



Ermittlung der Bezugswerte für die Standardlösung für die Weinanalytik Charge 1092010 (weinrotes Etikett)

Gisela Ruhnke, Harthausen

Stand: 24.09.2023

1 Einleitung

Der Verband Deutsche Weinanalytiker e.V. hat im Jahr 1993 erstmals eine Standardlösung für die Weinanalytik hergestellt. Dieser Standard hat in der Praxis der Laboratorien, die Analysen für die Qualitätsweinprüfung durchführen, und darüber hinaus auch in amtlichen Laboratorien Anwendung und Anerkennung gefunden. Daher wurden bei Bedarf, zuletzt im Jahr 2016, immer wieder neue Chargen der Standardlösung hergestellt. Die Bezugswerte wurden seit 1996 auf der Basis der Ergebnisse von Laborvergleichsuntersuchungen festgelegt. Dieses Verfahren ist in den 'Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Laboratories' (Pure Appl. Chem. 65 (1993), S. 2123-2144) ausdrücklich als geeignet erwähnt. Die langjährige Zuverlässigkeit der Mehrzahl der so ermittelten Bezugswerte wurde in einer besonderen Untersuchung (V. Heidger und R. Ristow, Der Deutsche Weinbau Heft 14/2005, S. 12-15) nachgewiesen. Für die Parameter, deren Werte sich nach den zwischenzeitlich gewonnenen Erfahrungen verändern, werden seit 2008 regelmäßige Überprüfungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Qualitätssicherung dienen einer stetigen Aktualisierung der veränderlichen Bezugswerte im Bedarfsfall.

Nachdem die Charge 1061305 (schwarzes Etikett) seit März 2020 ausverkauft ist, stehen nur noch die Standardlösungen der Charge 1071505 (moosgrünes Etikett) und Charge 1081608 (oranges Etikett) zur Verfügung. Da die Veränderungen der Beschaffenheit im ersten Jahr nach der Herstellung besonders ausgeprägt sind, wurde bereits im Herbst 2020 eine weitere Charge einer Standardlösung hergestellt. Diese neunte Charge der Standardlösungen erhielt die Chargennummer 1092010 (weinrotes Etikett). Ihre Bezugswerte sollten in bewährter Weise auf der Grundlage der Ergebnisse von Laborvergleichsuntersuchungen im Jahr 2021 festgelegt werden.

2 Herstellung der Standardlösung

Ziel der Herstellung war eine Standardlösung, die insbesondere durch hohe Gehalte an Alkohol, Zuckern und Säuren einerseits für die Einpunktkalibrierung in Matrixgegenwart vor allem bei der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) eingesetzt werden kann und andererseits als Positivprobe für einige nicht natürliche Inhaltsstoffe geeignet ist. Als Ausgangsmaterial wurden ca. 4000 Liter eines Weißweins der Rebsorte Müller-Thurgau aus Rheinhessen verwendet, dessen Zusammensetzung so eingestellt bzw. do-

tiert wurde, dass die Parameter in analytisch relevanten Konzentrationen vorliegen und sinnvoll bestimmt werden können. Im Einzelnen sind die Zusätze in der Tabelle 1 aufgeführt. Die zur Erzielung der gewünschten Gehalte benötigten Mengen der Zusätze wurden aufgrund von Voranalysen des Ausgangsweines, der bekannten Zusammensetzung des Traubenmostkonzentrates unter Berücksichtigung der Stoffgehalte der verwendeten Präparate errechnet.

Tabelle 1: Zusätze zum Grundwein

Zugesetzter Stoff:

Ethanol als Ethylalkohol
Glucose als Rektifiziertes Traubenmostkonzentrat
Fructose als Rektifiziertes Traubenmostkonzentrat
Glycerin als Glycerin
Methanol als Methanol
1,2-Propandiol als 1,2 Propandiol
3-MPD als 3-Methoxypropandiol
Ethylenglykol als Ethylenglykol
Diethylenglykol als Diethylenglykol
Äpfelsäure, ges. als D,L-Äpfelsäure
Milchsäure, ges. als D,L-Milchsäure
Citronensäure als Citronensäure * 1 H₂O
Acetat als Essigsäure
Flüchtige Säure als Ameisensäure
Gluconsäure als 50 %ige Gluconsäurelösung
Fumarsäure als Fumarsäure
Sorbinsäure als Kaliumsorbat
Benzoessäure als Benzoessäure
Salizylsäure als Salizylsäure
Natrium aus Natriumchlorid
Kalium aus Kaliumsorbat und Kaliumsulfat
Calcium als Calciumcarbonat
Magnesium als Magnesiumcarbonat
Eisen als Eisen(II)sulfat * 7 H₂O
Kupfer als Kupfersulfat * 5 H₂O
Zink als Zinksulfat * 7 H₂O
Phosphat (PO₄^{'''}) als Phosphorsäure
Chlorid als Natriumchlorid
Sulfat als Kaliumsulfat
Carboxymethylcellulose (CMC) als Natrium-Carboxymethylcellulose

Der Alkoholzusatz erfolgte zum Ausgleich des fehlenden Gehaltes im Traubenmostkonzentrat und der übrigen Zusätze. Glycerin wurde sowohl zur Erhöhung des natürlichen Gehaltes auf den Bereich des gewünschten Zielwertes als auch als Träger des Indikatorstoffes für unerwünschte Glycerinzusätze 3-Methoxypropandiol (3-MPD) zugesetzt. Die erwünschten Erhöhungen der Gehalte an Calcium und Magnesium gegenüber dem Ausgangswein wurden mit Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat durchgeführt, was den Vorteil hatte, einen Teil der zugesetzten Säuren zu neutralisieren. Dahingegen ergaben sich Zusätze an Kalium aus den Zielwerten für die Anionen der verwendeten Salze. Die Zusätze

an Benzoessäure und Salicylsäure erfolgten wie immer weniger aus analytischen Erwägungen als zur mikrobiellen Stabilisierung der Standardlösung. Der Zusatz von Carboxymethylcellulose dient der Verhinderung von kristallinen Ausscheidungen, da der gesüßte und mit Zusätzen versehene Wein nicht Weinstein stabil ist. Der Zusatz hat sich bei der Lagerung vorangegangener Chargen bei niedriger Temperatur bewährt.

Die Standardlösung wurde Ende Oktober 2020 in braune 250-ml-Bordeauxflaschen gefüllt, etikettiert, zu je 24 Flaschen pro Karton verpackt und kommt in der Regel in dieser Packungsgröße in den Versand.

3 Prüfung der Homogenität

Insgesamt wurden 16874 0,25-L-Flaschen der Standardlösung gefüllt. Während der Füllung wurde etwa jede 20. Flasche, insgesamt 854 aufsteigend nummerierte Proben entnommen, aus denen 48 zufällig für die Homogenitätsprüfung ausgewählt wurden. An diesen Proben wurden im Januar 2021 die verschiedenen Parameter in Doppelbestimmungen unter Wiederholbedingungen bei jeweils eigener Zufallsfolge bestimmt. Mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) wurden Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtsäure, pH-Wert, Glycerin, Glucose, Fructose, Gesamtzucker, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Citronensäure und Flüchtige Säure ermittelt. Außerdem wurden durch elektronische Densitometrie (Biegeschwinger) die Relative Dichte, enzymatisch automatisiert Glucose, Gesamtglucose, Fructose und L-Äpfelsäure sowie photometrisch (Pararosanilinmethode) Freie und Gesamte Schweflige Säure und mit Atomabsorptionsspektrometrie Eisen und Kupfer bestimmt.

Die Auswertung der Homogenitäts-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, wichen einzelne Messwerte in der graphischen Darstellung auffällig von den übrigen Messergebnissen ab, ohne dass es sich tatsächlich um Ausreißer handelte. Bei den FTIR-Messungen traten bei einzelnen Messergebnissen von sieben Proben Störungen auf, wobei jedoch jeweils ein Messwert der Wiederholungen im Kernbereich der Streuung lag. Es wurden alternative Auswertungen unter Ausschluss auffälliger Messwerte im AOAC-Grubbs-Test und aufgrund der Mitteilung des Labors über die auffälligen Messwerte durchgeführt, die für die Eignung der Messergebnisse des einzelnen Parameters zur Beurteilung der Homogenität zu übereinstimmenden Ergebnissen führten.

Die weitere Prüfung auf Homogenität erfolgte nach den Vorgaben des Protocol for Proficiency Testing nach dem Stand von 2006, dessen Fassung von 1993 auch in die Norm ISO 13528 übernommen wurde. Die Prüfung beginnt mit einer varianzanalytischen Untersuchung der Streuung der Werte innerhalb der abgefüllten Charge. Als abhängige Variable wurden die Stoffgehalte und als unabhängige Variable die Proben (Probe-Nummern) verwendet. Die Streuung der Messwerte wird in die Streuung zwischen den Messwieder-

holungen an einer Probe (Wiederholstandardabweichung s_r) und die Streuung zwischen den Proben (s_{Pr}) aufgeteilt. Die Bewertung der Ergebnisse der Varianzanalyse geschieht durch einen Vergleich der erhaltenen Standardabweichungen mit einer Zielstandardabweichung (s_z) als Maß einer akzeptablen Streuung der Ergebnisse verschiedener Laboratorien. Als Zielstandardabweichung wurde, wie in Laborvergleichsuntersuchungen bevorzugt die Vergleichsstandardabweichung des Referenzverfahrens im Übrigen deren nach Horwitz berechneter Erwartungswert verwendet. Der Vergleich erfolgt durch Bildung der Quotienten s_r/s_z und s_{Pr}/s_z . Die für Laborvergleichsuntersuchungen anwendbare tolerantere Bewertung der Streuung zwischen den Proben (s_{Pr}) mit Hilfe eines maximal akzeptierbaren Wertes dieser Standardabweichung (s_{PrMax}) nach Fearn und Thompson (Analyst 126 (2001)) sollte bei der Bewertung der Eignung eines Prüfgutes als Standardlösung in der Regel nicht zur Anwendung kommen.

Die wesentlichen Ergebnisse der einfachen Varianzanalyse zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2: Ergebnisse der Varianzanalyse

	Mittelwert	N	F	p	Standardabweichungen			Quotienten		Maximal tolerierter Wert für s_{Pr}
					Wiederholung s_r	Proben s_{Pr}	Ziel s_z	s_r/s_z	s_{Pr}/s_z	
Rel. Dichte dens.	1,015234	48	1,3328	0,1624	0,000038	0,000015	0,000132	0,286	0,117	0,000051
Rel. Dichte FTIR	1,015938	41	0,7281	0,8537	0,000079		0,000132	0,600		0,000064
Vorh. Alkohol FTIR	97,165	41	0,9007	0,6374	0,2835		0,535	0,530		0,245
Gesamtzucker FTIR	51,821	48	0,7252	0,8638	0,5830		1,442	0,404		0,600
Glucose FTIR	25,302	41	0,7444	0,8363	0,4266		0,726	0,588		0,348
Fructose FTIR	28,706	41	0,7407	0,8404	0,1978		0,818	0,242		0,307
Glycerin FTIR	9,076	48	0,5627	0,9747	0,1437		0,368	0,390		0,152
pH-Wert FTIR	3,184	48	0,7986	0,7789	0,0219		0,0476	0,460		0,0206
Gesamtsäure FTIR	10,826	48	0,6678	0,9158	0,0280		0,107	0,262		0,041
Weinsäure FTIR	2,492	41	1,2441	0,2391	0,0507	0,0184	0,123	0,413	0,150	0,0514
Äpfelsäure FTIR	3,954	41	0,6069	0,9506	0,0874		0,118	0,739		0,0639
Milchsäure FTIR	0,946	41	0,7171	0,8649	0,1206		0,0540	2,236		0,0697
Flüchtige Säure FTIR	0,986	41	0,9445	0,5773	0,0469		0,0559	0,840		0,033
Citronensäure FTIR	0,679	48	0,8666	0,6878	0,0036		0,0232	0,157		0,008
Glucose enzymat.	23,010	48	0,7410	0,8471	0,1217		0,664	0,183		0,242
Fructose enzymat.	30,980	48	1,2248	0,2433	0,1640	0,0550	0,879	0,187	0,063	0,321
L-Äpfelsäure enz.	2,959	48	0,7320	0,8567	0,0161		0,093	0,173		0,034
Freie SO ₂ mg/l	51,938	48	0,4798	0,9935	1,9257		4,586	0,420		1,930
Gesamte SO ₂ mg/l	170,031	48	1,0630	0,4167	2,0078	0,3564	5,36	0,375	0,067	2,183
Eisen mg/l	2,886	48	0,9259	0,6037	0,1246		0,394	0,316		0,154
Kupfer mg/l	1,377	48	2,4670	0,0011	0,0135	0,0116	0,210	0,064	0,055	0,074

Erläuterungen zu Tabelle 2:

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

p < 0,05 rot markiert

Quotient s_r/s_z rot markiert, wenn > 0,5

Quotient s_{Pr}/s_z rot markiert, wenn > 0,3

In der Varianzanalyse gilt ein Unterschied zwischen den Proben als nachgewiesen, wenn die Irrtumswahrscheinlichkeit p kleiner als 5 % ($p < 0,05$) ist. Nur für den Parameter Kupfer wird ein signifikanter Unterschied zwischen den Proben angezeigt, der auf die sehr gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse der Kupferbestimmung zurückzuführen ist. Liegt der Wert des Quotienten s_i/s_Z unter 0,5, so belegt er die Gültigkeit eines nicht signifikanten Ergebnisses der Varianzanalyse. Diese Bedingung ist für die Ergebnisse der FTIR-Parameter Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Glucose, Äpfelsäure, Milchsäure und Flüchtige Säure nicht erfüllt. Die Werte sind in der Tabelle 2 rot markiert. Diese Parameter tragen deshalb nicht zur Entscheidung über die Homogenität bei. Die Messergebnisse der übrigen FTIR-Parameter bestätigen die Homogenität. Auch die Nicht-FTIR-Ergebnisse zeigen außer dem bereits genannten Kupfer keine Auffälligkeiten und bestätigen ebenfalls die Homogenität der Charge. Der Quotient s_{Pr}/s_Z sollte einen Wert von 0,3 nicht überschreiten. Diese Bedingung wird erfüllt.

Zusammenfassend wird aus den Ergebnissen der Homogenitätsprüfung geschlossen, dass das geprüfte Material homogen und für die Verwendung als Standardlösung für die Weinanalytik geeignet ist.

4 Durchführung der Untersuchungen zur Ermittlung der Bezugswerte

Das vorstehend beschriebene Standardmaterial soll, insbesondere infolge der Zusätze, geeignet sein zur Feststellung von Bezugswerten für 40 analytisch ermittelte und 2 berechnete Parameter.

Um die Grundlage für deren Feststellung der Bezugswerte zu erhalten, wurde das Material im Jahr 2021 in zwei 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 17043:2010 und ISO 13528:2015 gestalteten Laborvergleichsuntersuchungen eingesetzt. Dies schloss die freie Wahl der Untersuchungsmethoden und des Umfangs der Beteiligung durch die Laboratorien ein.

Eine in zwei Teilen durchgeführte Laborvergleichsuntersuchung veranstaltete die LVU Laborvergleichsuntersuchungen GbR, Ute und Ralf Lippold, Herbolzheim (nachstehend kurz: LVU Herbolzheim), die vom 26. Mai bis 13. August 2021 durchgeführt wurden. Der erste Teil dieser Laborvergleichsuntersuchung umfasste die jährlich von diesem Veranstalter zur Bestimmung angebotenen „Standard“-Parameter. Es beteiligten sich 27 Laboratorien. Im zweiten Teil der Laborvergleichsuntersuchung waren die restlichen an der Standardlösung sinnvoll zu bestimmenden „erweiterten“ Parameter ausgeschrieben. An diesem Teil der Untersuchungen beteiligten sich 25 Laboratorien.

Eine weitere Laborvergleichsuntersuchung wurde vom Verband der Deutschen Weinanalytiker zwischen dem 18. Oktober und dem 30. November 2021 ausgeschrieben. Von den Mitgliedern wurde die Beteiligung an einer Untersuchung im Umfang der Parameter für

die Qualitätsweinanalyse erwartet und für alle an der Standardlösung sinnvoll bestimmbar Parameter angeboten. An der Laborvergleichsuntersuchung beteiligten sich unter Ausschöpfung ihrer Untersuchungsmöglichkeiten 68 Laboratorien.

Für jede Laborvergleichsuntersuchung wurde ein Auswertebereich erstellt, in dem die von den beteiligten Laboratorien mitgeteilten Untersuchungsverfahren und Einzelergebnisse dokumentiert sind. Auf deren Wiedergabe wird daher in diesem Bericht verzichtet. Alle Berichte liegen beim Verband der Deutschen Weinanalytiker vor. Die Ergebnisse der Laboratorien wurden in den Auswertebereichen unter Ermittlung der Abweichung vom Median aller Ergebnisse der jeweiligen Laborgruppe und dem aus der Abweichung mit Hilfe einer Zielstandardabweichung abgeleiteten Z-Score bewertet.

Die Teilnehmerkreise der beiden Veranstalter wiesen keine Überschneidungen auf, so dass für 21 Parameter (ohne die beiden berechneten Parameter Gesamtalkohol und Gesamtextrakt) zwei Untersuchungsreihen durch getrennte Gruppen von Laboratorien erhalten und getrennt ausgewertet wurden. Zu weiteren 23 Parametern lagen jeweils nur Ergebnisse einer der Laborgruppen vor.

Auf Beschluss des Beirates der Deutschen Weinanalytiker e.V. werden zur Sicherung der Qualität der Standardlösungen für die Weinanalytik die Bezugswerte für solche Parameter regelmäßig überprüft, bei denen die Erfahrung gezeigt hat, dass im Lauf der Zeit eine Veränderung der Werte eintritt. Bei der letzten Überprüfung im November/Dezember 2022 wurde zusätzlich zu den beiden im Vertrieb befindlichen Standardlösungen auch die neue, für den Vertrieb vorgesehene Charge 1092010 überprüft.

4.1 Ergebnisse der Untersuchungen

Für die Ableitung der Bezugswerte der Standardlösung sind die in den Laborvergleichsuntersuchungen und in der Standardüberprüfung erhaltenen Mittelwerte von Interesse. Diese gibt Tabelle 3 für jeden Parameter wieder. Sie wurden unter Ausschluss von Ergebnissen erhalten, die offensichtlich in fehlerhafter Maßeinheit angegeben waren oder um mehr als 50 % bzw. um mehr als den fünffachen Betrag der jeweiligen Zielstandardabweichung ($|Z| > 5$) vom Median abweichen. Die Ergebnisse für die Freie und Gesamte Schweflige Säure haben in dieser Tabelle nur informativen Charakter, da ihre Gehalte nicht lagerungsstabil sind und deshalb auch nicht in die Endtabelle der Bezugswerte aufgenommen werden. Die Ergebnisse für den Zuckergehalt und die Reduktione dienen ebenfalls nur der Information.

Die Zusammenstellung zeigt, dass die von den beiden Gruppen der Laboratorien in den Laborvergleichsuntersuchungen erhaltenen Mittelwerte und Standardabweichungen in der Regel soweit übereinstimmen, dass sie eine geeignete Basis für die Ermittlung zuverlässiger Bezugswerte bilden. Die Ergebnisse der Standardüberprüfung zeigen außerdem, dass bei einigen veränderlichen Parametern bereits signifikante Abnahmen der Werte erfolgt sind.

Tabelle 3: Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen und der Standardüberprüfung

Parameter	Einheit	Laborvergleichsuntersuchung Dt. Weinanalytiker 10/11 2021			Laborvergleichsuntersuchung Lippold GbR 06/07 2021			Standardüberprüfung 12/2022		
		Gültige Werte	Mittel- wert	Labor- Stdabw. s _L	Gültige Werte	Mittel- wert	Labor- Stdabw. s _L	Gültige Werte	Mittel- wert	Labor- Stdabw. s _L
Rel. Dichte 20 °C/20 °C		61	1,015289	0,000093	27	1,015239	0,00012	19	1,015247	0,000070
Gesamtalkohol	g/L	56	122,98	0,844	22	123,93	1,357			
Vorhandener Alkohol	g/L	26	97,96	0,634	27	98,45	0,860	20	97,92	0,627
Gesamtextrakt	g/L	58	81,80	0,335	24	81,76	0,726			
Zuckerfreier Extrakt	g/L	57	28,02	1,060						
Vergärbare Zucker	g/L	51	53,721	1,151	22	54,201	1,825			
Glucose	g/L	44	23,284	0,458	22	23,208	0,736			
Fructose	g/L	44	30,429	0,582	22	30,545	1,126			
Glycerin	g/L	17	8,425	0,227	20	8,587	0,189			
pH-Wert		50	3,09	0,055				20	3,10	0,037
Gesamtsäure *	g/L	59	10,44	0,160	21	10,81	0,170	20	10,31	0,215
Weinsäure *	g/L	36	1,914	0,124	13	1,909	0,103	14	1,915	0,114
Äpfelsäure, gesamt *	g/L	8	3,465	0,177	11	3,527	0,253	6	3,317	0,173
L-Äpfelsäure *	g/L	33	2,674	0,112	16	2,674	0,091	10	2,571	0,075
Milchsäure, gesamt	g/L	15	1,568	0,070	17	1,533	0,051			
L-Milchsäure	g/L	32	1,205	0,089	17	1,162	0,042			
Citronensäure *	mg/L	9	1076,9	39,318	14	1141,8	31,100	10	966,10	46,789
Sorbinsäure *	mg/L	10	175,60	9,860	16	173,98	4,919	10	169,38	7,089
Acetat als Essigsäure	g/L	29	0,9897	0,112	13	0,9244	0,076	13	0,9742	0,096
Flüchtige Säure	g/L	19	1,1596	0,071	10	1,1875	0,064	13	1,1655	0,073
Reduktone	mg/L	56	24,52	3,710	10	24,36	3,190			
Freie Schweflige Säure	mg/L	17	41,79	5,135	16	52,62	4,826			
Ges. Schweflige Säure	mg/L	26	153,9	5,198	21	165,0	8,230			
Gluconsäure	mg/L				9	1391,5	110,600			
Methanol	mg/L				14	249,1	26,830			
3-Methoxypropandiol	mg/L				8	0,5955	0,060			
Ethylenglykol	mg/L				5	46,85	4,010			
Diethylenglykol	mg/L				5	50,14	2,276			
1,2-Propandiol	mg/L				5	106,48	5,708			
D-Äpfelsäure *	g/L				9	0,831	0,054			
D-Milchsäure	g/L				14	0,373	0,021			
Shikimisäure	mg/L				10	20,59	1,010			
Fumarsäure *	mg/L				6	93,91	9,309			
Benzoessäure	mg/L				15	78,05	3,063			
Salicylsäure	mg/L				5	49,87	2,900			
Asche	g/L				8	2,559	0,147			
Natrium	mg/L				17	75,11	4,418			
Kalium	mg/L				17	883,9	44,170			
Magnesium	mg/L				18	92,62	4,878			
Calcium	mg/L				18	94,90	6,146			
Eisen	mg/L				17	2,601	0,141			
Kupfer	mg/L				18	1,381	0,058			
Zink	mg/L				18	3,242	0,356			
Chlorid	mg/L				8	98,50	0,873			
Phosphat	mg/L				12	682,1	41,330			
Kaliumsulfat	mg/L				5	551,4	31,730			

Erläuterungen zu Tabelle 3:

Mit * gekennzeichnete Parameter: Der Gehalt kann bei der Lagerung abnehmen.

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

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

4.2 Ableitung der Bezugswerte

4.2.1 Generelle Verfahrensweise

Für die Ermittlung der bestmöglichen Bezugswerte liefern die bei der Herstellung des Standards zugegebenen Stoffmengen nur dann einen Anhalt, wenn davon auszugehen ist, dass der betreffende Stoff im Ausgangswein nicht in nachweisbarer oder gegenüber dem Zusatz vernachlässigbarer Konzentration vorhanden war. Dies ist bei dem überwiegenden Teil der Parameter nicht der Fall. Deshalb werden nur die Ergebnisse der beiden Laborvergleichsuntersuchungen 2021 und der Standardüberprüfung 2022 für die Festlegung der Bezugswerte herangezogen.

Bei einzelnen Parametern wurde in die Auswertung von vornherein nur der Anteil der Laborergebnisse in die weiteren Prüfungen einbezogen, der durch ein einheitliches Bestimmungsprinzip charakterisiert war. So wurden bei dem Parameter Vorhandener Alkohol nur die Ergebnisse aus Destillationsverfahren berücksichtigt, da der Alkoholgehalt eines Weines durch das Destillationserfahren OIV-MA-AS312-01A, eine Typ I-Methode, definiert ist und ein signifikanter Unterschied zu anders, z. B. mittels Refraktion oder Nahinfrarotspektroskopie (NIR) erhaltenen Werten bestehen kann. Zur Ermittlung des Gehaltes an Vergärbarem Zucker wurden nur die Ergebnisse spezifischer, der gültigen Definition des Zuckerbegriffes genügender Untersuchungsmethoden, wie Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und enzymatische Verfahren, berücksichtigt. Beim Parameter Flüchtige Säure galten als Voraussetzungen die definitionsgemäße Bestimmung in einem Destillationsverfahren und ein Ausschluss des Einflusses der Schwefligen Säure oder eine entsprechende Ergebniskorrektur.

4.2.2 Prüfung auf Unterschiede zwischen den Laborgruppen

Die Zusammenstellung der Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen 2021 und der Standardüberprüfung 2022 in Tabelle 3 zeigte bereits eine in der Regel gute Übereinstimmung zwischen den Mittelwerten der Laborgruppen. Um diese Beobachtung zu objektivieren wurde durch zwei t-Tests auf die statistische Signifikanz der Differenzen der Mittelwerte geprüft. Die Testergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 dargestellt.

Bei vergleichbarer Streuung innerhalb der Laborgruppen (s. Tabellenspalte ‚p Varianzen‘ > 0,05) ist das Ergebnis des einfachen t-Testes (s. Spalten ‚t-Wert‘, ‚FG‘ und ‚p‘), bei unterschiedlicher Streuung zwischen den Laborgruppen das Ergebnis des t-Testes mit getrennter Varianz (s. Spalten: ‚t getr. Varianz‘, ‚FG‘ und ‚p zweiseitig‘) maßgeblich.

Tabelle 4: t-Test nach Laborgruppen – Gruppe 1: Labore der Deutschen Weinanalytiker 2021, Gruppe 2: Labore der LVU Herbolzheim 2021

Parameter	Einheit	DWA 2021			LVU Herbolzheim 2021			t-Test für die Laborgruppen DWA 2021 und LVU Herbolzheim 2021							
		Gültige Werte	Mittel-Wert	Labor-Stdabw. s_L	Gültige Werte	Mittelwert	Labor-Stdabw. s_L	t-Wert	FG	p	F-Quot. Varianzen	p Varianzen	t getr. Varianz	FG (Welch)	p 2-seitig
Relative Dichte 20 °C/20 °C		61	1,01529	0,000093	27	1,015239	0,00012	2,164793	86	0,033174	0,600625	1,893622			
Gesamtalkohol	g/L	56	122,98	0,844	22	123,93	1,357	-0,196340	76	0,844868	0,386834	1,994921			
Vorhandener Alkohol	g/L	26	97,96	0,634	27	98,45	0,860	-2,353626	51	0,022483	0,543478	1,868264			
Gesamtextrakt	g/L	58	81,80	0,335	24	81,76	0,726	0,342533	80	0,732848	0,212920	1,999998			
Vergärbare Zucker	g/L	51	53,72	1,151	22	54,201	1,825	-1,361594	71	0,177631	0,397763	1,992177			
Glucose	g/L	44	23,28	0,458	22	23,208	0,736	0,488451	64	0,626900	0,387236	1,991646			
Fructose	g/L	44	30,43	0,582	22	30,545	1,126	-0,548978	64	0,584931	0,267159	1,999756			
Glycerin	g/L	17	8,42	0,227	20	8,587	0,189	-2,442790	35	0,019763	1,442541	0,442259			
pH-Wert		50	3,09	0,055											
Gesamtsäure *	g/L	59	10,44	0,160	21	10,81	0,170	-8,953877	78	0,000000	0,885813	1,304369			
Weinsäure	g/L	36	1,91	0,124	13	1,909	0,103	0,025972	47	0,979389	1,449335	0,500833			
Äpfelsäure, gesamt *	g/L	8	3,47	0,177	11	3,527	0,253	-0,545592	17	0,592434	0,489447	1,644736			
L-Äpfelsäure *	g/L	33	2,67	0,112	16	2,674	0,091	-0,124163	47	0,901716	1,514793	0,395872			
Milchsäure, gesamt	g/L	15	1,57	0,070	17	1,533	0,051	1,723198	30	0,095147	1,883891	0,224875			
L-Milchsäure	g/L	32	1,21	0,089	17	1,162	0,042	2,095534	47	0,041537	4,490363	0,002548	2,560971	47	0,013709
Citronensäure *	mg/L	9	1076,87	39,318	14	1141,8	31,100	-4,409808	21	0,000244	1,598314	0,434485			
Sorbinsäure *	mg/L	10	175,60	9,860	16	173,98	4,919	0,559560	24	0,580965	4,017910	0,017430	0,483329	12	0,637561
Acetat als Essigsäure	g/L	29	0,99	0,112	13	0,9244	0,076	1,916788	40	0,062428	2,171745	0,157709			
Flüchtige Säure	g/L	19	1,16	0,071	10	1,1875	0,064	-1,023914	27	0,314963	1,230713	0,776757			

Tabelle 5: t-Test nach Laborgruppen – Gruppe 1: Labore der Deutschen Weinanalytiker 2021, Gruppe 2: Labore Standardüberprüfung 2022

Parameter	Einheit	DWA 2021			Standardüberprüfung 2022			t-Test für die Laborgruppen DWA 2021 und Standardüberprüfung 2022							
		Gültige Werte	Mittel-Wert	Labor-Stdabw. s_L	Gültige Werte	Mittel-Wert	Labor-Stdabw. s_L	t-Wert	FG	p	F-Quot Varianzen	p Varianzen	t getr. Varianz	FG (Welch)	p 2-seitig
Relative Dichte 20 °C/20 °C		61	1,01529	0,000093	19	1,01525	0,000070	1,725677	78	0,088365	1,765102	0,180959			
Gesamtalkohol	g/L	56	122,98	0,844											
Vorhandener Alkohol	g/L	26	97,96	0,634	20	97,92	0,627	0,213139	44	0,832203	1,022453	0,975044			
Gesamtextrakt	g/L	58	81,80	0,335											
Vergärbare Zucker	g/L	51	53,72	1,151											
Glucose	g/L	44	23,28	0,458											
Fructose	g/L	44	30,43	0,582											
Glycerin	g/L	17	8,42	0,227											
pH-Wert		50	3,09	0,055	20	3,10	0,037	-0,746683	68	0,457829	2,209642	0,061297			
Gesamtsäure *	g/L	59	10,44	0,160	20	10,31	0,215	2,867989	77	0,005327	0,553813	1,911704			
Weinsäure	g/L	36	1,91	0,124	14	1,92	0,114	-0,261582	48	0,794763	1,183133	0,774491			
Äpfelsäure, gesamt *	g/L	8	3,47	0,177	6	3,32	0,173	1,584003	12	0,139178	1,046777	0,995240			
L-Äpfelsäure *	g/L	33	2,67	0,112	10	2,57	0,075	2,638333	41	0,011722	2,230044	0,204714			
Milchsäure, gesamt	g/L	15	1,57	0,070											
L-Milchsäure	g/L	32	1,21	0,089											
Citronensäure *	mg/L	9	1076,87	39,318	10	966,10	46,789	5,550609	17	0,000035	0,706147	1,365324			
Sorbinsäure *	mg/L	10	175,60	9,860	10	169,38	7,089	1,619695	18	0,122685	1,934567	0,339838			
Acetat als Essigsäure	g/L	29	0,99	0,112	13	0,97	0,096	0,557658	40	0,580186	1,361111	0,586190			
Flüchtige Säure	g/L	19	1,16	0,071	13	1,17	0,073	-0,386909	30	0,701555	0,945956	1,110782			

Erläuterungen zu den Tabellen 4 und 5:

Mit * gekennzeichnete Parameter: Der Gehalt kann bei der Lagerung abnehmen.

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

Rot markierte Mittelwerte kennzeichnen die Überschreitung von Grenzwerten für eine gültige Z-Score-Bewertung.

Signifikante t-Testergebnisse sind rot gekennzeichnet, schwach signifikant: $p < 0,05$, signifikant: $p < 0,01$, hoch signifikant: $p < 0,001$

Signifikante Unterschiede zwischen den Streuungen innerhalb von zwei Gruppen traten nur in Tabelle 4, Spalte ‚p Varianzen‘, bei den zwei Parametern L-Milchsäure und Sorbinsäure auf. In beiden Fällen weist die Ergebnisgruppe der LVU Herbolzheim die kleinere Laborstandardabweichung auf.

Bei dem Parameter L-Milchsäure ist das Ergebnis des t-Testes mit getrennten Varianzen für die Entscheidung über die Vergleichbarkeit der Gruppenmittelwerte entscheidend. Die Differenz der Mittelwerte zeigt nur eine schwache Signifikanz, damit ist die Vergleichbarkeit der Gruppenmittelwerte noch gegeben. Bei dem Parameter Sorbinsäure liegt keine signifikante Differenz der Mittelwerte vor.

Bei allen anderen Parametern sind die Ergebnisse des einfachen t-Testes relevant.

Beim Vergleich der Mittelwerte der Laborgruppen der beiden Laborvergleichsuntersuchungen (Tabelle 4, Spalte p) zeigen die Parameter Relative Dichte, Vorhandener Alkohol und Glycerin ein schwach signifikantes Ergebnis. Eine nähere Betrachtung der Mittelwerte und Streuungen für die einzelnen Methoden ergibt keine Auffälligkeiten und damit keine Erklärung für den Unterschied zwischen den Mittelwerten der Laborgruppen. Da der Unterschied nur schwach signifikant ist, empfiehlt es sich ihn als für die Ermittlung des Bezugswertes nicht relevant zu bewerten.

Bei den Parametern Gesamtsäure und Citronensäure ergibt der Vergleich der Ergebnisse beider Laborgruppen im t-Test eine hoch signifikante Differenz ($p < 0,001$), s. Tabelle 4. Sowohl bei der Gesamtsäure als auch bei der Citronensäure handelt es sich um Parameter, deren Gehalte während der Lagerung abnehmen können. Für beide Parameter wurden in der später durchgeführten LVU der Deutschen Weinanalytiker niedrigere Gehalte festgestellt als bei der LVU Herbolzheim.

Beim Vergleich der Mittelwerte der Laborgruppen DWA 2021 und Standardüberprüfung 2022 (Tabelle 5) zeigt der Parameter L-Äpfelsäure ein schwach signifikantes, der Parameter Gesamtsäure ein signifikantes und der Parameter Citronensäure ein hoch signifikantes Ergebnis. Die L-Äpfelsäure wurde von beiden Laborgruppen überwiegend ‚enzymatisch, automatisiert‘ bestimmt, jedoch wurde von der Gruppe Standardüberprüfung eine wesentlich geringere Laborstandardabweichung erzielt, die die schwache Signifikanz des t-Tests erklärt. Der Parameter Gesamtsäure zeigte bei der Gruppe Standardüberprüfung eine größere Laborstandardabweichung als bei der LVU der Deutschen Weinanalytiker. Außerdem wurden bei der Standardüberprüfung die Vorgaben für eine gültige Z-Score-Bewertung nicht eingehalten. Der Gehalt an Citronensäure hat in der später durchgeführten Standardüberprüfung weiter abgenommen. Allerdings wurden auch hier die Vorgaben für eine gültige Z-Score-Bewertung nicht eingehalten.

4.2.3 Rückführung und Festlegung der Bezugswerte

Für die Rückführung und die Festlegung der Bezugswerte der Standardlösung werden folgende Punkte berücksichtigt:

- Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen der LVU Herbolzheim 2021, der Deutschen Weinanalytiker 2021 und der Standardüberprüfung 2022
- Ändert sich der Gehalt des Parameters bei der Lagerung?
- Anzahl der gültigen Werte bei der Auswertung
- Laborstandardabweichung bei der Auswertung
- Werden von dem ausgewerteten Parameter die Kriterien für eine gültige Z-Score-Bewertung erfüllt?
- Ergebnisse der t-Tests auf die statistische Signifikanz der Differenzen der Mittelwerte

Die Rückführung der Bezugswerte auf die Laborvergleichsuntersuchungen 2021 und die Standardüberprüfung 2022 ist für die einzelnen Parameter mit der jeweiligen Begründung in Tabelle 6 dargestellt.

Die festgelegten Bezugswerte sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 6: Rückführung der Bezugswerte, rote Markierung liefert nur orientierende Werte

Parameter	Rückführung Bezugswert	Begründung
Relative Dichte 20°C/20°C	DWA 2021	hohe Anzahl gültiger Werte, keine signifikanten Auffälligkeiten
Gesamtalkohol	DWA 2021	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Vorhandener Alkohol	DWA 2021	Mittelwert und Standardabweichung werden durch die Standardüberprüfung bestätigt
Gesamtextrakt	DWA 2021	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Vergärbare Zucker	DWA 2021	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Glucose	DWA 2021	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Fructose	DWA 2021	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Glycerin	LVU Herbolzheim 2021	höhere Anzahl gültiger Werte, keine signifikanten Auffälligkeiten
pH-Wert	DWA 2021	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Gesamtsäure	DWA 2021	hoch signifikante Abnahme des Wertes gegenüber LVU Herbolzheim, bei Standardüberprüfung zu hohe Laborstandardabw.
Weinsäure	DWA 2021	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Äpfelsäure, gesamt	DWA 2021	bei allen drei Laborgruppen werden die Kriterien für eine gültige Z-Score-Bewertung nicht erfüllt (geringe Anzahl gültiger Werte)
L-Äpfelsäure	DWA 2021	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Milchsäure, gesamt	LVU Herbolzheim 2021	höhere Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
L-Milchsäure	DWA 2021	hohe Anzahl gültiger Werte, keine signifikanten Auffälligkeiten
Citronensäure	Standardüberprüfung 2022	hoch signifikante Abnahme der Werte, bei Standardüberprüfung Kriterien für eine gültige Z-Score-Bewertung nicht erfüllt
Sorbinsäure	LVU Herbolzheim 2021	höhere Anzahl gültiger Werte, bei DWA zu hohe Standardabw.
Acetat als Essigsäure	Standardüberprüfung 2022	bei DWA 2021 sind die Kriterien für eine gültige Z-Score-Bewertung nicht erfüllt
Flüchtige Säure	DWA 2021	höhere Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Gluconsäure	LVU Herbolzheim 2021	Anzahl gültiger Werte < 10
Methanol	LVU Herbolzheim 2021	
3-Methoxypropandiol	LVU Herbolzheim 2021	Anzahl gültiger Werte < 10
Ethylenglykol	LVU Herbolzheim 2021	Anzahl gültiger Werte < 10
Diethylenglykol	LVU Herbolzheim 2021	Anzahl gültiger Werte < 10
1,2-Propandiol	LVU Herbolzheim 2021	Anzahl gültiger Werte < 10
D-Äpfelsäure	LVU Herbolzheim 2021	Anzahl gültiger Werte < 10
D-Milchsäure	LVU Herbolzheim 2021	
Shikimisäure	LVU Herbolzheim 2021	
Fumarsäure	LVU Herbolzheim 2021	Anzahl gültiger Werte < 10
Benzoessäure	LVU Herbolzheim 2021	
Salicylsäure	LVU Herbolzheim 2021	Anzahl gültiger Werte < 10
Asche	LVU Herbolzheim 2021	Anzahl gültiger Werte < 10
Natrium	LVU Herbolzheim 2021	
Kalium	LVU Herbolzheim 2021	
Magnesium	LVU Herbolzheim 2021	
Calcium	LVU Herbolzheim 2021	
Eisen	LVU Herbolzheim 2021	
Kupfer	LVU Herbolzheim 2021	
Zink	LVU Herbolzheim 2021	
Chlorid	LVU Herbolzheim 2021	Anzahl gültiger Werte < 10
Phosphat	LVU Herbolzheim 2021	
Kaliumsulfat	LVU Herbolzheim 2021	Anzahl gültiger Werte < 10

Tabelle 7: Festgelegte Bezugswerte für die Standardlösung zur Weinanalytik - Charge 1092010

Parameter	Einheit	Anzahl Werte	Mittelwert	Labor-Stdabw.	Labor-Stdfehler
Relative Dichte 20 °C/20 °C		61	1,01529	0,000093	0,000012
Vorhandener Alkohol ¹⁾	g/L	26	97,96	0,634	0,124
Vergärbare Zucker	g/L	51	53,72	1,15	0,161
Glucose	g/L	44	23,28	0,458	0,069
Fructose	g/L	44	30,43	0,582	0,088
Glycerin	g/L	20	8,587	0,189	0,042
Methanol	mg/L	14	249,1	26,83	7,17
1,2-Propandiol ²⁾	mg/L	5	106,5	5,71	2,55
3-Methoxypropandiol ²⁾	mg/L	8	0,596	0,060	0,021
Ethylenglykol ²⁾	mg/L	5	46,85	4,01	1,79
Diethylenglykol ²⁾	mg/L	5	50,14	2,28	1,02
pH-Wert		50	3,09	0,055	0,008
Gesamtsäure ³⁾	g/L	59	10,44	0,160	0,021
Weinsäure	g/L	36	1,91	0,124	0,021
Äpfelsäure, gesamt ^{2), 3)}	g/L	8	3,47	0,177	0,062
L-Äpfelsäure ³⁾	g/L	33	2,67	0,112	0,019
D-Äpfelsäure ^{2), 3)}	g/L	9	0,831	0,054	0,018
Milchsäure, gesamt	g/L	17	1,53	0,051	0,012
L-Milchsäure	g/L	32	1,21	0,089	0,016
D-Milchsäure	g/L	14	0,373	0,021	0,0055
Citronensäure ³⁾	mg/L	10	966,1	46,79	14,80
Acetat als Essigsäure	g/L	13	0,974	0,096	0,027
Flüchtige Säure ⁴⁾	g/L	19	1,16	0,071	0,016
Shikimisäure	mg/L	10	20,59	1,01	0,319
Fumarsäure ^{2), 3)}	mg/L	6	93,91	9,31	3,80
Gluconsäure ²⁾	mg/L	9	1391,5	110,6	36,87
Sorbinsäure	mg/L	16	174,0	4,92	1,23
Benzoessäure	mg/L	15	78,05	3,06	0,791
Salicylsäure ²⁾	mg/L	5	49,87	2,90	1,30
Asche ²⁾	g/L	8	2,56	0,147	0,052
Natrium	mg/L	17	75,11	4,42	1,07
Kalium	mg/L	17	883,9	44,17	10,71
Calcium	mg/L	18	94,90	6,15	1,45
Magnesium	mg/L	18	92,62	4,88	1,15
Eisen	mg/L	17	2,60	0,141	0,034
Kupfer	mg/L	18	1,38	0,058	0,014
Zink	mg/L	18	3,24	0,356	0,084
Chlorid ²⁾	mg/L	8	98,50	0,873	0,309
Phosphat	mg/L	12	682,1	41,33	11,93
Kaliumsulfat ^{2), 5)}	mg/L	5	551,4	31,73	14,19
Gesamtalkohol	g/L	56	123,0	0,844	0,113
Gesamtextrakt	g/L	58	81,80	0,335	0,044

Erläuterungen zu Tabelle 7:

- 1) Bestimmt in Destillationsverfahren; mit anderen Verfahren ermittelte Werte können abweichen.
- 2) Orientierender Wert wegen geringer Ergebnisanzahl
- 3) Der Gehalt kann bei der Lagerung abnehmen. Er unterliegt einer stetigen Beobachtung.
- 4) Korrigiert um den Einfluss der Schwefligen Säure, aber nicht der Sorbinsäure, der Benzoe- und der Salicylsäure.
- 5) Der Gehalt kann sich durch Oxidation von Schwefliger Säure geringfügig erhöhen.

4.2.4 Stabilität der Standardlösung

Wie die in der Einleitung zitierten, umfangreichen Untersuchungen zur Stabilität verschiedener Standardlösungen und die Ergebnisse weiterer Langzeituntersuchungen an verschiedenen Weinen ergeben haben, kann bei der ganz überwiegenden Mehrzahl der für die Standardlösung festgestellten Parameterwerte davon ausgegangen werden, dass sie über viele Jahre unverändert bleiben. Ausnahmen bilden die Parameter Gesamtsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und Fumarsäure, deren Gehalte während der Lagerung abnehmen. Auch bei Sorbinsäure und Weinsäure wurden schon geringe Abnahmen der Gehalte beobachtet. Der Vollständigkeit halber wird nochmals darauf hingewiesen, dass die Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure nicht stabil sind.

Für die vorliegende Standardlösung ergibt sich hieraus die Schlussfolgerung, dass die in den Laborvergleichsuntersuchungen festgestellten Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure nicht in die Zusammenstellung der Bezugswerte aufgenommen werden. Mindestens die Bezugswerte für die Parameter Gesamtsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Fumarsäure, Sorbinsäure und Weinsäure werden in regelmäßigen Zeiträumen überprüft. Sofern hierbei signifikante Veränderungen festgestellt werden, erfolgt eine Anpassung der Bezugswerte. Deren jeweils aktuelle Zusammenstellung wird bei der Auslieferung der Standardlösungen beigelegt und zum Herunterladen auf der Website des Verbandes unter www.weinanalytiker.de/standard-testloesung/ bereitgestellt.