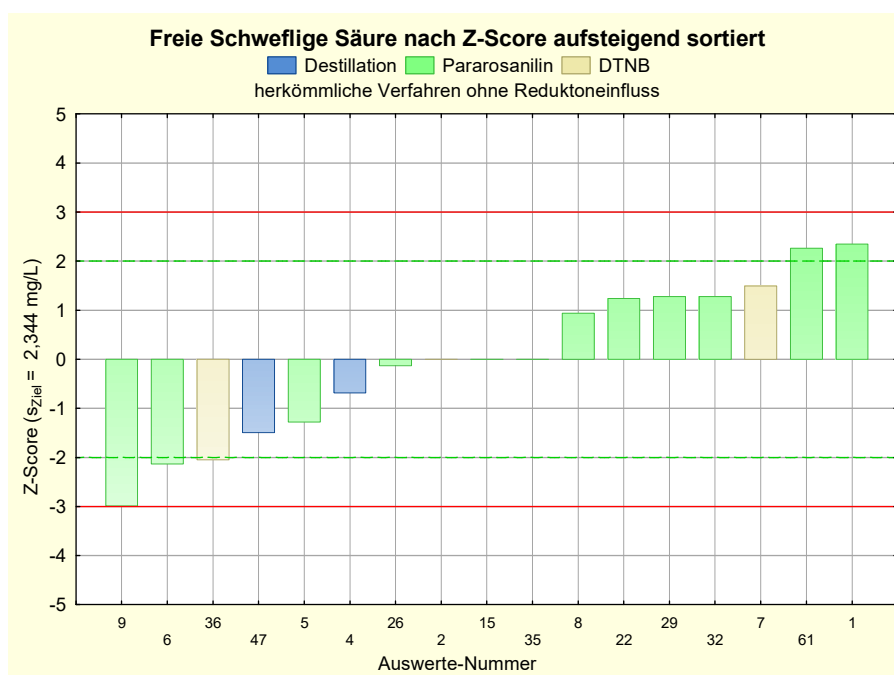
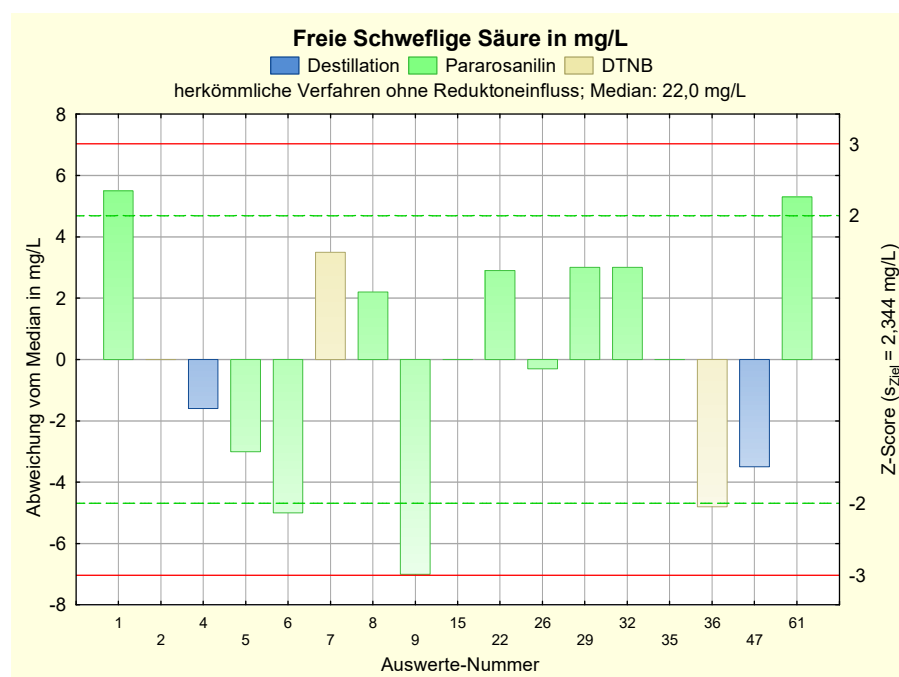
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

6.22.3 Deskriptive Ergebnisse

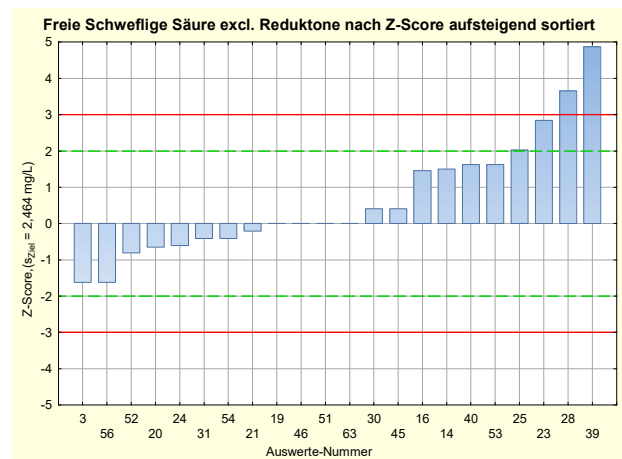
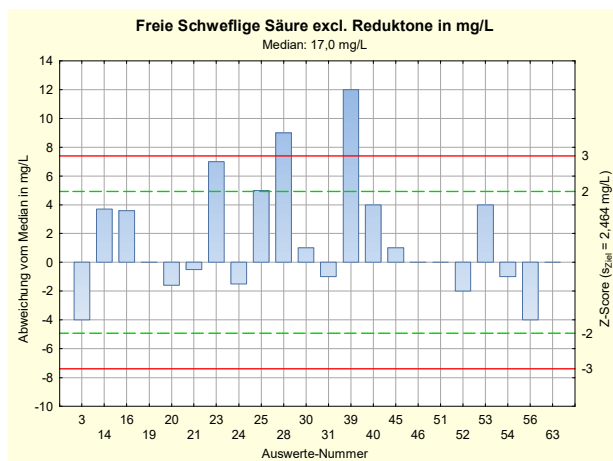
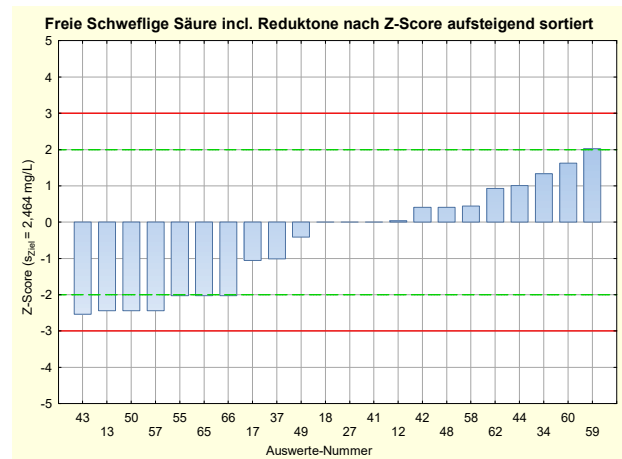
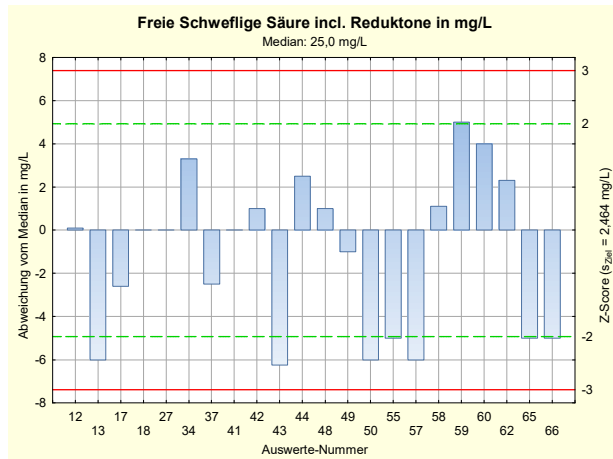
Ergebnisse für Freie Schweflige Säure [mg/L]	Destillation Photometrie alle Daten	Jodometrie	
		incl. Reduktone. alle Daten	excl. Reduktone alle Daten
Gültige Werte	17	22	22
Minimalwert	15,0	18,8	13,0
Mittelwert	22,01	23,86	18,58
Median	22,00	25,00	17,00
Maximalwert	27,5	30,0	29,0
Standardabweichung (s _L)	3,731	3,613	4,071
Standardfehler des Mittelwertes (u _M)	0,905	0,770	0,868
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H)	2,210	2,464	1,776
Zielstandardabweichung experim. (s _{exp herk.})	2,344		
Zielstandardabweichung incl. Reduktone (s _{Hincl.})			2,464
Horrat-Wert (s _L /s _H)	1,69	1,47	2,29
Quotient (s _L /s _{exp herk.})	1,59		
Quotient (s _L /s _{Hincl.})			1,65
Quotient (u _M /s _H)	0,41	0,31	0,49
Quotient (u _M /s _{exp herk.})	0,39		
Quotient (u _M /s _{Hincl.})			0,35

6.22.4 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel mg/L	Robuste StdAbw. mg/L
LwK 6.1	Direkte jodometrische Titration OIV-MA-AS323-04B			
- incl. Red.	- ohne Abzug der Reduktone	23	24,20	4,226
- excl. Red.	- mit Abzug der Reduktone	22	18,87	4,059
Redox	Jodometrische Bestimmung mit pH-Meter im mV-Modus und der elektrometr. Endpunktbest., mit Abzug der Reduktone	1	13,00	
- excl. Red.				
LwK 6.2	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	2	19,45	1,524
LwK 6.3	Pararosanilinmethode	12	22,67	4,126
LwK 6.4	DTNB-Verfahren	3	21,57	4,725
	alle Verfahren ohne Reduktoneinfluss	17	22,06	4,120
LwK 6.5	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	9	26,14	3,065



Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker e.V. 2024



6.23 Gesamte Schweflige Säure [mg/L]**6.23.1 Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss**

a) Bewertungsbasis: Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 7.7	174,0	38,00	3,66	5,55	(**)
2	LwK 7.7	139,0	3,00	0,29	0,44	
4	LwK 7.3	136,0	0,00	0,00	0,00	
5	LwK 7.6	142,0	6,00	0,58	0,88	
6	LwK 7.7	134,0	-2,00	-0,19	-0,29	
7	LwK 7.7	140,0	4,00	0,39	0,58	
8	LwK 7.7	124,7	-11,30	-1,09	-1,65	
9	LwK 7.7	132,0	-4,00	-0,39	-0,58	
12	LwK 7.4.2	133,0	-3,00	-0,29	-0,44	
15	LwK 7.4.2	137,0	1,00	0,10	0,15	
17	LwK 7.4.1	136,0	0,00	0,00	0,00	
18	LwK 7.4.1	120,0	-16,00	-1,54	-2,34	
19	LwK 7.3	131,0	-5,00	-0,48	-0,73	
22	LwK 7.7	137,0	1,00	0,10	0,15	
24	LwK 7.3	132,8	-3,20	-0,31	-0,47	
26	LwK 7.7	133,9	-2,10	-0,20	-0,31	
28	LwK 7.4.2 mod.	146,0	10,00	0,96	1,46	
29	LwK 7.7	138,7	2,70	0,26	0,39	
31	LwK 7.4.1	129,0	-7,00	-0,67	-1,02	
32	LwK 7.4.1	134,0	-2,00	-0,19	-0,29	
34	LwK 7.4.2	146,0	10,00	0,96	1,46	
35	LwK 7.4.2	133,0	-3,00	-0,29	-0,44	
36	LwK 7.7	135,9	-0,10	-0,01	-0,01	
37	LwK 7.4.1	137,5	1,50	0,14	0,22	
41	LwK 7.7	143,0	7,00	0,67	1,02	
42	LwK 7.7	137,0	1,00	0,10	0,15	
45	LwK 7.4.2	131,0	-5,00	-0,48	-0,73	
46	LwK 7.4.1	138,0	2,00	0,19	0,29	
47	LwK 7.3	139,5	3,50	0,34	0,51	
48	LwK 7.4.1	142,0	6,00	0,58	0,88	
52	LwK 7.4.1	138,0	2,00	0,19	0,29	
60	LwK 7.3	138,0	2,00	0,19	0,29	
61	LwK 7.6	127,8	-8,20	-0,79	-1,20	
62	LwK 7.7	156,7	20,70	1,99	3,02	
66	LwK 7.4.2	135,0	-1,00	-0,10	-0,15	

b) Werte aus FTIR-Verfahren; Bewertungsbasis: Median:Destillationsverfahren

Zielstandardabweichung: nach Horwitz

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
211	LwK 7.8 (FTIR)	156,0	20,00	1,93		
212	LwK 7.8 (FTIR)	134,0	-2,00	-0,19		
231	LwK 7.8 (FTIR)	139,0	3,00	0,29		
233	LwK 7.8 (FTIR)	172,0	36,00	3,47		
247	LwK 7.8 (FTIR)	129,0	-7,00	-0,67		
248	LwK 7.8 (FTIR)	121,0	-15,00	-1,44		
254	LwK 7.8 (FTIR)	110,0	-26,00	-2,50		
257	LwK 7.8 (FTIR)	138,0	2,00	0,19		
259	LwK 7.8 (FTIR)	121,0	-15,00	-1,44		

6.23.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren

a) Bewertungsbasis: Zielstandardabweichung: Destillationsverfahren,
Median: jodometrische Verfahren exclusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	128,0	-3,00	-0,30	-0,44	
14	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	133,0	2,00	0,20	0,29	
20	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	132,0	1,00	0,10	0,15	
21	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	131,0	0,00	0,00	0,00	
23	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	134,0	3,00	0,30	0,44	
25	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	134,0	3,00	0,30	0,44	
30	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	133,0	2,00	0,20	0,29	
38	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	127,0	-4,00	-0,40	-0,58	
39	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	129,0	-2,00	-0,20	-0,29	
40	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	144,0	13,00	1,29	1,90	
44	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	140,6	9,63	0,96	1,40	
50	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	128,0	-3,00	-0,30	-0,44	
51	LwK 7.5.2 (excl. Red.)	135,0	4,00	0,40	0,58	
53	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	125,0	-6,00	-0,60	-0,88	
54	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	120,0	-11,00	-1,09	-1,61	
56	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	123,0	-8,00	-0,80	-1,17	
63	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	124,8	-6,22	-0,62	-0,91	

b) Bewertungsbasis: Zielstandardabweichung: Destillationsverfahren
Median: jodometrische Verfahren inclusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
10	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	146,0	10,06	0,97	1,47	
13	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	131,0	-4,94	-0,48	-0,72	
16	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	128,0	-7,94	-0,76	-1,16	
27	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	137,0	1,06	0,10	0,15	
43	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	135,9	0,00	0,00	0,00	
49	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	140,0	4,06	0,39	0,59	
55	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	128,0	-7,94	-0,76	-1,16	
57	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	142,0	6,06	0,58	0,88	
58	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	142,7	6,76	0,65	0,99	
59	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	122,0	-13,94	-1,34	-2,03	
65	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	133,0	-2,94	-0,28	-0,43	

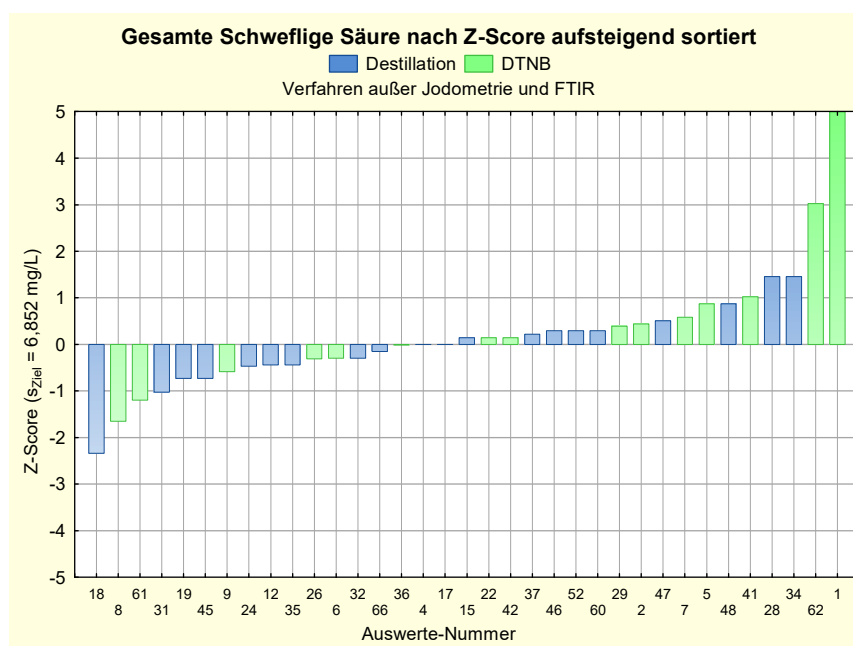
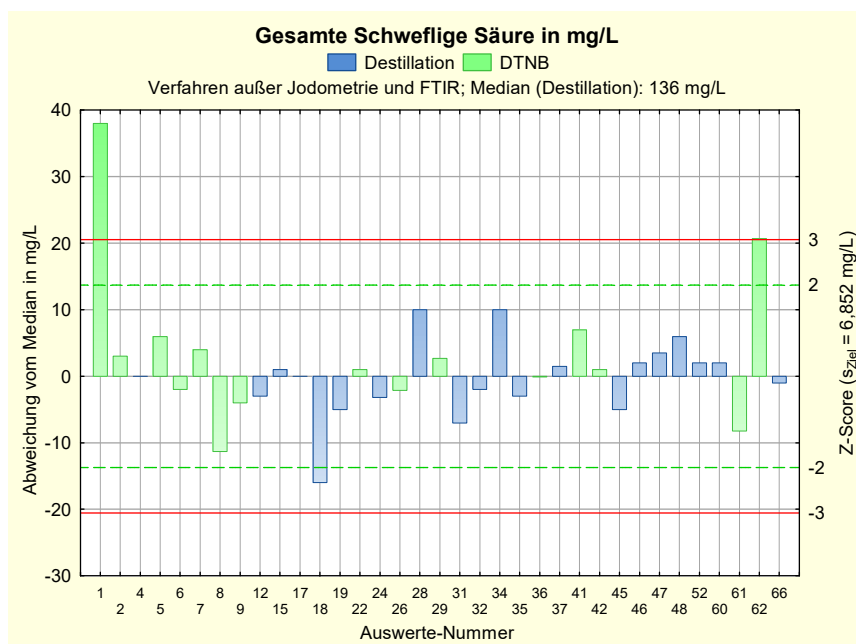
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

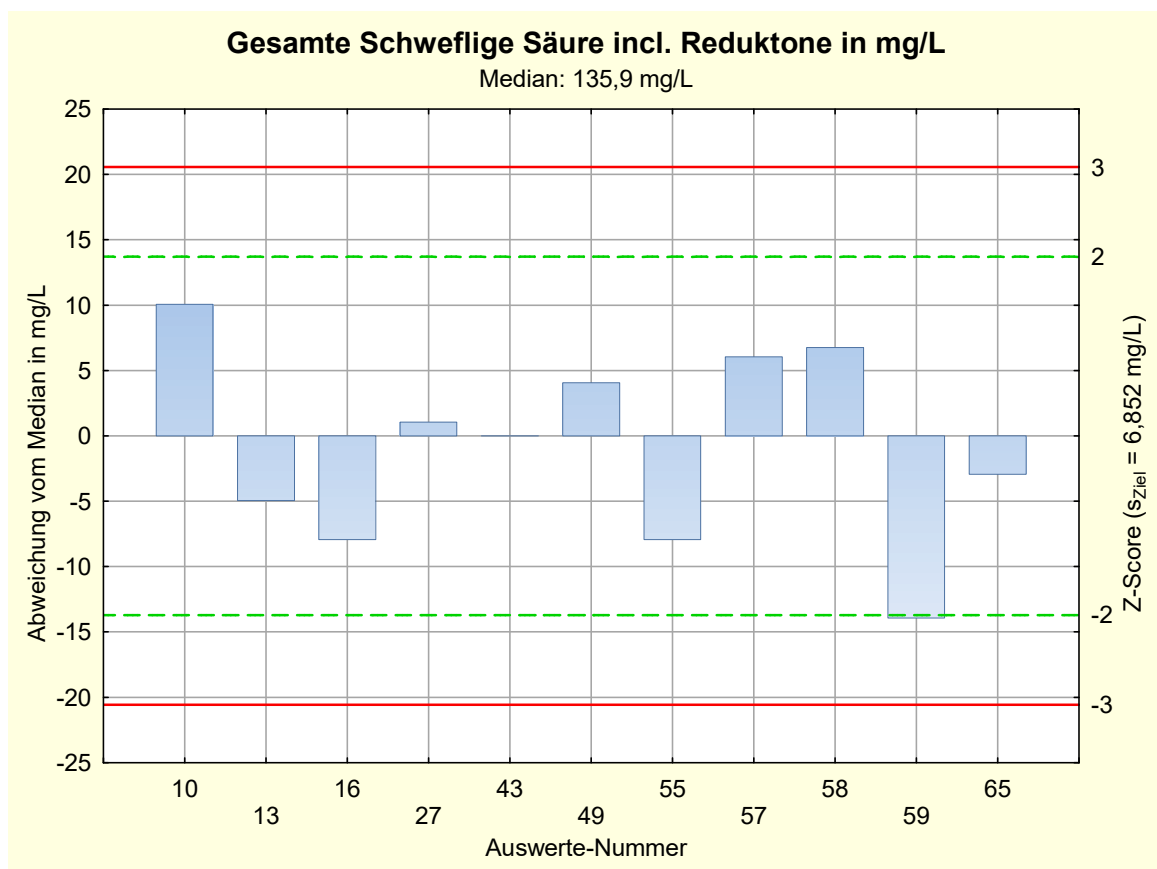
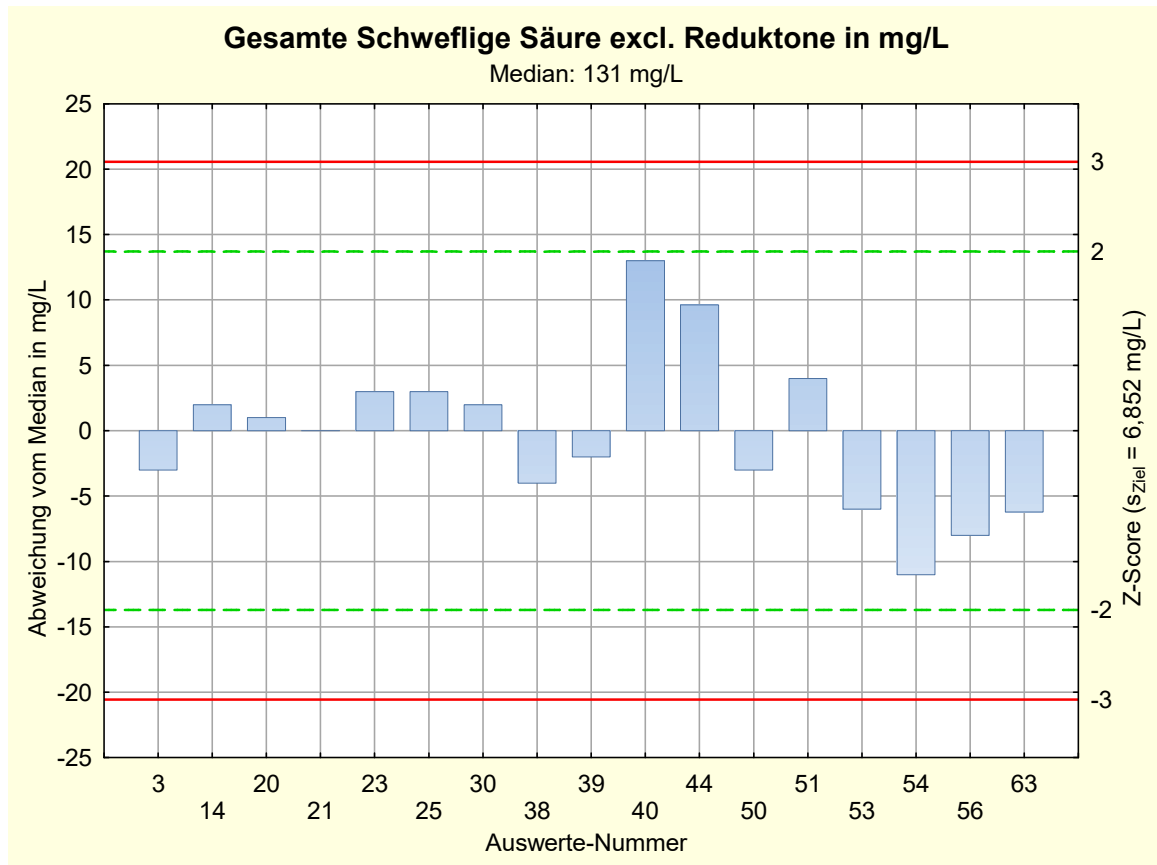
6.23.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Methode	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel mg/L	Robuste StdAbw. mg/L
LwK 7.3	Methode nach Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	5	135,5	4,011
LwK 7.4.1	Destillationsmethode nach Dr. Jakob	8	135,2	5,460
LwK 7.4.2	Destillationsmethode nach Dr. Rebelein	6	135,1	4,173
LwK 7.4.2m	modifizierte Destillationsmethode n. Dr. Rebelein	1	146,0	
jodometrisch unter Abzug der Reduktone				
LwK 7.5.1 excl.	- nach einfacher Hydrolse	16	130,1	5,963
LwK 7.5.2 excl.	- nach doppelter Hydrolyse	1	135,0	
jodometrisch ohne Abzug der Reduktone				
LwK 7.5.1 incl.	- nach einfacher Hydrolyse	11	135,1	8,228
LwK 7.6	Pararosanilinnmethode	2	134,9	11,39
LwK 7.7	DTNB-Verfahren	13	138,0	6,389
LwK 7.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	9	134,6	19,41

6.23.4 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	Destillation	Jodometrisch excl. Reduktone	Jodometrisch incl. Reduktone
Gültige Werte	20	17	11
Minimalwert	120,0	120,0	122,0
Mittelwert	135,64	130,67	135,06
Median	136,00	131,00	135,94
Maximalwert	146,0	144,0	146,0
Standardabweichung (s_L)	5,845	6,126	7,390
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	1,307	1,486	2,228
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	10,388	10,063	10,384
Zielstandardabweichung experim. ($s_{exp\ herk.}$)	6,852	6,852	6,852
Horvat-Wert (s_L/s_H)	0,56	0,61	0,71
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,85	0,89	1,08
Quotient (u_M/s_H)	0,13	0,15	0,21
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,19	0,22	0,33





6.24 Kohlensäure (CO₂) [g/L]

6.24.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	LwK 9.3 (CarboQC)	9,34	0,565	1,58	1,63	
4	LwK 9.2 (OIV, titr.)	8,89	0,115	0,32	0,33	
14	LwK 9.3 (CarboQC)	9,19	0,415	1,16	1,20	
15	LwK 9.2 (OIV, titr.)	8,71	-0,065	-0,18	-0,19	
23	LwK 9.3 (CarboQC)	8,78	0,000	0,00	0,00	
28	LwK 9.3 (CarboQC)	5,36	-3,415	-9,54	-9,84	(**)
47	Steinfurth	8,43	-0,345	-0,96	-0,99	
53	LwK 9.3 (CarboQC)	8,78	0,005	0,01	0,01	
54	LwK 9.3 (CarboQC)	8,27	-0,505	-1,41	-1,46	
60	Steinfurth	8,11	-0,665	-1,86	-1,92	

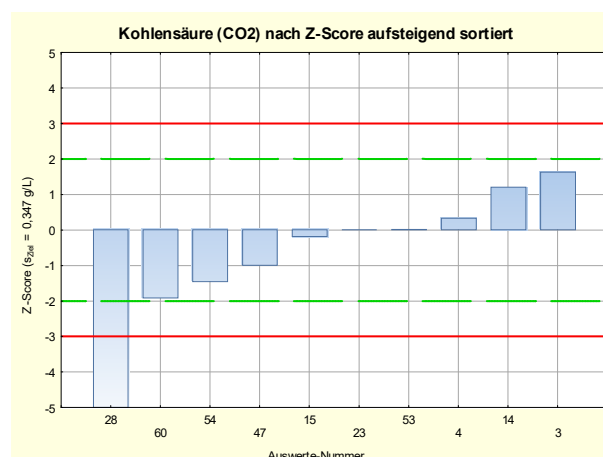
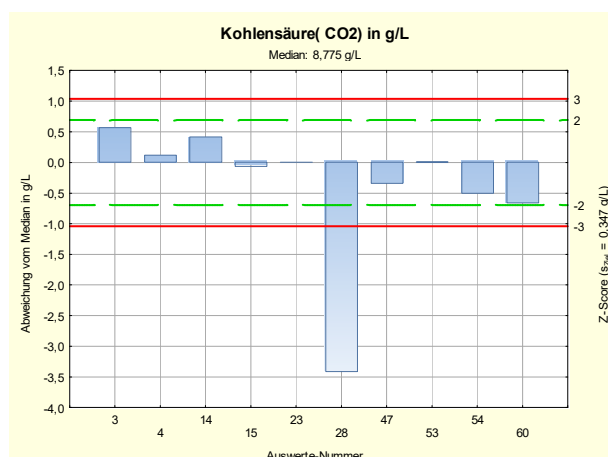
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.24.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Kohlensäure (CO ₂) [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	10	9
Minimalwert	5,36	8,11
Mittelwert	8,386	8,722
Median	8,743	8,775
Maximalwert	9,34	9,34
Standardabweichung (s _L)	1,129	0,403
Standardfehler des Mittelwertes (u _M)	0,357	0,134
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H)	0,357	0,358
Zielstandardabweichung experim. (s _{exp} herk.)	0,347	0,347
Horrat-Wert (s _L /s _H)	3,16	1,13
Quotient (s _L /s _{exp} herk.)	3,25	1,16
Quotient (u _M /s _H)	1,00	0,38
Quotient (u _M /s _{exp} herk.)	1,03	0,39

6.24.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 9.2 (OIV, titr.)	OIV-MA-AS314-01; alkalimetrische Titration in Anwesenheit von Carboanhydrase	2	8,80	0,144
LwK 9.3 (CarboQC)	Mehrfach-Volumenexpansion, z. B. CarboQC (Fa. Paar)	6	8,64	0,766
Steinfurth	Messgerät der Fa. Steinfurth (Umrechnung mit Bachmann-Formel)	2	8,27	0,257
alle Verfahren		10	8,63	0,537



6.25 Überdruck [bar]**6.25.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebnis- wert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 9.1 (Einstich)	5,47	0,470	1,91	
2	LwK 9.1 (Einstich)	5,25	0,250	1,02	
3	LwK 9.3 (Carbo QC)	5,2	0,200	0,81	
4	LwK 9.1 (Einstich)	5,29	0,290	1,18	
5	LwK 9.1 (geöffnet)	4,90	-0,100	-0,41	
6	LwK 9.1 (geöffnet)	5,30	0,300	1,22	
7	LwK 9.1 (geöffnet)	5,50	0,500	2,03	
8	LwK 9.1 (geöffnet)	4,49	-0,510	-2,07	
9	LwK 9.1 (geöffnet)	5,00	0,000	0,00	
15	LwK 9.1 (geöffnet)	4,78	-0,220	-0,89	
17	LwK 9.1 (Einstich)	5,60	0,600	2,44	
18	LwK 9.1 (Einstich)	5,40	0,400	1,63	
19	LwK 9.1 (Einstich)	5,20	0,200	0,81	
20	LwK 9.1 (Einstich)	5,10	0,100	0,41	
22	LwK 9.1 (Einstich)	5,25	0,250	1,02	
23	LwK 9.1 (Einstich)	5,56	0,560	2,28	
24	LwK 9.1 (geöffnet)	4,80	-0,200	-0,81	
26	LwK 9.1 (Einstich)	4,71	-0,290	-1,18	
28	LwK 9.1 (geöffnet)	4,40	-0,600	-2,44	
29	LwK 9.1 (Einstich)	4,80	-0,200	-0,81	
30	LwK 9.1 (geöffnet)	5,00	0,000	0,00	
31	LwK 9.1 (Einstich)	5,25	0,250	1,02	
32	LwK 9.1 (Einstich)	5,29	0,290	1,18	
35	LwK 9.1 (Einstich)	5,30	0,300	1,22	
36	LwK 9.1 (Einstich)	5,53	0,530	2,15	
37	LwK 9.1 (Einstich)	4,50	-0,500	-2,03	
38	LwK 9.1 (Einstich)	4,50	-0,500	-2,03	
39	LwK 9.1 (Einstich)	4,90	-0,100	-0,41	
40	LwK 9.1 (Einstich)	5,00	0,000	0,00	
41	LwK 9.1 (geöffnet)	4,95	-0,050	-0,20	
42	LwK 9.1 (geöffnet)	4,70	-0,300	-1,22	
43	LwK 9.1 (Einstich)	5,40	0,400	1,63	
44	LwK 9.1 (Einstich)	5,40	0,400	1,63	
45	LwK 9.1 (Einstich)	4,90	-0,100	-0,41	
47	Steinfurth	4,49	-0,510	-2,07	
48	LwK 9.1 (Einstich)	4,90	-0,100	-0,41	
49	Steinfurth	5,10	0,100	0,41	
50	LwK 9.1 (Einstich)	4,90	-0,100	-0,41	
52	LwK 9.1 (Einstich)	4,07	-0,930	-3,78	
53	LwK 9.3 (Carbo QC)	5,26	0,260	1,06	
54	LwK 9.1 (geöffnet)	2,90	-2,100	-8,54	(**)
55	LwK 9.1 (geöffnet)	4,20	-0,800	-3,25	
56	LwK 9.1 (geöffnet)	4,70	-0,300	-1,22	
57	LwK 9.1 (geöffnet)	5,05	0,050	0,20	
58	LwK 9.1 (Einstich)	5,20	0,200	0,81	
60	LwK 9.3 (Carbo QC)	4,99	-0,010	-0,04	
61	LwK 9.1 (Einstich)	5,18	0,180	0,73	
62	LwK 9.1 (Einstich)	4,56	-0,440	-1,79	
63	LwK 9.1 (geöffnet)	4,20	-0,800	-3,25	
65	LwK 9.1 (geöffnet)	4,80	-0,200	-0,81	
66	LwK 9.1 (geöffnet)	4,82	-0,180	-0,73	

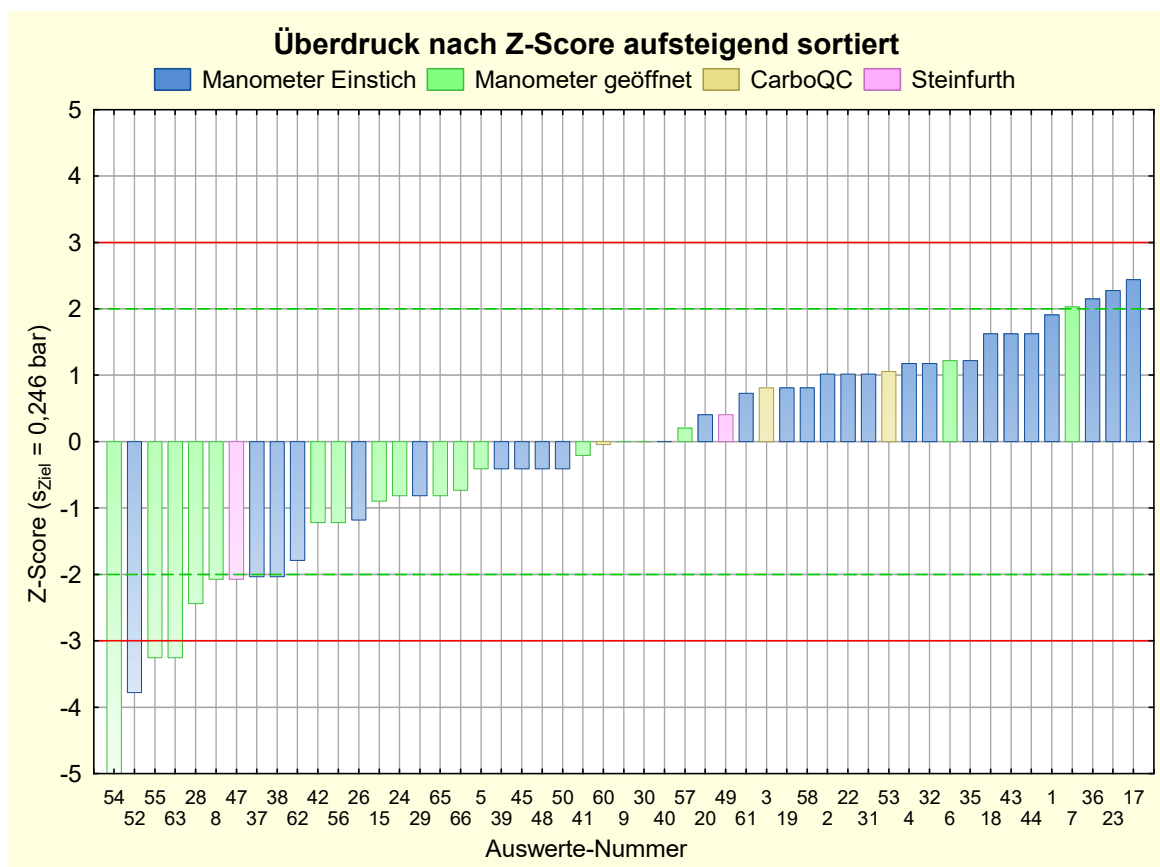
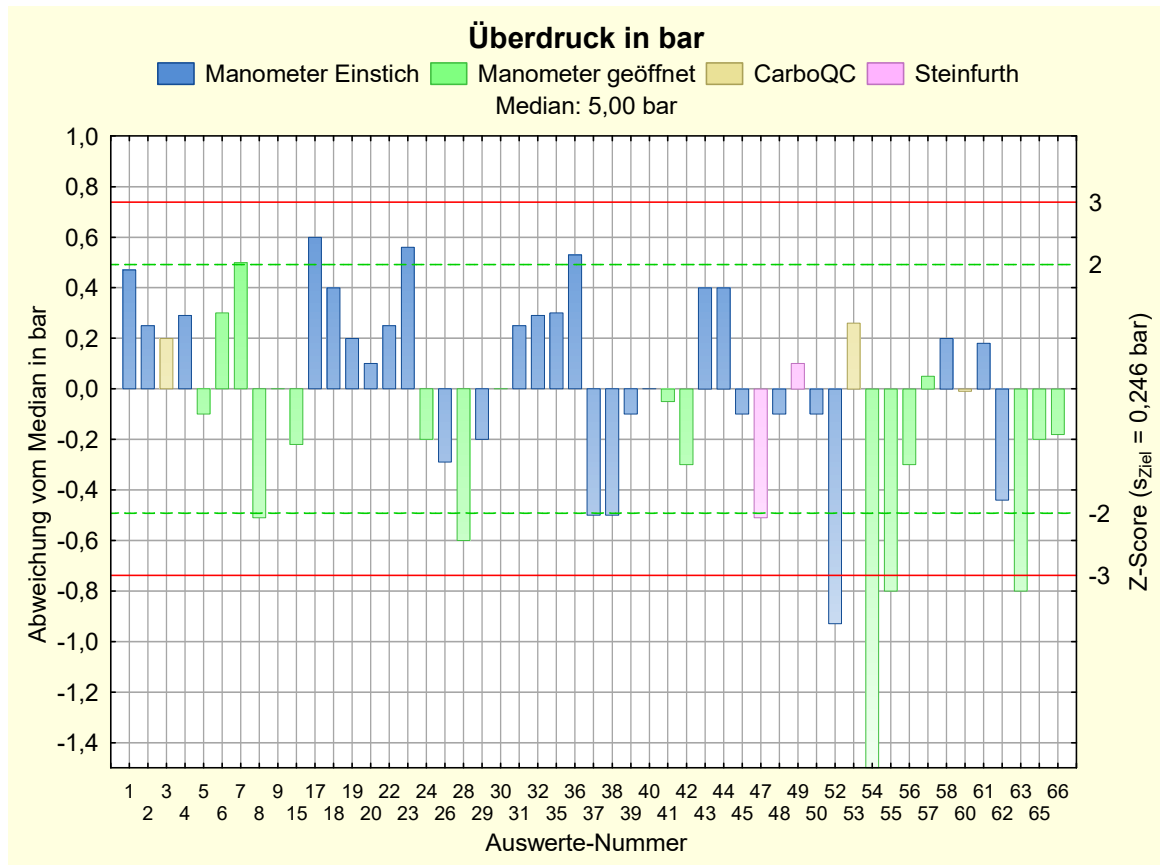
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.25.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Überdruck [bar]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	51	50
Minimalwert	2,90	4,07
Mittelwert	4,940	4,981
Median	5,000	5,000
Maximalwert	5,60	5,60
Standardabweichung (s_L)	0,472	0,375
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,066	0,053
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)		
Zielstandardabweichung experim. ($s_{exp\ herk.}$)	0,246	0,246
Horrat-Wert (s_L/s_H)		
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,92	1,53
Quotient (u_M/s_H)		
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,27	0,22

6.25.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel bar	Robuste StdAbw. bar
LwK 9.1 (Einstich)	OIV-MA-AS314-02; Aphrometer(Manometer); Messung im Einstichverfahren	28	5,11	0,368
LwK 9.1 (geöffnet)	OIV-MA-AS314-02; Aphrometer(Manometer); Messung an der geöffneten Probe	18	4,76	0,389
LwK 9.3 (Carbo QC)	Mehrfach-Volumenexpansion, z. B. CarboQC (Fa. Paar)	3	5,16	0,150
Steinfurth	Messgerät der Fa. Steinfurth	2	4,80	0,489
	alle Verfahren	51	4,98	0,401



7 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

Name/Firma	PLZ	Ort
ABC-Labor GmbH	D 54486	Mülheim
Analytisches Labor Link GmbH	D 67551	Worms-Pfeddersheim
Analytisches Labor Link GmbH	D 67256	Weisenheim/Sand
Anton Paar Germany GmbH	D 73760	Ostfildern
Bataillard AG	CH-6023	Rothenburg
Breko GmbH	D 28217	Bremen
Briegel Oenologie e.K.	D 67146	Deidesheim
Carl Jung GmbH	D 65385	Rüdesheim
Das Weinlabor Carl Klein GmbH	D 97318	Kitzingen
Deutsches Weintor	D 76831	Ilbesheim
Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Rheinhessen-Nahe-Hunsrück	D 55276	Oppenheim
Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Rheinpfalz	D 67435	Neustadt/Weinstr.
Domaines Vinsmoselle Centrallaboratoire	L 5404	Bech-Kleinmacher
Felsengartenkellerei Besigheim eG	D 74394	Hessigheim
Henkell & Söhnlein Sektkellerei KG	D 65187	Wiesbaden
Hochschule Geisenheim University	D 65366	Geisenheim
Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau	A 3400	Klosterneuburg
Institut Heidger KG	D 54518	Osann-Monzel
Jacques´ Wein-Depot Wein-Einzelhandel GmbH	D 40219	Düsseldorf
Jordan Analytik	D 97246	Eibelsstadt
Kost GmbH & Co. KG	D 55459	Aspelsheim
Kost GmbH & Co. KG	D-56856	Zell (Mosel)
Kunzmann Weinkellerei - Mineralbrunnen - Fruchtsaft GmbH & Co. KG	D 86453	Dasing
Laboratorium Lacher	D 79238	Ehrenkirchen
Lauffener Weingärtner eG	D 74348	Lauffen
Marco Königer Oenologie	D 77876	Kappelrodeck
Rimuss & Strada Wein AG	CH-8215	Hallau
Rotkäppchen Mumm Sektkellereien GmbH	D 65343	Eltville/Rhein
Scherer & Bühler AG	CH-6045	Meggen
Schöller Wein & Analytik	D 55294	Bodenheim
Sektkellerei Schloß Wachenheim AG	D 67157	Wachenheim
Vinocare GmbH & Co. KG - Weinlabor	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinberatung Stübinger	D 76829	Landau
Weinkellerei Reh Kendermann	D 55411	Bingen
Weinkellerei Zimmermann-Graeff & Müller GmbH	D 56856	Zell
Weinlabor Baumann GmbH & Co. KG	D 67483	Edesheim
Weinlabor Wolfgang Bergmann	D 91478	Markt Nordheim
Weinlabor Karl-Josef Bollig	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Braun e.K.	D 67435	Neustadt-Mußbach
Weinlabor Emmel	D 67483	Edesheim
Weinlabor Hans-Jürgen Franzen	D 56814	Bremm
Weinlabor Geissel	D 67169	Kallstadt
Weinlabor B. Höfer GmbH	D 65375	Oestrich-Winkel
Weinlabor Thomas Kaufmann	D 54536	Kröv
Weinlabor Edith Kessler GmbH	D 76829	Landau-Wollmesheim
Weinlabor Kiefer	D 67487	Maikammer
Weinlabor Krauß	D 55291	Saulheim
Weinlabor Beate Lex	D 54340	Klüsserath
Weinlabor Möndel-Börtzler	D 67487	Maikammer
Weinlabor Christine Müller	D 72070	Tübingen
Weinlabor Neumann	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinlabor Peitz	D 55595	Wallhausen
Weinlabor Beate Pfitzenmaier	D 76831	Birkweiler
Weinlabor Porten	D 56814	Bruttig
Weinlabor Helmut Schmitt	D 55450	Langenlonsheim
Weinlabor Vier Jahreszeiten	D 67098	Bad Dürkheim
Weinlaboratorien Dr. Kleinknecht	D 55232	Alzey
Weinlaboratorien Dr. Kleinknecht	D 55543	Bad Kreuznach
Wein- und Bodenlabor Volkach	D 97332	Volkach
Wein- und Bodenlabor Rebholz	D 55237	Flonheim
Wein- und Sektgut Christel Currie	D 70329	Stuttgart-Uhlbach

Fortsetzung: Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

Name/Firma	PLZ	Ort
Wine Analytics	D 54346	Mehring
Witowski GmbH & Co. KG - Zentrallabor	D 55232	Alzey
Witowski GmbH & Co. KG - Zentrallabor	D 67595	Bechtheim
WLV Weinanalytik GmbH	D 65366	Geisenheim
WSB Labor Ruzycki	D 55278	Hahnheim