



Ermittlung der Bezugswerte für die Standardlösung für die Weinanalytik Charge 1102023 (hellgrüner Verschluss)

Gisela Ruhnke, Harthausen

Stand: 12.06.2026

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 2020, 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 Chemistry Laboratories: Pure & Applied Chemistry 67, 649-666 (1995)" 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.

Aktuell steht nur noch die Standardlösung mit der Chargennummer 1092010 (weinrotes Etikett) zur Verfügung. Alle älteren Chargen sind seit April 2025 ausverkauft. Da die Veränderungen der Beschaffenheit im ersten Jahr nach der Herstellung besonders ausgeprägt sind, wurde bereits im Herbst 2023 eine weitere Charge einer Standardlösung hergestellt. Diese zehnte Charge der Standardlösungen erhielt die Chargennummer 1102023 (hellgrüner Verschluss). Ihre Bezugswerte sollten in bewährter Weise auf der Grundlage der Ergebnisse von im Jahr 2025 durchgeführten Laborvergleichsuntersuchungen festgelegt werden.

2 Herstellung der Standardlösung

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Standardlösung wurden etwa 3000 L eines Weißweins der Rebsorte Riesling verwendet. Die Zusammensetzung sollte so modifiziert werden, dass die neue Standardlösung als Ersatz für die Charge 1071505 (moosgrünes Etikett) dienen kann. Die Dotierungen erfolgten so, dass die Parameter in analytisch relevanten Konzentrationen vorliegen und sinnvoll bestimmt werden können. Die zur Erzielung der gewünschten Gehalte benötigten Mengen wurden aufgrund von Voranalysen des

Ausgangsweines, der bekannten Zusammensetzung des Traubenmostkonzentrates und unter Berücksichtigung der Stoffgehalte der verwendeten Chemikalien errechnet.

Die Zusätze an Benzoesäure 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 mit Zusätzen versehene Wein nicht weinstein-stabil ist. Der Zusatz hat sich bei der Lagerung vorangegangener Chargen bei niedriger Temperatur bewährt.

Im Einzelnen sind die Zusätze in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Zusätze zum Grundwein

Zugesetzter Stoff:

Glucose als Rektifiziertes Traubenmostkonzentrat
Fructose als Rektifiziertes Traubenmostkonzentrat
Methanol als Methanol
1,2-Propandiol als 1,2 Propandiol
Ethylenglykol als Ethylenglykol
Diethylenglykol als Diethylenglykol
Äpfelsäure, ges. als D,L-Äpfelsäure
Milchsäure, ges. als D,L-Milchsäure
Citronensäure als Citronensäure-Monohydrat
Shikimisäure als Shikimisäure
Fumarsäure als Fumarsäure
Sorbinsäure als Kaliumsorbat
Benzoesäure als Benzoesäure
Salicylsäure als Salicylsäure
Natrium als Natriumsulfat
Kalium aus Kaliumsorbat
Magnesium aus Magnesiumchlorid
Eisen als Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat
Zink als Zinksulfat-Heptahydrat
Bor als Borsäure
Aluminium als Kaliumaluminiumsulfat-Dodecahydrat
Mangan als Mangan(II)sulfat-Monohydrat
Phosphat (PO_4^{3-}) als Phosphorsäure
Chlorid als Natriumchlorid
Sulfat als Kaliumsulfat
Carboxymethylcellulose (CMC) als Natrium-Carboxymethylcellulose
4-Ethylguajacol als 4-Ethylguajacol
4-Ethylphenol als 4-Ethylphenol

Die Standardlösung wurde Ende August 2023 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 13152 0,25 L-Flaschen der Standardlösung gefüllt, wobei es sich bei den letzten 633 Flaschen um 0,25 L-Weißglasflaschen handelte. Während der Füllung wurde etwa jede 20. Flasche, insgesamt 660 aufsteigend nummerierte Proben entnommen, aus denen die erste und die letzte und 46 zufällig für die Homogenitätsprüfung ausgewählt wurden. Drei ausgewählte Proben waren in Weißglasflaschen abgefüllt. An den 48 Proben wurden im Februar 2025 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 und die Freie und Gesamte Schweflige Säure jodometrisch bestimmt. Mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurden die Parameter Ethanol, Glucose, Fructose und Glycerin ermittelt. Enzymatisch wurden L-Äpfelsäure, L-Milchsäure und Citronensäure bestimmt und Eisen, Aluminium, Bor, Mangan und Zink mit Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).

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 Messergebnissen zum Parameter Gesamtsäure trat im ersten Durchgang der 48 Messungen eine starke negative Korrelation zur Messfolge auf. Dadurch ergaben sich hohe Spannen zwischen den beiden Messergebnissen derselben Proben, mit der Folge einer zu hohen Wiederholstandardabweichung. Bei der Messung der Citronensäure haben die 48 Werte der ersten Messreihe stärker geschwankt als bei der zweiten Messreihe. Dadurch waren auffällige Spannen der Wiederholmessungen derselben Proben erkennbar, die zu einer hohen Wiederholstandardabweichung geführt haben. Bei der Freien und der Gesamten Schwefligen Säure sind die Gehalte der drei in Weißglasflaschen abgefüllten Homogenitätsproben bei beiden Messungen wesentlich niedriger als bei allen anderen Proben. Es wurden alternative Auswertungen unter Ausschluss dieser auffälligen Messwerte durchgeführt.

Die weitere Prüfung auf Homogenität erfolgte nach den Vorgaben von „The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories: Pure & Applied Chemistry 78, 145-196 (2006)“. 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 (Probennummern) verwendet. Die Streuung der Messwerte wird in die Streuung zwischen den Messwiederholungen 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 Vergleichstandardabweichung 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 zur Homogenitätsprüfung

	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.	1,000507	48	1,4613	0,0971	0,000012	0,000006	0,000132	0,093	0,045	0,000047
Vorh. Alkohol NIR	77,853	48	0,6209	0,9478	0,1049		0,535	0,196		0,196
Ethanol HPLC	77,720	48	1,5852	0,0577	0,1189	0,0643	0,535	0,222	0,120	0,199
Glucose HPLC	6,235	48	0,7503	0,8369	0,0337		0,212	0,159		0,0766
Fructose HPLC	8,053	48	0,7279	0,8609	0,0582		0,261	0,223		0,0969
Glycerin HPLC	4,218	48	0,6595	0,9222	0,0713		0,192	0,371		0,0780
pH-Wert	2,834	48	0,8508	0,7097	0,0088		0,0476	0,186		0,0174
Gesamtsäure	9,504	48	0,2951	1,0000	0,1057		0,107	0,988		0,0697
Citronensäure enz.	0,390	45	1,1575	0,3135	0,0162	0,0045	0,0232	0,698	0,196	0,0123
L-Milchsäure enz.	1,576	48	0,6323	0,9409	0,0120		0,0882	0,136		0,0316
L-Äpfelsäure enz.	0,961	48	1,1576	0,3076	0,0067	0,0019	0,0423	0,158	0,044	0,0153
Freie SO_2 jodom.	49,373	45	1,0611	0,4216	1,0768	0,1882	4,345	0,248	0,043	1,646
Gesamte SO_2 jodom.	139,387	45	0,7473	0,8321	1,4887		7,031	0,212		2,613
Eisen ICP-OES	2,274	48	0,7142	0,8748	0,1191		0,322	0,370		0,131
Aluminium ICP-OES	3,504	48	1,5727	0,0608	0,1288	0,0689	0,464	0,278	0,149	0,178
Bor ICP-OES	7,493	48	0,5376	0,9825	0,3836		0,885	0,433		0,376
Mangan ICP-OES	3,885	48	0,8173	0,7548	0,1535		0,507	0,303		0,197
Zink ICP-OES	3,933	48	0,7946	0,7841	0,1952		0,512	0,381		0,210

Erläuterungen zu Tabelle 2:

Maßeinheit g/L – ausgenommen Schweflige Säure, Eisen, Aluminium, Mangan, Bor und Zink 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. Für keinen Parameter wird ein signifikanter Unterschied zwischen den Proben angezeigt. Liegt der Wert des Quotienten s_r/s_z unter 0,5, so belegt er die Gültigkeit eines nicht signifikanten Ergebnisses der

Varianzanalyse. Diese Bedingung ist für die Parameter Gesamtsäure und Citronensäure nicht erfüllt. Die Werte sind in der Tabelle 2 rot markiert. Diese Parameter tragen deshalb nicht zur Entscheidung über die ausreichende Homogenität bei, ohne ihr jedoch zu widersprechen. Die Messergebnisse der übrigen Parameter bestätigen die Homogenität. 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. Die mit Standardlösung gefüllten Weißglasflaschen dürfen nicht verwendet werden.

4 Durchführung der Untersuchungen zur Ermittlung der Bezugswerte

Das vorstehend beschriebene Standardmaterial soll, insbesondere infolge der Zusätze, geeignet sein zur Feststellung von Bezugswerten für 42 analytisch ermittelte und drei berechnete Parameter.

Um die Grundlage für die Feststellung der Bezugswerte zu erhalten, wurde das Material im Jahr 2025 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 17043:2023 und ISO 13528:2022 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 19. Mai bis 20. Juli 2025 durchgeführt wurden. Der erste Teil dieser Laborvergleichsuntersuchung umfasste die jährlich von diesem Veranstalter zur Bestimmung angebotenen „Standard“-Parameter. Es beteiligten sich 32 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 e.V. zwischen dem 21. Oktober und dem 15. Dezember 2025 durchgeführt. Von den Mitgliedern wurde die Beteiligung an einer Untersuchung im Umfang der Parameter für die Qualitätsweinanalyse erwartet und für alle an der Standardlösung sinnvoll bestimmbaren Parameter angeboten. An der Laborvergleichsuntersuchung beteiligten sich unter Ausschöpfung ihrer Untersuchungsmöglichkeiten 64 Laboratorien.

Für jede Laborvergleichsuntersuchung wurde ein Auswertebericht 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 e.V. vor. Die Ergebnisse der Laboratorien wurden in den Auswerteberichten 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 20 Parameter (ohne die beiden berechneten Parameter Gesamtalkohol und Gesamtextrakt) zwei Untersuchungsserien durch getrennte Gruppen von Laboratorien erhalten und getrennt ausgewertet wurden. Zu weiteren 25 Parametern (ohne den berechneten Parameter Zuckerfreier Extrakt) lagen jeweils nur Ergebnisse einer der Laborgruppen vor.

4.1 Ergebnisse der Untersuchungen

Für die Ableitung der Bezugswerte der Standardlösung sind die in den Laborvergleichsuntersuchungen 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. Für den Parameter 1,2-Propandiol war keine Auswertung möglich, da nur zwei Ergebnisse mitgeteilt wurden. 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 Zuckerfreien Extrakt und die Reduktone 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.

Tabelle 3: Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen

Parameter	Einheit	Laborvergleichsuntersuchung Dt. Weinanalytiker 10-12/2025			Laborvergleichsuntersuchung LVU Herbolzheim 05-07/2025		
		Gültige Werte	Mittelwert	Labor-Stdabw. SL	Gültige Werte	Mittelwert	Labor-Stdabw. SL
Rel. Dichte 20 °C/20 °C		58	1,00048	0,000063	23	1,00044	0,000068
Gesamtalkohol	g/L	56	83,95	0,543	19	84,13	0,860
Vorhandener Alkohol	g/L	21	76,91	0,414	26	77,19	0,671
Gesamtextrakt	g/L	59	35,39	0,242	23	35,41	0,627
Zuckerfreier Extrakt	g/L	58	20,72	0,813	nicht bestimmt		
Vergärbare Zucker	g/L	49	14,59	0,375	19	14,26	0,447
Glucose	g/L	40	6,45	0,163	22	6,39	0,211
Fructose	g/L	39	8,14	0,220	20	7,89	0,300
Glycerin	g/L	15	4,51	0,162	17	4,48	0,178
pH-Wert		51	2,78	0,067	nicht bestimmt		
Gesamtsäure *	g/L	58	9,22	0,165	20	9,28	0,163
Weinsäure *	g/L	28	3,61	0,335	17	3,46	0,251
Äpfelsäure, gesamt *	g/L	7	1,75	0,062	10	1,60	0,105
L-Äpfelsäure *	g/L	28	0,95	0,079	9	0,84	0,066
Milchsäure, gesamt	g/L	12	1,85	0,103	16	1,89	0,187
L-Milchsäure	g/L	30	1,52	0,098	12	1,49	0,089
Citronensäure *	g/L	10	0,40	0,024	18	0,38	0,023
Sorbinsäure *	mg/L	8	134,8	4,953	16	132,5	5,15
Acetat als Essigsäure	g/L	31	0,47	0,053	11	0,39	0,0477
Flüchtige Säure	g/L	17	0,58	0,069	16	0,51	0,042
Reduktone	mg/L	41	4,76	1,757	keine Auswertung möglich		
Freie Schweflige Säure	mg/L	16	33,95	6,758	17	38,16	3,80
Gesamte Schweflige Säure	mg/L	24	121,2	7,039	24	128,1	9,86
Methanol	mg/L				15	393,0	31,9
Ethylenglykol	mg/L				4	49,74	4,14
Diethylenglykol	mg/L				4	24,15	9,66
1,2-Propandiol	mg/L				keine Auswertung möglich		
D-Äpfelsäure *	g/L				6	0,754	0,098
D-Milchsäure	g/L				7	0,366	0,0122
Shikimisäure	mg/L				12	39,08	1,73
Fumarsäure *	mg/L				8	231,0	9,17
Benzoessäure	mg/L				14	41,20	2,05
Salicylsäure	mg/L				5	42,52	1,58
Asche	g/L				6	2,09	0,317
Natrium	mg/L				12	59,00	2,33
Kalium	mg/L				13	544,2	15,8
Magnesium	mg/L				13	73,93	2,66
Calcium	mg/L				14	61,12	3,49
Eisen	mg/L				12	2,43	0,128
Zink	mg/L				11	3,99	0,179
Chlorid	mg/L				8	30,99	0,97
Phosphat	mg/L				10	429,8	12,7
Kaliumsulfat	mg/L				4	1136	66,5
Bor	mg/L				9	8,37	0,957
Aluminium	mg/L				9	3,61	0,199
Mangan	mg/L				10	4,20	0,259
4-Ethylguajacol	µg/L				3	162,3	23,8
4-Ethylphenol	µg/L				3	321,7	21,0

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 der Standardlösung 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 2025 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 2025 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 Tabelle 4 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 2025, Gruppe 2: Labore der LVU Herbolzheim 2025

Parameter	Einheit	DWA 2025			LVU Herbolzheim 2025			t-Test für die Laborgruppen DWA 2025 und LVU Herbolzheim 2025							
		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		58	1,00048	0,000063	23	1,00044	0,000068	2,519404	79	0,013773	0,858348	1,372072			
Gesamtalkohol	g/L	56	83,95	0,543	19	84,13	0,860	-1,074551	75	0,286021	0,398660	1,991186			
Vorhandener Alkohol	g/L	21	76,91	0,414	26	77,19	0,671	-1,670669	45	0,101729	0,380676	1,969067			
Gesamtextrakt	g/L	59	35,39	0,242	23	35,41	0,627	-0,209674	80	0,834455	0,148969	2,000000			
Vergärbare Zucker	g/L	49	14,59	0,375	19	14,26	0,447	3,083957	66	0,002982	0,703797	1,669422			
Glucose	g/L	40	6,45	0,163	22	6,39	0,211	1,247138	60	0,217193	0,596775	1,839505			
Fructose	g/L	39	8,14	0,220	20	7,89	0,300	3,642785	57	0,000584	0,537778	1,897715			
Glycerin	g/L	15	4,51	0,162	17	4,48	0,178	0,496057	30	0,623469	0,828305	1,270166			
pH-Wert		51	2,78	0,067											
Gesamtsäure *	g/L	58	9,22	0,165	20	9,28	0,163	-1,406569	76	0,163631	1,024690	0,998595			
Weinsäure	g/L	28	3,61	0,335	17	3,46	0,251	1,591969	43	0,118717	1,781321	0,229209			
Äpfelsäure, gesamt *	g/L	7	1,75	0,062	10	1,60	0,105	3,371070	15	0,004200	0,348662	1,787346			
L-Äpfelsäure *	g/L	28	0,95	0,079	9	0,84	0,066	3,766159	35	0,000611	1,432736	0,619404			
Milchsäure, gesamt	g/L	12	1,85	0,103	16	1,89	0,187	-0,666976	26	0,510664	0,303383	1,948148			
L-Milchsäure	g/L	30	1,52	0,098	12	1,49	0,089	0,918643	40	0,363789	1,212473	0,765608			
Citronensäure *	g/L	10	0,40	0,024	18	0,38	0,023	2,171610	26	0,039195	1,088847	0,838231			
Sorbinsäure *	mg/L	8	134,8	4,95	16	132,5	5,15	1,044112	22	0,307771	0,923838	1,031436			
Acetat als Essigsäure	g/L	31	0,47	0,053	11	0,39	0,048	4,401011	40	0,000078	1,219184	0,775460			
Flüchtige Säure	g/L	17	0,58	0,069	16	0,51	0,042	3,492662	31	0,001461	2,698980	0,061413			
Fumarsäure	mg/L	3	236,3	18,5	8	231,0	9,17	0,657225	9	0,527484	4,043596	0,136064			

Erläuterungen zu Tabelle 4:

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 nicht auf. Somit sind bei allen Parametern 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 und Citronensäure ein schwach signifikantes Ergebnis ($p < 0,05$). Für die Relative Dichte liegt bei der DWA-LVU eine hohe Anzahl an gültigen Werten vor, weshalb der geringfügige Mittelwertunterschied schon als schwach signifikant angezeigt wird. Bei der Citronensäure ist der Mittelwert der DWA-LVU wegen der niedrigen Anzahl gültiger Werte auffällig.

Bei den Parametern Vergärbare Zucker, Äpfelsäure, gesamt und Flüchtige Säure ergibt der Vergleich der Ergebnisse beider Laborgruppen im t-Test eine signifikante Differenz ($p < 0,01$). Für den Parameter Vergärbare Zucker liegt bei der DWA-LVU eine hohe Anzahl an gültigen Werten vor, weshalb der geringfügige Mittelwertunterschied schon als signifikant angezeigt wird. Für Äpfelsäure, gesamt konnte bei der LVU Herbolzheim keine gültige Auswertung erzielt werden. Für Flüchtige Säure wurden bei der DWA-LVU für die Mittelwertbildung nur Ergebnisse berücksichtigt, die mit Methoden erstellt wurden, die einen SO_2 -Einfluss ausgeschlossen haben.

Bei den Parametern Fructose, L-Äpfelsäure und Acetat zeigt der Vergleich der Ergebnisse beider Laborgruppen im t-Test eine hoch signifikante Differenz ($p < 0,001$). Für Fructose liegt bei der DWA-LVU eine höhere Anzahl an gültigen Werten vor und die Laborstandardabweichung ist deutlich niedriger. Für L-Äpfelsäure konnte bei der LVU Herbolzheim keine gültige Auswertung erzielt werden. Acetat wurde bei der DWA-LVU überwiegend ‚enzymatisch, automatisiert‘ bestimmt, wodurch erfahrungsgemäß höhere Gehalte erhalten werden. Für Acetat konnte bei der LVU Herbolzheim keine gültige Auswertung erzielt werden.

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 2025 und der Deutschen Weinanalytiker e.V. 2025
- 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 2025 ist für die einzelnen Parameter mit der jeweiligen Begründung in Tabelle 5 dargestellt.

Die festgelegten Bezugswerte sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 5: Rückführung der Bezugswerte, rote Markierung liefert nur orientierende Werte

Parameter	Rückführung Bezugswert	Begründung
Relative Dichte 20°C/20°C	DWA 2025	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Gesamtalkohol	DWA 2025	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Vorhandener Alkohol	DWA 2025	Laborstandardabweichung bei DWA 2025 kleiner
Gesamtextrakt	DWA 2025	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Vergärbare Zucker	DWA 2025	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Glucose	DWA 2025	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Fructose	DWA 2025	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Glycerin	DWA 2025	fast identisch mit LVU Herbolzheim
pH-Wert	DWA 2025	bei LVU Herbolzheim nicht bestimmt
Gesamtsäure *	DWA 2025	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Weinsäure	LVU Herbolzheim 2025	Laborstandardabweichung bei LVU Herbolzheim kleiner, s. Anm. 1)
Äpfelsäure, gesamt *	DWA 2025	trotz geringer Anzahl gültiger Werte werden die Kriterien für eine gültige Z-Score-Bewertung erfüllt
L-Äpfelsäure *	DWA 2025	hohe Anzahl gültiger Werte, Kriterien für eine gültige Z-Score-Bewertung werden noch erfüllt
Milchsäure, gesamt	DWA 2025	Laborstandardabweichung bei DWA 2025 kleiner, Kriterien für eine gültige Z-Score-Bewertung werden erfüllt
L-Milchsäure	DWA 2025	hohe Anzahl gültiger Werte, keine Auffälligkeiten
Citronensäure *	LVU Herbolzheim 2025	höhere Anzahl gültiger Werte, keine signifikanten Auffälligkeiten
Sorbinsäure	LVU Herbolzheim 2025	höhere Anzahl gültiger Werte, keine signifikanten Auffälligkeiten
Acetat als Essigsäure	DWA 2025	hohe Anzahl gültiger Werte, Kriterien für eine gültige Z-Score-Bewertung werden noch erfüllt, s. Anmerkung 2)
Flüchtige Säure	DWA 2025	Kriterien für eine gültige Z-Score-Bewertung werden noch erfüllt, s. Anmerkung 3)
Methanol	LVU Herbolzheim 2025	
Ethylenglykol	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10
Diethylenglykol	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10, Kriterien für gültige Z-Scores nicht erfüllt
1,2-Propandiol		nur zwei Ergebnisse, keine Auswertung möglich bei LVU Herbolzheim
D-Äpfelsäure	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10, Kriterien für gültige Z-Scores nicht erfüllt
D-Milchsäure	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10
Shikimisäure	LVU Herbolzheim 2025	
Fumarsäure	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10
Benzoessäure	LVU Herbolzheim 2025	
Salicylsäure	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10
Asche	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10, Kriterien für gültige Z-Scores nicht erfüllt
Natrium	LVU Herbolzheim 2025	
Kalium	LVU Herbolzheim 2025	
Magnesium	LVU Herbolzheim 2025	
Calcium	LVU Herbolzheim 2025	
Eisen	LVU Herbolzheim 2025	
Kupfer	LVU Herbolzheim 2025	
Zink	LVU Herbolzheim 2025	
Chlorid	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10
Phosphat	LVU Herbolzheim 2025	
Kaliumsulfat	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10, Kriterien für gültige Z-Scores nicht erfüllt
Bor	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10
Aluminium	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10
Mangan	LVU Herbolzheim 2025	
4-Ethylguajacol	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10
4-Ethylphenol	LVU Herbolzheim 2025	Anzahl gültiger Werte < 10

Anmerkungen zu Tabelle 5:

1) Parameter Weinsäure:

Bei der DWA-LVU 2025 wurden 22 von 30 Werten „photometrisch, automatisiert“ bestimmt. Erfahrungsge-
mäß werden bei der automatisierten Bestimmung zu hohe Werte festgestellt. Bei der LVU Herbolzheim
2025 haben nur vier von 17 Laboren die automatisierte photometrische Bestimmung angewendet. Deshalb
ist der Mittelwert niedriger als bei der DWA-LVU.

2) Parameter Acetat:

Bei der DWA-LVU 2025 wurden 29 von 31 Werten „enzymatisch, automatisiert“ bestimmt. Erfahrungsge-
mäß werden bei der automatisierten Bestimmung bei fehlender oder unvollständiger Probenvorbereitung
zu hohe Werte festgestellt. Bei der LVU Herbolzheim 2025 konnte wegen einer zu geringen Anzahl an
Ergebnissen keine gültige Auswertung erzielt werden, aber auch hier liegen die „enzymatisch, automati-
siert“ bestimmten Werte deutlich höher als die anderen Werte. Deshalb erfolgt beim Bezugswert ein ent-
sprechender Hinweis.

3) Parameter Flüchtige Säure:

Für die Berechnung des Mittelwertes wurden bei der DWA-LVU 2025 nur Ergebnisse berücksichtigt, für die
ein herkömmliches Verfahren angegeben wurde, das einen SO_2 -Einfluss ausschließt. Eine Sorbinsäure-
korrektur erfolgte bei diesen Ergebnissen nicht. Bei der LVU Herbolzheim 2025 wurden bei der Mittelwert-
bildung alle Ergebnisse berücksichtigt, unabhängig vom angewendeten Verfahren. Eine Sorbinsäurekor-
rektur wurde von keinem Labor angegeben.

Tabelle 6: Festgelegte Bezugswerte für die Standardlösung zur Weinanalytik - Charge 1102023

Parameter	Einheit	Anzahl Werte	Mittelwert	Standardabweichung	Standardfehler
Relative Dichte 20 °C/20 °C		58	1,00048	0,000063	0,000008
Vorhandener Alkohol ¹⁾	g/L	21	76,91	0,414	0,090
Vergärbare Zucker	g/L	49	14,59	0,375	0,054
Glucose	g/L	40	6,45	0,163	0,026
Fructose	g/L	39	8,14	0,220	0,035
Glycerin	g/L	15	4,51	0,162	0,042
Methanol	mg/L	15	393,0	31,9	8,24
Ethylenglykol ²⁾	mg/L	4	49,74	4,14	2,07
Diethylenglykol ³⁾	mg/L	4	24,15	9,66	4,83
pH-Wert		51	2,78	0,067	0,009
Gesamtsäure ⁴⁾	g/L	58	9,22	0,165	0,022
Weinsäure	g/L	17	3,46	0,251	0,061
Äpfelsäure, gesamt ^{2), 4)}	g/L	7	1,75	0,062	0,024
L-Äpfelsäure ⁴⁾	g/L	28	0,955	0,079	0,015
D-Äpfelsäure ^{3), 4)}	g/L	6	0,754	0,098	0,040
Milchsäure, gesamt	g/L	12	1,85	0,103	0,030
L-Milchsäure	g/L	30	1,52	0,098	0,018
D-Milchsäure ²⁾	g/L	7	0,366	0,012	0,0046
Citronensäure ⁴⁾	g/L	18	0,376	0,023	0,0053
Acetat als Essigsäure ⁷⁾	g/L	31	0,473	0,053	0,010
Flüchtige Säure ⁵⁾	g/L	17	0,579	0,069	0,017
Shikimisäure	mg/L	12	39,08	1,73	0,50
Fumarsäure ^{2), 4)}	mg/L	8	231,0	9,17	3,24
Sorbinsäure	mg/L	16	132,5	5,15	1,29
Benzoessäure	mg/L	14	41,20	2,05	0,55
Salicylsäure ²⁾	mg/L	5	42,52	1,58	0,71
Asche ³⁾	g/L	6	2,09	0,317	0,13
Natrium	mg/L	12	59,00	2,33	0,67
Kalium	mg/L	13	544,2	15,8	4,38
Calcium	mg/L	14	61,12	3,49	0,93
Magnesium	mg/L	13	73,93	2,66	0,74
Bor ²⁾	mg/L	9	8,37	0,957	0,32
Aluminium ²⁾	mg/L	9	3,61	0,199	0,066
Mangan	mg/L	10	4,20	0,259	0,082
Eisen	mg/L	12	2,43	0,128	0,037
Zink	mg/L	11	3,99	0,179	0,054
Chlorid ²⁾	mg/L	8	30,99	0,970	0,34
Phosphat	mg/L	10	429,8	12,7	4,02
Kaliumsulfat ^{3), 6)}	mg/L	4	1136	66,5	33,3
4-Ethylguajacol ²⁾	µg/L	3	162,3	23,8	13,7
4-Ethylphenol ²⁾	µg/L	3	321,7	21,0	12,1
Gesamtalkohol	g/L	56	83,95	0,543	0,073
Gesamtextrakt	g/L	59	35,39	0,242	0,032

Erläuterungen zu Tabelle 6:

- ¹⁾ Bestimmt in Destillationsverfahren; mit anderen Verfahren ermittelte Werte können abweichen.
- ²⁾ Orientierender Wert wegen geringer Ergebnisanzahl
- ³⁾ Orientierender Wert, es liegt keine gültige Auswertung vor.
- ⁴⁾ Der Gehalt kann bei der Lagerung abnehmen. Er wird stetig beobachtet.
- ⁵⁾ Korrigiert um den Einfluss der Schwefligen Säure, aber nicht der Sorbinsäure, der Benzoe- und der Salicylsäure.
- ⁶⁾ Der Gehalt kann sich durch Oxidation von Schwefliger Säure geringfügig erhöhen.
- ⁷⁾ Bestimmung bei 29 Laboren „enzymatisch, automatisiert“, liefert bei fehlender oder unvollständiger Probenvorbereitung zu hohe Werte.

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/standardloesung/ bereitgestellt.