



## Ermittlung der Bezugswerte für die Charge 1081608 der Standardlösung für die Weinanalytik

Dr. R. Ristow, Speyer

Stand: 16.08.2018<sup>1</sup>

### Einleitung

Der Verband Deutsche Weinanalytiker e.V. hat im Jahr 1993 erstmals eine Standardlösung für die Weinanalytik herausgebracht. Dieser Standard hat in der Praxis der Laboratorien, die Analysen für die Qualitätsweinprüfung durchführen, und darüber hinaus auch in amtlichen Laboratorien Anwendung und Anerkennung gefunden. Daher wurden bei Bedarf, zuletzt im Jahr 2015 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 seit Herbst 2017 die Charge 1050807 (cyanblaues Etikett) ausverkauft ist, steht mit vergleichbarer Zusammensetzung nur die Charge 1061305 (grauschwarzes Etikett) als Standardlösung zur Verfügung. Da die Veränderungen der Beschaffenheit im ersten Jahr nach der Herstellung besonders ausgeprägt sind, wurde bereits im Sommer 2016 eine weitere Charge der Standardlösung mit weitgehend ähnlicher Zusammensetzung hergestellt. Diese achte Charge der Standardlösungen erhielt die Chargennummer 1081608. Ihre Bezugswerte sollten in bewährter Weise auf der Grundlage der Ergebnisse von Laborvergleichsuntersuchungen im Jahr 2017 festgelegt werden, da Laborvergleichsuntersuchungen im Umfang der für die Standardlösungen üblichen Parameter nur in zweijährigem Rhythmus durchgeführt werden.

### 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 4250 L eines Verschnittes spätlesegeeigneter Pfälzer Weine der Rebsorten Scheurebe, Ortega und Müller-Thurgau des Jahrgangs 2015 eingesetzt. Hinzu kamen 315 L Rückläufe aus früheren Standardlösungen und 340 L Traubenmostkonzentrat. Das Gesamtvolumen der weiteren Zusätze, da-

---

<sup>1</sup> Die Bezugswerte für die Parameter Shikimisäure und Fumarsäure wurden korrigiert-

runter 42 L 96 %iger Ethylalkohol betrug etwa 72 L. Im Einzelnen sind die Zusätze in der Tabelle 1 bezogen auf ein Liter Gesamtvolumen aufgeführt. Die zur Erzielung der gewünschten Gehalte benötigten Mengen der Zusätze wurden aufgrund von Voranalysen des Ausgangsweines, der bekannten Zusammensetzung der Rückläufe und des Traubenmostkonzentrates unter Berücksichtigung der Stoffgehalte der verwendeten Präparate errechnet.

**Tabelle 1: Zusätze zum Gesamtvolumen der Standardlösung**

Zugesetzter Stoff	Einheit	Zusatzmenge
Ethanol	g/L	6,55
Glycerin	g/L	3,0
Methanol	mg/L	196,6
1,2-Propandiol	mg/L	161,5
Ethylenglykol	mg/L	42,3
Diethylenglykol	mg/L	42,7
Äpfelsäure, ges. als	g/L	2,800
L-Äpfelsäure	g/L	1,900
D-Äpfelsäure	g/L	0,900
Citronensäure	g/L	1,081
Flüchtige Säure: Essigsäure	g/L	0,637
und Ameisensäure	g/L	0,107
Fumarsäure	mg/L	99,1
Sorbinsäure	mg/L	187,5
Benzoessäure	mg/L	74,8
Salizylsäure	mg/L	48,3
Natrium	mg/L	52,3
Kalium aus Kaliumsorbat	mg/L	65,4
aus Kaliumsulfat	mg/L	181,3
Calcium	mg/L	41,9
Magnesium	mg/L	17,4
Eisen	mg/L	1,21
Kupfer	mg/L	1,36
Zink	mg/L	1,16
Phosphat (PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup> )	mg/L	367,8
Chlorid	mg/L	80,6
Sulfat	mg/L	328,1
Carboxymethylcellulose	mg/L	100,0

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 stets 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.

Der Wein wurde im August 2016 in 250-ml-Bordeauxflaschen gefüllt, etikettiert, zu je 24 Flaschen pro Karton verpackt und kommt in der Regel in dieser Packungsgröße in den Versand.

## Prüfung der Homogenität

Während der Füllung des Gesamtvolumens von etwa 4.970 Liter wurde jede zwanzigste Flasche als Probe entnommen und fortlaufend nummeriert. Insgesamt wurden so 960 Proben gezogen, von denen 48 Proben für die Homogenitätsprüfung ausgelost wurden. Die Reihenfolge bei den Untersuchungen entsprach bei der ersten Messung der Reihenfolge ihrer Ziehung aus der Gesamtheit der Proben. Für die wiederholte Messung wurde eine neue Reihenfolge ausgelost. Für beide Messungen unter Wiederholbedingungen ist die Reihenfolge also zufällig. Für jeden Durchgang wurden fünf Teilproben benutzt. An einer Teilprobe wurden mittels elektronischer Densitometrie (Biegeschwinger) die Relative Dichte, mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIR) der Vorhandene Alkohol und mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Glucose, Gesamtzucker, Fructose, Glycerin, pH-Wert, Gesamtsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Flüchtige Säure und Citronensäure ermittelt. Enzymatisch wurden mit Photometerautomaten an zwei Teilproben Glucose, Fructose und L-Äpfelsäure sowie an einer weiteren Teilprobe colorimetrisch im Continuous-Flow-Verfahren Freie und Gesamte Schweflige Säure bestimmt. Mit Atomabsorptionsspektroskopie wurden an der fünften Teilprobe Eisen und Kupfer gemessen. Die Untersuchungen zur Prüfung der Homogenität der Parameter unterschiedlicher Konzentrationsbereiche wurden am 24.11. 2016 durchgeführt. Die einzelnen Messergebnisse sind in der Anlage 1 zu diesem Bericht zusammengestellt.

Die Messergebnisse wurden graphisch und in einem Korrelationstest auf eine Abhängigkeit von der Messreihenfolge und der Probennummer geprüft. Die Darstellung im Punktdiagramm ermöglichte dabei auch die Erkennung anderer Irregularitäten, wie systematischer Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Messreihen oder auffälliger Spannen der Wiederholungsmessungen derselben Probe. Diese Prüfungen zeigten einen ausreißenden Messwert unter den Ergebnissen für Relative Dichte mittels Biegeschwinger. Bei den NIR-Messergebnissen für Vorhandenen Alkohol war das erste Messergebnis auffällig. Weiterhin zeigen die NIR-Messergebnisse eine Diskontinuität infolge zu starker Rundung der eigentlichen Messergebnisse vor der Umrechnung in die Einheit g/L. Relativ häufig waren mäßige Korrelationen zur Messfolge, so bei dem Parameter Relative Dichte (densitometrisch) und den FTIR-Messergebnissen für pH-Wert, Weinsäure, Äpfelsäure, Flüchtige Säure und Citronensäure, ferner bei den Ergebnissen der enzymatischen Bestimmungen der Glucose und L-Äpfelsäure sowie bei den photometrischen Messergebnissen für Freie Schweflige Säure und den AAS-Werten für Kupfer und Eisen. Bei den Messergebnissen für L-Äpfelsäure fiel eine Häufung stärker abweichender Messergebnisse auf, bei denen jeweils das zugehörige zweite Messergebnis im unauffälligen Bereich lag. Nur bei den Messergebnissen für Kupfer trat auch eine schwache Korrelation zur Probennummer und damit Füllabfolge auf. Die Korrelationen waren nur wegen der relativ hohen Anzahl von 96 Messungen je Parameter im statistischen Test als signifikant nachweisbar.

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 Messwiederholungen an einer Probe (Wiederholstreuung  $s_r$ ) 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), S. 1414 – 1417) 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. 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 des Prüfgutes angezeigt. Soweit zugleich der Wert  $s_r/s_z$  unter 0,5 liegt, gilt dieses Ergebnis der Varianzanalyse beweiskräftig. Nur bei den enzymatischen Messergebnissen des Parameters L-Äpfelsäure wurde dieser Betrag überschritten und dieser Wert daher rot markiert. Diese Überschreitung ist nicht durch die messbedingte Korrelation sondern durch die Häufung einzelner abweichender Messwerte verursacht, die nicht als Ausreißer eliminiert werden können. Folglich wurde für diesen Parameter keine ausreichende Wiederholbarkeit erreicht. Daher tragen diese Messergebnisse nicht zur Entscheidung über die ausreichende Homogenität bei, ohne ihr jedoch zu widersprechen. Eine weitergehende Prüfung auf ausreichende Homogenität nach Fearn und Thompson war somit nicht erforderlich.

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

## 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 zu erhalten, wurde das Material im Sommer des Jahres 2017 in zwei nach den Regeln des 'International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories' gestalteten Laborvergleichsuntersuchungen eingesetzt. Dies schloss die freie Wahl der Untersuchungsmethoden und des Umfangs der Beteiligung durch die Laboratorien ein.

Eine in zwei Teilen durchgeführte Laborvergleichsuntersuchung veranstaltete die LVU Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen GbR, Ute und Ralf Lippold, Herbolzheim (nachstehend kurz: LVU Herbolzheim). Der erste Teil dieser Laborvergleichsuntersuchung wurde zwischen dem 30. Mai und dem 23. Juli 2017 durchgeführt und umfasste die jährlich von diesem Veranstalter zur Bestimmung angebotenen Parameter. Es beteiligten sich 31 Laboratorien. Im zweiten Teil der Laborvergleichsuntersuchung, die zwischen dem 30. Mai und dem 13. August 2017 durchgeführt wurde, waren die restlichen an der Standardlösung sinnvoll zu bestimmenden Parameter ausgeschrieben. An diesem Teil der Untersuchungen beteiligten sich 25 Laboratorien.

**Tabelle 2: Ergebnisse der Varianzanalyse zur Homogenitätsprüfung**

Parameter	Mittelwert	Anzahl		F	p	Standardabweichungen			Quotienten		Maximal tolerierter Wert für $s_{Pr}$
		Proben	Messungen			Wiederholg. ( $s_r$ )	Proben ( $s_{Pr}$ )	Ziel ( $s_z$ )	$s_r/s_z$	$s_{Pr}/s_z$	
Rel. Dichte densitometrisch	1,018791	48	96	1,1166	0,3523	0,000019	0,000005	0,000132	0,143	0,035	0,000047
Dichte FTIR	1,019306	48	96	1,2342	0,2352	0,000041	0,000014	0,000132	0,308	0,105	0,000051
Vorh. Alkohol NIR [g/L]	94,197	48	96	1,4723	0,0928	0,044	0,021	0,535	0,083	0,040	0,1889
Vorh. Alkohol FTIR [g/L]	91,328	48	96	1,0256	0,4651	0,144	0,016	0,535	0,270	0,031	0,2038
Gesamtzucker FTIR [g/L]	53,429	48	96	0,4312	0,9977	0,241		1,485	0,162		0,5371
Glucose FTIR [g/L]	29,002	48	96	0,5114	0,9885	0,299		0,826	0,362		0,3336
Fructose FTIR [g/L]	29,108	48	96	0,9996	0,5002	0,143		0,829	0,173		0,3009
Glycerin FTIR [g/L]	9,363	48	96	1,0230	0,4685	0,083	0,009	0,378	0,220	0,024	0,1402
pH-Wert FTIR	3,386	48	96	0,5246	0,9857	0,0100		0,0476	0,209		0,0176
Gesamtsäure FTIR [g/L]	11,776	48	96	0,8929	0,6507	0,018		0,107	0,166		0,0387
Weinsäure FTIR [g/L]	2,757	48	96	0,9044	0,6343	0,042		0,315	0,134		0,1126
Äpfelsäure FTIR [g/L]	3,476	48	96	0,9580	0,5581	0,050		0,106	0,472		0,0465
Milchsäure FTIR [g/L]	2,712	48	96	0,9721	0,5382	0,035		0,132	0,268		0,0502
Flüchtige Säure FTIR [g/L]	0,864	48	96	0,8031	0,7733	0,0197		0,050	0,395		0,0207
Citronensäure FTIR [g/L]	0,819	48	96	0,7031	0,8855	0,0032		0,048	0,067		0,0168
Glucose enzymatisch [g/L]	27,612	48	96	1,0543	0,4277	0,227	0,037	0,788	0,288	0,047	0,3035
Fructose enzymatisch [g/L]	30,363	48	96	1,0840	0,3907	0,196	0,040	0,863	0,227	0,046	0,3210
L-Äpfelsäure enzymatisch [g/L]	2,459	48	96	0,4266	0,9980	0,103		0,080	<b>1,282</b>		0,0638
Freie SO2 [mg/l]	70,658	48	96	1,1190	0,3496	2,164	0,528	5,956	0,363	0,089	2,4073
Gesamte SO2 [mg/l]	263,341	48	96	1,1794	0,2855	3,145	0,942	18,210	0,173	0,052	6,6106
Kupfer [mg/l]	1,306	48	96	1,2307	0,2382	0,097	0,033	0,201	0,482	0,164	0,0885
Eisen [mg/l]	4,400	48	96	0,6151	0,9511	0,196		0,563	0,347		0,2252

**Erläuterungen:**

p < 0,05 **rot** markiert

Quotient  $s_r/s_z$  **rot** markiert, wenn > 0,5, **blau** markiert, wenn der Wert 0,5 erreicht wird

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

Eine weitere Laborvergleichsuntersuchung wurde vom Verband Deutsche Weinanalytiker mit seinen Mitgliedern zwischen dem 15. August und dem 30. September 2017 ausgeschrieben. Die letzten Untersuchungsergebnisse trafen aufgrund von Termenschwierigkeiten in Absprache mit dem Auswerter erst am 27. Oktober 2017 ein. 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 76 Laboratorien. Zehn Teilnehmer haben z.T. nur für einzelnen Parameter oder nur für spezielle Methoden wie  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektroskopie zusätzliche Ergebnisse mitgeteilt.

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 20 Parameter zwei Untersuchungsserien durch getrennte Gruppen von Laboratorien erhalten und zunächst getrennt ausgewertet wurden. Zu weiteren 22 Parametern lagen jeweils nur Ergebnisse einer der Laborgruppen vor.

## Ergebnisse der Untersuchungen

Für die Ableitung der Bezugswerte der Standardlösung sind die in den Laborvergleichsuntersuchungen erhaltenen Mittelwerte von Interesse. Diese gibt Tabelle 3 für beide Laborvergleichsuntersuchungen und jeden zur Bestimmung eines Bezugswertes vorgesehenen Parameter wieder. Sie wurden unter Ausschluss von Ergebnissen erhalten, die offensichtlich in fehlerhafter Maßeinheit angegeben waren oder um mehr als 50 % bzw. um mehr als den fünffachen Betrag der jeweiligen Zielstandardabweichung ( $|Z| > 5$ ) vom Median abwichen. In Einzelfällen wurden bereits Ergebnisse mit einem absoluten Wert des Z-Score über 4,5 ausgeschlossen.

Die Zusammenstellung zeigt, dass die von den beiden Gruppen der Laboratorien erhaltenen Mittelwerte und Standardabweichungen in der Regel soweit übereinstimmen, dass sie eine geeignete Basis für die Ermittlung zuverlässiger Bezugswerte bilden.

## Ableitung der Bezugswerte

### Generelle Verfahrensweise

Für die Ermittlung der bestmöglichen Bezugswerte liefern, da die Analyse des Ausgangsweines nicht durch eine Laborvergleichsuntersuchung abgesichert werden konnte, die bei der Herstellung des Standards zugegebenen Stoffmengen nur dann einen Anhalt, wenn davon auszugehen ist, dass der betreffende Stoff im Ausgangswein nicht in nachweisbarer oder gegenüber dem Zusatz vernachlässigbarer Konzentration vorhanden war. Für den weit überwiegenden Teil der Parameter sind mithin nur die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen ausschlaggebend.

**Tabelle 3: Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen**

Lfd. Nr.	Parameter	Einheit	LVU Herbolzheim		Dt. Weinanalytiker	
			Mittelwert	Stdabw.	Mittelwert	Stdabw.
1	Relative Dichte 20°C/20°C		1,01875	0,000177	1,01875	0,000104
2	Vorhandener Alkohol	g/L	93,92	0,963	93,38	0,753
3	Vergärbare Zucker	g/L	57,03	1,198	57,30	0,864
4	Glucose	g/L	27,23	0,906	27,37	0,553
5	Fructose	g/L	29,84	0,537	30,05	0,607
6	Glycerin	g/L	8,74	0,451	8,74	0,151
7	Methanol	mg/L	260,9	45,2	-	-
8	1,2-Propandiol	mg/L	205,5	12,89	-	-
9	Ethylenglykol	mg/L	48,23	4,80	-	-
10	Diethylenglykol	mg/L	45,58	7,56	-	-
11	3-Methoxypropandiol	mg/L	0,201	0,041	-	-
12	pH-Wert		-	-	3,201	0,062
13	Gesamtsäure	g/L	11,54	0,176	11,30	0,197
14	Weinsäure	g/L	2,24	0,143	2,21	0,124
15	Äpfelsäure, gesamt	g/L	3,29	0,170	3,34	0,149
16	L-Äpfelsäure	g/L	2,34	0,121	2,34	0,109
17	D-Äpfelsäure	g/L	0,890	0,048	-	-
18	Milchsäure, gesamt	g/L	3,14	0,186	2,92	0,231
19	L-Milchsäure	g/L	2,01	0,111	1,95	0,163
20	D-Milchsäure	g/L	1,07	0,076	-	-
21	Citronensäure	g/L	1,178	0,030	1,113	0,027
22	Acetat (als Essigsäure)	g/L	0,851	0,019	1,016	0,076
23	Flüchtige Säure	g/L	1,159	0,104	1,160	0,103
24	Shikimisäure	mg/L	22,0	2,64	-	-
25	Fumarsäure	mg/L	37,4	6,45	-	-
26	Freie Schweflige Säure	mg/L	70,7	4,59	56,15	5,87
27	Gesamte Schweflige Säure	mg/L	264,3	9,50	244,9	8,50
28	Sorbinsäure	mg/L	186,6	6,07	191,5	8,04
29	Benzoessäure	mg/L	78,7	3,47	-	-
30	Salicylsäure	mg/L	54,2	5,62	-	-
32	Asche	g/L	3,27	0,072	-	-
33	Natrium	mg/L	89,2	3,85	-	-
34	Kalium	mg/L	1092	36,7	-	-
35	Calcium	mg/L	165	7,17	-	-
36	Magnesium	mg/L	113	3,13	-	-
37	Eisen	mg/L	4,68	0,302	-	-
38	Kupfer	mg/L	1,21	0,180	-	-
39	Zink	mg/L	3,16	0,237	-	-
40	Phosphat als PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	802	27,7	-	-
41	Chlorid	mg/L	111	2,56	-	-
42	Sulfat als Kaliumsulfat	mg/L	919	32,9	-	-
43	Gesamtalkohol	g/L	120,67	1,058	120,72	1,197
44	Gesamtextrakt	g/L	89,18	0,705	89,20	0,432

Sowohl die zusammengefassten Untersuchungsergebnisse beider Laborvergleichsuntersuchungen als auch die Untersuchungsergebnisse der Parameter, für die nur Werte aus einer Laborgruppe vorlagen, wurden anhand der Angaben zur Untersuchungsmethodik graphisch dargestellt und varianzanalytisch geprüft, ob deutliche Abhängigkeiten der Ergebnisse von den eingesetzten Analysenmethoden erkennbar sind. Weiterhin wurde durch einen t-Test auf systematische Unter-



schiede der Mittelwerte beider Laborgruppen geprüft, soweit Ergebnisdaten aus beiden Laborgruppen in ausreichender Anzahl vorlagen. Bei der Bewertung signifikanter Unterschiede war der Einfluss unterschiedlicher Methoden und der Häufigkeit ihres Einsatzes in den Laborgruppen zu berücksichtigen.

Das primäre Ziel jeder Laborvergleichsuntersuchung ist die Darstellung und Überprüfung der Leistungsfähigkeit der beteiligten Laboratorien. Es muss damit gerechnet werden, dass einzelne Laboratorien aus unterschiedlichsten Gründen systematisch abweichende Ergebnisse erhalten. Solche Ergebnisse sollen keinen Einfluss auf die festzustellenden Bezugswerte bekommen, da bei stark abweichenden Ergebnissen davon auszugehen ist, dass entweder die angewandte Untersuchungsmethode ungeeignet oder ein systematischer Fehler gegeben ist. Zur Feststellung der Bezugswerte wurden, sofern Laborergebnisse beider Gruppen vorlagen, die deskriptiv-statistischen Daten, insbesondere Mittelwerte, Standardabweichungen der Laborergebnisse und Z-Score für die zusammengefassten Daten neu berechnet. Dies geschah auch für 15 weitere Parameter, zu denen aus der Gruppe der Deutschen Weinanalytiker einzelne Werte zu Parametern beigetragen wurden, die Gegenstände der Laborvergleichsuntersuchung "Erweiterte Parameter" waren. Bei den Neuberechnungen wurden mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) erhaltene Laborergebnisse nie berücksichtigt. Ebenso blieben mit  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektroskopie ( $^1\text{H-NMR}$ ) erhaltene Ergebnisse in der Regel unberücksichtigt. Zur Neuberechnung wurden offensichtlich in fehlerhaften Maßeinheiten mitgeteilte Laborergebnisse sowie von den Laboratorien mitgeteilte Übertragungsfehler korrigiert. Zur Bewertung der Laborergebnisse wurde wie in den Laborvergleichsuntersuchungen bevorzugt eine auf experimentellen Daten beruhende Zielstandardabweichung ( $s_E$ ) und ein damit berechneter "Grenz-Score" im absoluten Betrag von 4, kurz  $Z_{E\_Max} = |4|$  oder  $Z_E < |4|$ , als Ausschlusskriterium verwendet. Von dieser Regel wurde bei dem Parameter Flüchtige Säure abgewichen und das Ausschlusskriterium ( $Z_{H\_Max} = |4|$  oder  $Z_H < |4|$ ) auf der Basis der nach Horwitz berechneten Vergleichsstandardabweichung ( $s_H$ ) ermittelt, weil Ringuntersuchungen der Deutschen Weinanalytiker gezeigt haben, dass die nach Horwitz berechnete Standardabweichung bei Gehalten über 0,5 g/L eine zutreffendere Bewertung der Ergebnisse ermöglicht. Die nach Horwitz berechnete Standardabweichung wurde ferner alternativ für den Parameter Citronensäure geprüft sowie in den Fällen verwendet, in denen keine aus anerkannten Ringversuchen stammende experimentelle Vergleichsstandardabweichung zur Verfügung steht. Durch die Zusammenfassung der Ergebnisse aus beiden Laborgruppen und insbesondere die mit  $Z_{Max} = |4|$  enger gefasste Ausschlussgrenze, können Unterschiede zwischen den Angaben in den Auswertebereichen und in diesem Bericht entstehen. Soweit für einen Parameter nur Laborergebnisse aus einer Gruppe mit der Ausschlussgrenze  $Z = |5|$  vorlagen, wurden die Daten darauf geprüft, ob durch Laborergebnisse mit einem Absolutbetrag des Z-Score zwischen 4 und 5 Lage und Zuverlässigkeit des Mittelwertes beeinträchtigt sein können.

Nach der Erfahrung wird mit den gewählten Ausschlussgrenzen eine zu stark idealisierende Aufbereitung der Ergebnisse vermieden. Zugleich ergeben sich Standardabweichungen zwischen den Laborergebnissen, die in der Regel mit den für die Referenzmethoden vorgegebenen Vergleichsstandardabweichungen hinreichend übereinstimmen. Weiterhin wurde die für die Auswertung von methodenprüfenden Ringversuchen bewährte Regel, dass nicht mehr als 2 von 9, d.h. nicht mehr als 22,2 %, der Laborergebnisse ausgeschlossen werden sollten, stets eingehalten.

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 Destillationsverfahren OIV-MA-AS312-01A, eine Typ I-Methode, definiert ist und ein signifikanter Unterschied zu anders, z.B. mittels Refraktion oder Nahinfrarotmessung (NIR) erhaltenen Werten bestehen kann. Zur Ermittlung des Gehaltes an Vergärbarem Zucker wurden nur die Ergebnisse spezifischer Bestimmungsverfahren wie HPLC und enzymatischer 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. Bei dem Parameter Freie Schweflige Säure wurden die Ergebnisse getrennt nach einerseits Destillations- und photometrischen Verfahren sowie andererseits jodometrischer Bestimmungen unter Reduktionabzug in die Neuberechnung einbezogen, da nach der Erfahrung ein systematischer Unterschied zwischen den Ergebnissen beider Methodengruppen besteht und ein geringer Restgehalt an Ascorbinsäure im Untersuchungsgut in Betracht zu ziehen ist. Bei dem Parameter Gesamte Schweflige Säure wurden nur die Ergebnisse aus Destillationsverfahren berücksichtigt.

Der endgültige Bezugswert wurde in der Regel auch bei möglichen Einflüssen der Untersuchungsmethoden mit allen gültigen ( $Z < |4|$  resp.  $Z < |5|$ ) Ergebnissen ermittelt. Der so erhaltene Gesamtmittelwert ist in Regel ausreichend sicher, d.h. der Quotient aus dem Standardfehler dieses Wertes und der Zielstandardabweichung ( $u_M/s_{Ziel}$ ) beträgt auf eine Stelle gerundet nicht über 0,3. Unter dieser Voraussetzung kann die Unsicherheit des Bezugswertes bei der Prüfung auf eine signifikante Abweichung eines Laborergebnisses von diesem Wert vernachlässigt werden, wenn zugleich eine Entscheidung über die tatsächliche Richtigkeit methodenbedingt unterschiedlicher Ergebnisse unter den gegebenen Voraussetzungen nicht sinnvoll getroffen werden kann. Bei diesen Gegebenheiten wird durch Einbeziehen aller gültigen Ergebnisse nach allen Methoden ein Bezugswert erhalten, der die eventuellen Einflüsse unterschiedlicher Verfahrensweisen bestmöglich berücksichtigt. Überschreitet der Wert des Quotienten  $u_M/s_{Ziel}$  den Wert 0,5, so wird der Bezugswert dieses Parameters in der Zusammenstellung als Orientierungswert gekennzeichnet.

### Prüfung auf Unterschiede zwischen den Laborgruppen

Die Zusammenstellung der Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen in Tabelle 3 zeigte bereits eine in der Regel gute Übereinstimmung zwischen den Mittelwerten der Ergebnisse beider Laborgruppen. Um diese Beobachtung zu objektivieren wurde durch einen t-Test auf die Vergleichbarkeit der Mittelwerte geprüft. Hierbei wird von der Hypothese ausgegangen, dass alle Laborergebnisse aus einer Grundgesamtheit stammen. In der Regel konnte diese Prüfung mit den Laborergebnissen erfolgen, deren Z-Score bei der gemeinsamen Auswertung den absoluten Betrag 4 nicht überschritt. Dadurch können sich die dem t-Test unterzogenen Mittelwerte und Standardabweichungen von den Werten unterscheiden, die bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen erhalten wurden. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 4 aufgenommen. Signifikante Ergebnisse sind rot gedruckt.

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

**Tabelle 4: t-Tests nach Laborgruppen**

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

Parameter	Mittelwert DWA	Mittelwert LVU	Differenz	t-Wert	FG	p	t getr. Varianz	FG	p 2-seit.	Gült. N DWA	Gült. N LVU	Stdabw. DWA	Stdabw. LVU	F-Quot. Varianzen	p Varianzen
Relative Dichte $Z_E <  4 $	1,018752	1,018752	0,000000	0,0048	95	0,9961	0,0039	33,18	0,9969	70	27	0,000104	0,000177	2,8889	<b>0,0005</b>
Vorhandener Alkohol $Z_E <  4 $	<b>93,29</b>	<b>93,90</b>	<b>-0,60</b>	<b>-2,6946</b>	<b>57</b>	<b>0,0092</b>	<b>-2,5172</b>	<b>36,90</b>	<b>0,0163</b>	36	23	0,727	0,994	1,8695	0,0956
Vergärbare Zucker $Z_E <  4 $	57,29	57,03	0,27	1,0089	67	0,3167	0,8559	21,71	0,4014	52	17	0,864	1,198	1,9230	0,0794
Glucose $Z_E <  4 $	27,36	27,15	0,22	1,5371	72	0,1287	1,4784	43,66	0,1465	49	25	0,553	0,623	1,2680	0,4750
Fructose $Z_E <  4 $	30,05	29,89	0,16	1,1212	70	0,2660	1,2026	55,59	0,2342	48	24	0,607	0,492	1,5232	0,2763
Glycerin $Z_H <  4 $	8,78	8,66	0,12	1,6275	49	0,1100	1,5445	33,74	0,1318	31	20	0,232	0,296	1,6225	0,2294
Gesamtsäure $Z_E <  4 $	<b>11,33</b>	<b>11,49</b>	<b>-0,17</b>	<b>-4,0404</b>	<b>82</b>	<b>0,0001</b>	<b>-3,8767</b>	<b>34,37</b>	<b>0,0005</b>	62	22	0,165	0,179	1,1875	0,5878
Weinsäure $Z_H <  4 $	2,21	2,24	-0,03	-0,8519	51	0,3982	-0,8061	29,72	0,4266	35	18	0,124	0,147	1,4065	0,3875
Gesamte Äpfelsäure $Z_E <  4 $	3,30	3,33	-0,03	-0,4290	24	0,6717	-0,4177	17,60	0,6812	16	10	0,155	0,174	1,2509	0,6739
L-Äpfelsäure $Z_E <  4 $	2,34	2,32	0,02	0,6695	45	0,5066	0,7057	38,76	0,4846	30	17	0,109	0,090	1,4580	0,4315
Gesamtmilchsäure $Z_H <  4 $	<b>2,92</b>	<b>3,13</b>	<b>-0,21</b>	<b>-3,1573</b>	<b>37</b>	<b>0,0032</b>	<b>-3,0698</b>	<b>30,26</b>	<b>0,0045</b>	17	22	0,231	0,186	1,5422	0,3486
L-Milchsäure $Z_E <  4 $	1,96	2,00	-0,04	-1,0244	43	0,3114	-1,0520	43,00	0,2987	25	20	0,141	0,111	1,6103	0,2924
Citronensäure <sup>1)</sup> $Z_E <  4 $	<b>1130,9</b>	<b>1175,3</b>	<b>-44,4</b>	<b>-3,3327</b>	<b>26</b>	<b>0,0026</b>	<b>-2,9811</b>	<b>13,68</b>	<b>0,0101</b>	10	18	42,09	28,45	2,1886	0,1570
Citronensäure <sup>2)</sup> $Z_E <  4 $	<b>1144,5</b>	<b>1182,1</b>	<b>-37,6</b>	<b>-2,1555</b>	<b>19</b>	<b>0,0442</b>	<b>-1,7641</b>	<b>6,64</b>	<b>0,1233</b>	6	15	48,52	30,48	2,5333	0,1563
Acetat $Z_H <  4 $ ohne <sup>1</sup> H-NMR	<b>1,023</b>	<b>0,948</b>	<b>0,075</b>	<b>2,4534</b>	<b>40</b>	<b>0,0186</b>	1,7288	9,23	0,1171	33	9	0,066	0,125	3,6480	<b>0,0080</b>
- mit <sup>1</sup> H-NMR	0,996	0,948	0,048	1,3879	48	0,1716	1,0842	9,68	0,3045	41	9	0,085	0,125	2,1676	0,1025
Flüchtige Säure $Z_H <  4 $	1,16	1,16	0,00	0,0330	40	0,9738	0,0329	22,94	0,9741	29	13	0,103	0,104	1,0220	0,9127
Sorbinsäure $Z_E <  4 $ o. <sup>1</sup> H-NMR	<b>192,1</b>	<b>186,1</b>	<b>6,04</b>	<b>2,2304</b>	<b>25</b>	<b>0,0349</b>	<b>2,2051</b>	<b>22,00</b>	<b>0,0382</b>	13	14	8,05	5,94	1,8400	0,2893
- mit <sup>1</sup> H-NMR	190,0	186,6	3,38	1,2255	31	0,2296	1,2707	29,69	0,2137	18	15	9,13	6,07	2,2576	0,1301
Fr. Schwefl. Säure <sup>3)</sup> $Z_E <  4 $	<b>56,91</b>	<b>64,77</b>	<b>-7,86</b>	<b>-2,1221</b>	<b>22</b>	<b>0,0453</b>	-1,7878	10,11	0,1038	15	9	5,77	12,41	4,6294	<b>0,0124</b>
Fr. Schwefl. Säure <sup>4)</sup> $Z_E <  4 $	<b>53,38</b>	<b>58,35</b>	<b>-4,97</b>	<b>-2,5462</b>	<b>51</b>	<b>0,0140</b>	-2,0190	11,06	0,0684	43	10	5,08	7,38	2,1128	0,0998
Ges. Schwefl. Säure $Z_E <  4 $	<b>245,2</b>	<b>261,7</b>	<b>-16,54</b>	<b>-7,0971</b>	<b>56</b>	<b>0,0000</b>	<b>-7,4404</b>	<b>33,34</b>	<b>0,0000</b>	41	17	8,32	7,43	1,2527	0,6424
Gesamtalkohol $Z_E <  4 $	120,62	120,66	-0,04	-0,1775	88	0,8595	-0,1747	34,72	0,8623	68	22	1,025	1,057	1,0630	0,8147
Gesamtextrakt $Z_E <  4 $	89,20	89,15	0,05	0,3854	93	0,7008	0,3125	32,40	0,7567	69	26	0,432	0,702	2,6403	<b>0,0017</b>

**Erläuterungen:**

- 1) Citronensäure, chromatographische und enzymatische Verfahren
- 2) Citronensäure, nur enzymatische Verfahren
- 3) Freie Schweflige Säure, Destillations- und photometrische Verfahren
- 4) Freie Schweflige Säure, jodometrisch exclusive Reduktone

Signifikante Testergebnisse sind rot gekennzeichnet ( $p < 0,05$ );

Zielstandardabweichung:  $s_E$  experimentell,  $s_H$  nach Horwitz, Ausschlusskriterium  $Z_E$  bzw.  $Z_H$ ;

Konzentrationsangaben in g/L mit Ausnahme der Gehalte an Citronensäure, Sorbinsäure und Schwefliger Säure, die in mg/L angegeben sind.

Signifikante Unterschiede zwischen den Streuungen innerhalb beider Gruppen traten bei den vier Parametern Relative Dichte, Acetat (ohne  $^1\text{H-NMR}$ ), Freie Schweflige Säure (Destillations- und photometrische Verfahren) und Gesamtextrakt auf. In allen Fällen weist die Ergebnisgruppe der Deutschen Weinanalytiker die kleinere Standardabweichung auf. Die Unterschiede spiegeln die Streuungen der überwiegend eingesetzten Bestimmungsverfahren oder systematische Unterschiede zwischen den Ergebnissen der eingesetzten Methoden wider. So ist die größere Streuung bei dem Parameter Relative Dichte auf einen höheren Anteil stärker streuender pyknometrischer Bestimmungen zurückzuführen. Dies wirkt sich auch auf den Parameter Gesamtextrakt aus. Die Ergebnisse densitometrischer Bestimmungen weisen dahingegen in beiden Gruppen nahezu identische Mittelwerte und Standardabweichungen auf. Bei dem Parameter Acetat sind systematische Unterschiede zwischen den verschiedenen enzymatischen Bestimmungsverfahren, die in der Gruppe der Herbolzheimer Laboratorien mit jeweils gleicher Häufigkeit eingesetzt wurden, Ursache der größeren Streuung der Ergebnisse dieser Gruppe. Schließlich ist bei der Bestimmung der Freien Schwefligen Säure bei allen Destillationsverfahren eine etwa doppelt so große Streuung der Laborergebnisse bei der Gruppe der Herbolzheimer Laboratorien gegenüber den Laboratorien der Deutschen Weinanalytiker zu beobachten.

Bei den Parametern Relative Dichte und Gesamtextrakt ist das Ergebnis des t-Testes mit getrennten Varianzen für die Entscheidung über die Vergleichbarkeit der Gruppenmittelwerte entscheidend und belegt die Vergleichbarkeit der Gruppenmittelwerte. Da bei diesen Parametern – abgesehen von auffälligen Methodeneinzelergebnissen für die Relative Dichte – auch keine systematischen Unterschiede zwischen den eingesetzten Methoden beobachtet wurden, können diese Ergebnisse zusammengefasst werden und ergeben einen hinreichend zuverlässigen Bezugswert. Die Befunde für die Parameter Acetat und Freie Schweflige Säure (bestimmt durch Destillations- und photometrische Verfahren) werden im nachfolgenden Abschnitt unter Berücksichtigung weiterer Gesichtspunkte diskutiert.

### Ableitung der Bezugswerte für bestimmte Parameter und Parametergruppen

Bei 13 Parametern wurden in der Varianzanalyse bei Berücksichtigung aller hier einbezogenen Methoden signifikante Unterschiede zwischen den Methoden erhalten. Da die Voraussetzungen für ein gültiges Ergebnis der Varianzanalyse (etwa gleiche Zellenbesetzungen, vergleichbare Streuungen innerhalb der Zellen) in der Regel nicht erfüllt sind, bedurfte es in diesen Fällen einer näheren Prüfung. Hierbei zeigte sich wiederholt, dass für auffällige Methoden nur einzelne oder sehr wenige Ergebnisse vorlagen. In diesen Fällen kann nicht unterschieden werden, ob der Befund eher auf abweichenden Laborergebnissen als auf der Methode beruht. Bei 4 Parametern (Vergärbare Zucker, Glucose, Fructose und Glycerin zeigte sich in ergänzenden Prüfungen der Differenzen zwischen den einzelnen Methoden im Least-Significant-Difference-Test (LSD-Test) bzw. in Tukey's-Honest-Significant-Difference-Test (Tukey's HSD-Test)<sup>2</sup>, dass nur die  $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse signifikant von den Ergebnissen einer oder mehrerer anderer Methoden abwichen. Da die  $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse für die Ermittlung des Bezugswertes nicht berücksichtigt werden, bedarf es bezüglich dieser Parameter keiner weiteren Erwägungen. Zu den Schlussfolgerungen für weitere Parameter sind unten zusätzliche Überlegungen dargestellt.

---

<sup>2</sup> In Tukey's Honest-Significant-Difference-Test wird gegenüber dem Least-Significance-Test zusätzlich die unterschiedliche Zellbesetzung berücksichtigt und somit strenger geprüft.

Die Möglichkeit einer Beeinträchtigung des festzustellenden Bezugswertes durch Laborergebnisse mit einem Absolutbetrag der Z-Score zwischen 4 und 5 bestand bei dem Parameter **Methanol**. Deshalb wurde eine Neuberechnung von Mittelwert und Standardabweichung der Laborergebnisse mit der engeren Ausschlussgrenze durchgeführt, sodass sich für diesen Parameter der festgestellte Wert und die Standardabweichung von dem bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung erhaltenen Mittelwert und Standardabweichung unterscheiden.

Im Folgenden wird insbesondere auf jene Parameter eingegangen, bei denen auffällige Testergebnisse vorlagen und daher über die generelle Verfahrensweise hinaus weitergehende Überlegungen von Bedeutung waren.

### *Vorhandener Alkohol*

Wie Tabelle 4 ausweist, ergibt der Vergleich der Ergebnisse beider Laborgruppen aus Destillationsverfahren bei (noch) vergleichbaren Streuungen innerhalb beider Gruppen eine signifikante Differenz ( $p < 0,01$ ) von 0,60 g/L. Eine Ursache könnte darin gesehen werden, dass in der Gruppe der Deutschen Weinanalytiker Destillationsverfahren mit oder ohne Neutralisation vor der Destillation mit gleicher Häufigkeit durchgeführt wurden. Bei dem vorliegenden erhöhten Gehalt an Flüchtigter Säure kann diese bei fehlender Neutralisation in das alkoholische Destillat mit der Folge einer höheren Dichte und eines (scheinbar) geringeren Alkoholgehaltes übergehen. Im LSD-Test der Mittelwerte für die Ergebnisse beider Gruppen aus Destillationsverfahren wird der signifikante Unterschied aber sowohl für die mit als auch für die ohne Neutralisation vor der Destillation erhaltenen Ergebnisse bestätigt, während in Tukey's HSD-Test kein gesicherter Unterschied zwischen den Laborgruppen nachweisbar ist. Eine Ursache für die Differenz ist damit nicht sicher festzustellen. Der festgestellte Wert wird daher aus den Laborergebnissen beider Laborgruppen mit Destillationsverfahren und einem Z-Score  $< |4|$  ermittelt.

### *Gesamtsäure*

Bei dem Parameter Gesamtsäure ergibt der Vergleich der Ergebnisse beider Laborgruppen im t-Test eine hoch signifikante Differenz ( $p < 0,001$ ). Damit liegt wiederum eine Situation vor, wie sie auch bei der Feststellung der Bezugswerte für vorangegangene Chargen der Standardlösungen beobachtet wurde. Der Betrag der Differenz ist mit 0,17 g/L vergleichbar mit der Differenz von 0,16 g/L, die bei der ebenfalls nach der Herstellung vor den Untersuchungen ein Jahr gelagerten Charge 1050807 beobachtet wurde, aber höher als bei der vorangegangenen Charge 1071505 aus abgelagerten Weinen mit 0,07 g/L und geringer als mit 0,35 g/L bei der Charge 1061305, die beide im Jahr der Herstellung untersucht wurden. Die Homogenitätsprüfung der Standardlösung ergab keine Hinweise auf eine Inhomogenität oder Korrelation der Messergebnisse zum Abfüllvorgang. Darüber hinaus erhielten die Teilnehmer beider Gruppen jeweils Proben, die über den gesamten Abfüllvorgang verteilt waren. Die in beiden Gruppen überwiegend eingesetzten Bestimmungsverfahren sind bis auf das eingesetzte Probevolumen praktisch identisch und deren Mittelwerte unterscheiden sich ebenso signifikant zwischen den Laborgruppen. Der Gehalt an Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) liegt bei etwa 0,28 g/L. Eine unterschiedliche Verfahrensweise bei deren Entfernung während der Probenvorbereitung ist als Ursache der Differenz wenig wahrscheinlich. Wenig wahrscheinlich ist auch, dass ein Jahr nach dem Eingriff in das Säurespektrum des Prüfgutes bei der Herstellung Gleichgewichtsprozesse noch nicht abgeschlossen waren. Zwar ist aus der regelmäßigen Qualitätskontrolle der Standardlösungen und weiteren Untersuchungen bekannt, dass im Zeitablauf – auch noch nach mehrjähriger Lagerung – regelmäßig eine geringe Abnahme des Gehaltes an Ge-

samsäure eintritt, doch erscheint es nicht als wahrscheinlich, dass die beobachtete Abnahme in der Zeitspanne zwischen den Untersuchungen der Laborgruppe der LVU Herbolzheim im Juni und Juli 2017 und den Untersuchungen der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker im September und Oktober 2017 eingetreten ist. Eher dürfte die Ursache in einer unterschiedlichen Durchführung nominell identischer Untersuchungsmethoden zu suchen sein. Bei dieser Situation erscheint es vertretbar, den Bezugswert auf der Basis der Ergebnisse beider Laborgruppen nach der generellen Verfahrensweise festzustellen, zumal auch bei diesem Prüfgut eine regelmäßige Überprüfung dieses Bezugswertes ab dem Zeitpunkt des Inverkehrbringens durchzuführen sein wird.

### *Gesamte Milchsäure*

Bei dem Parameter Gesamte Milchsäure führt die Varianzanalyse bei Einschluss aller Methoden zu einem signifikanten Ergebnis. Im anschließenden LSD-Test ergeben sich vor allem signifikante Unterschiede des Mittelwertes der  $^1\text{H-NMR}$ -Werte zu mehreren der anderen Methoden, während sich in Tukey's HSD-Test nur Unterschiede zu den manuellen enzymatischen Ergebnissen bestätigen, die aus der Gruppe der Herbolzheimer Laboratorien stammen. Nach Ausschluss der Ergebnisse mittels  $^1\text{H-NMR}$ , die für die Ermittlung der Bezugswerte nicht berücksichtigt werden, zeigt die Varianzanalyse kein signifikantes Ergebnis. Dennoch ergibt sich nach Tabelle 4 ein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten aus beiden Laborgruppen. Eine nähere Betrachtung zeigt, dass die HPLC-Ergebnisse einen niedrigeren Mittelwert als die manuell enzymatisch ermittelten Ergebnisse aufweisen. Die HPLC-Ergebnisse stammen vorwiegend aus der Gruppe der Deutschen Weinanalytiker. Ein t-Test der HPLC-Ergebnisse aus der Gruppe der Deutschen Weinanalytiker gegen die Ergebnisse manueller enzymatischer Ergebnisse aus der Gruppe der Herbolzheimer Laboratorien zeigt ein hoch signifikantes Ergebnis. Daraus ist zu schließen, dass der Unterschied zwischen den Laborgruppen durch den Unterschied zwischen den Methoden bedingt ist. In diesem Falle ist das Ergebnis der Varianzanalyse bei vergleichbaren Streuungen innerhalb der Methoden aussagekräftiger als das Ergebnis des isolierten t-Testes zweier Methodengruppen. Der Bezugswert für diesen Parameter wird somit unter Anwendung der Ausschlussgrenze  $Z_{\text{H Max}} = |4|$  aus allen verbleibenden Laborergebnissen abgeleitet.

### *Citronensäure*

Für den Parameter Citronensäure weist bereits die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen in Tabelle 3 für die Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker einen um rund 65 mg/L geringeren Mittelwert als für die Herbolzheimer Laborgruppe aus. Auch bei der gemeinsamen Auswertung der Ergebnisse unter Einbeziehen aller Ergebnisse chromatographischer und enzymatischer Methoden zeigt sich in Tabelle 4 eine signifikante Differenz. Zwar ist erfahrungsgemäß der Wert für Citronensäure im Wein nicht stabil, doch ist die Differenz größer als die nach der Erfahrung in der Zeitspanne zwischen den beiden Laborvergleichsuntersuchungen zu erwartende Abnahme. Eine nähere Prüfung der vorliegenden Daten zeigt, dass mehrere stark abweichende Laborergebnisse vorliegen, wobei vor allem auffällig hohe Werte mittels HPLC erhalten wurden. Die Standardabweichung der mittels HPLC erhaltenen Laborergebnisse ist um das 2,5-fache und damit deutlich größer als der höchstens zu tolerierende Erwartungswert nach Horwitz. Bei der gemeinsamen Auswertung der Ergebnisse beider Gruppen und der enzymatischen und der chromatographischen Verfahren wurde fast die Hälfte der mit HPLC erhaltenen Werte wegen eines Z-Score  $> |4|$  ausgeschlossen. Lange Retentionszeiten und geringe Signalintensität beeinträchtigen die Präzision der HPLC-Ergebnisse. Die Standardabweichung der vor allem in der Herbolzheimer Laborgruppe durchgeführten manuellen enzymatischen Bestimmungen war mit

der experimentellen Vergleichsstandardabweichung noch vergleichbar, während die vorwiegend in automatisierten Verfahren erhaltenen Ergebnisse der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker eine dem Wert nach Horwitz entsprechende Streuung aufwiesen. Die Varianzanalyse zeigte zwischen den enzymatischen Bestimmungsmethoden keine signifikanten Unterschiede. Es erscheint daher sachgerecht, die Ermittlung des Bezugswertes ausschließlich auf die Ergebnisse enzymatischer Bestimmungsmethoden zu stützen. Der Unterschied zwischen den Mittelwerten beider Laborgruppen ist für diese Daten wie die zweite Auswertungsvariante für diesen Parameter in Tabelle 4 ausweist nur schwach signifikant. Da aus der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker zu wenige Laborergebnisse für die Ermittlung eines zumindest auf der Basis der Standardabweichung der Laborergebnisse ausreichend zuverlässigen Bezugswertes vorliegen, erscheint es sinnvoll, den möglichen Einfluss einer Abnahme des wahren Gehaltes in der Zeitspanne zwischen den Laborvergleichsuntersuchungen zu vernachlässigen. Die Feststellung des Bezugswertes wurde daher auf der Basis der experimentellen Zielstandardabweichung mit  $Z_{E\text{Max}} = 4$  als Ausschlussgrenze unter Zusammenfassung der enzymatischen Bestimmungsergebnisse beider Laborvergleichsuntersuchungen durchgeführt. Der Bezugswert für Citronensäure unterliegt ab dem Zeitpunkt des Inverkehrbringens der Standardlösung einer regelmäßigen Überprüfung.

### *Acetat (als Essigsäure)*

Nach dem ersten Augenschein ergibt die gemeinsame Auswertung der Daten aus den beiden Laborvergleichsuntersuchungen ein unauffälliges Ergebnis. Unter Nichtberücksichtigung der Ergebnisse mit  $^1\text{H-NMR}$ , Ionenchromatographie (IC) und dem RidaCube-Set wird bei Anwendung der Zielstandardabweichung nach Horwitz mit der Ausschlussgrenze  $Z_{H\text{Max}} = |4|$  nur eins von 43 Laborergebnissen ausgeschlossen und ein unauffälliger Quotient  $s_L/s_{\text{Ziel}}$  von 1,49 sowie mit einem Quotienten  $u_M/s_{\text{Ziel}}$  von 0,29 rechnerisch eine ausreichende Zuverlässigkeit des Mittelwertes erreicht.

Einen anderen Eindruck vermittelt die Abbildung 1. Sie zeigt die nach Methoden differenzierende Darstellung der Abweichungen aller Laborergebnisse vom Median der rechnerischen Auswertung.

Die Ergebnisse der Teilnehmer an der LVU der Weinanalytiker haben Auswertenummern von 1 bis 76. Zusätzliche Ergebnisse aus dieser Gruppe, insbesondere die  $^1\text{H-NMR}$ -Werte, sind anschließend dargestellt. Die Auswertenummern der Teilnehmer an der LVU Standardparameter wurden um 100 erhöht. Wie bei jeder Laborvergleichsuntersuchung treten einzelne, von den übrigen stärker abweichende Ergebnisse, z.B. die Auswertenummern 47 und 128 auf, die sich auf die eingesetzten Methoden verteilen.

Die 29 automatisiert enzymatisch erhaltenen Werte prägen durch ihren Anteil von etwa 69 % der 42 bei rechnerischen Auswertung berücksichtigten Ergebnisse den Median. Deren Abweichungen streuen annähernd gleichmäßig um diesen Wert, während die HPLC-Ergebnisse in der Mehrheit und die manuell enzymatischen sowie die  $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse alle unterhalb des Median liegen.

Die Abbildung 2 zeigt zur anschaulichen Information die Verteilung aller Laborergebnisse unter Differenzierung nach Bestimmungsmethoden.

In Abhängigkeit von den Bestimmungsmethoden sind unterschiedliche Ergebnisschwerpunkte und Streubreiten der Ergebnisse zu erkennen. Deutlich werden sowohl die große Streuung der Ergebnisse mit HPLC als auch die geringe Streuung der manuell enzymatischen Bestimmungsergebnisse, während die Streuung der automatisiert enzymatischen und der  $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse dazwischen liegt. Eine Prüfung auf Ausreißer mittels Grubbs-Test verlief ohne Ergebnis.



Abbildung 1: Abweichung der Laborergebnisse vom Median

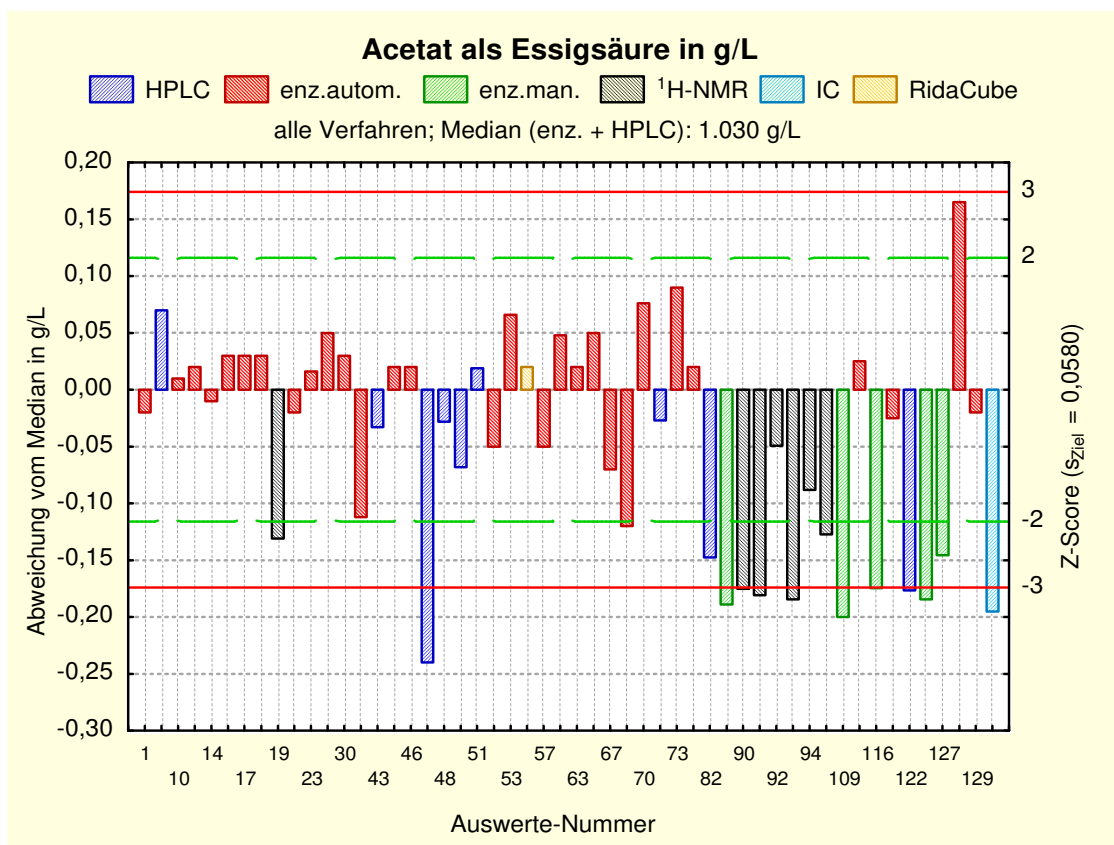
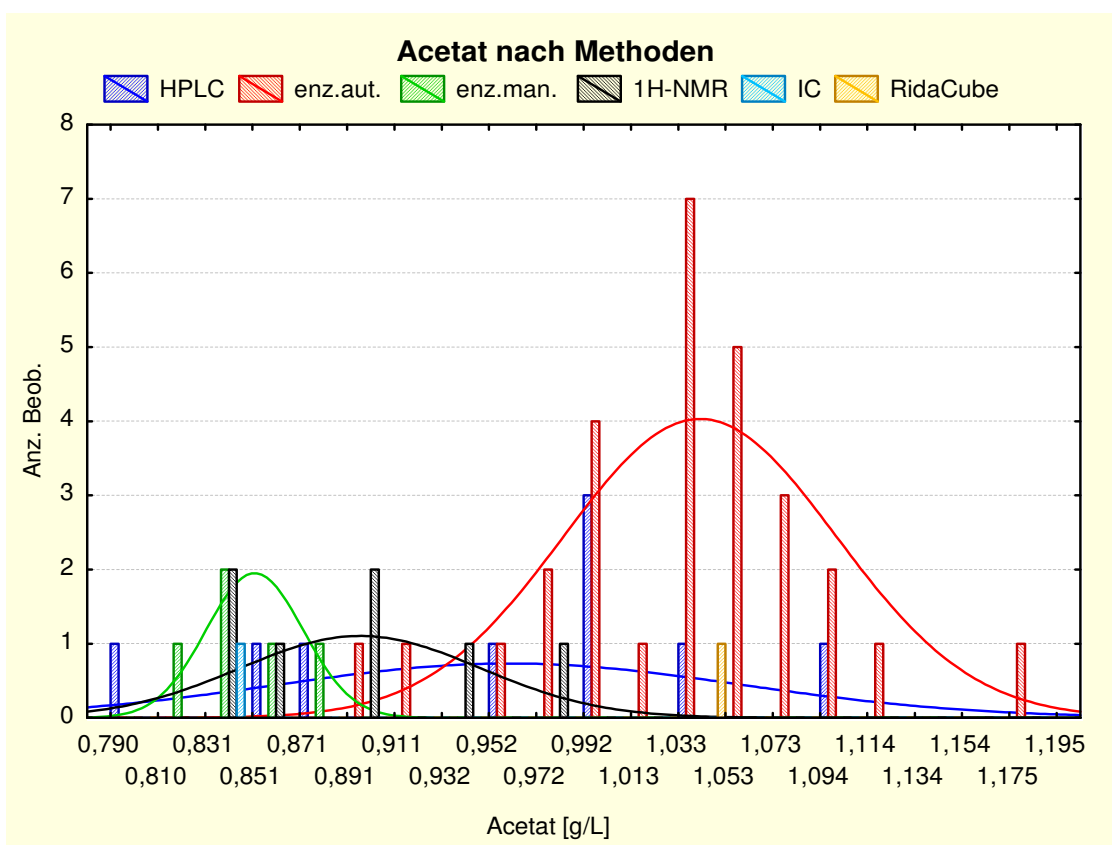


Abbildung 2: Histogramm der Laborergebnisse nach Methoden





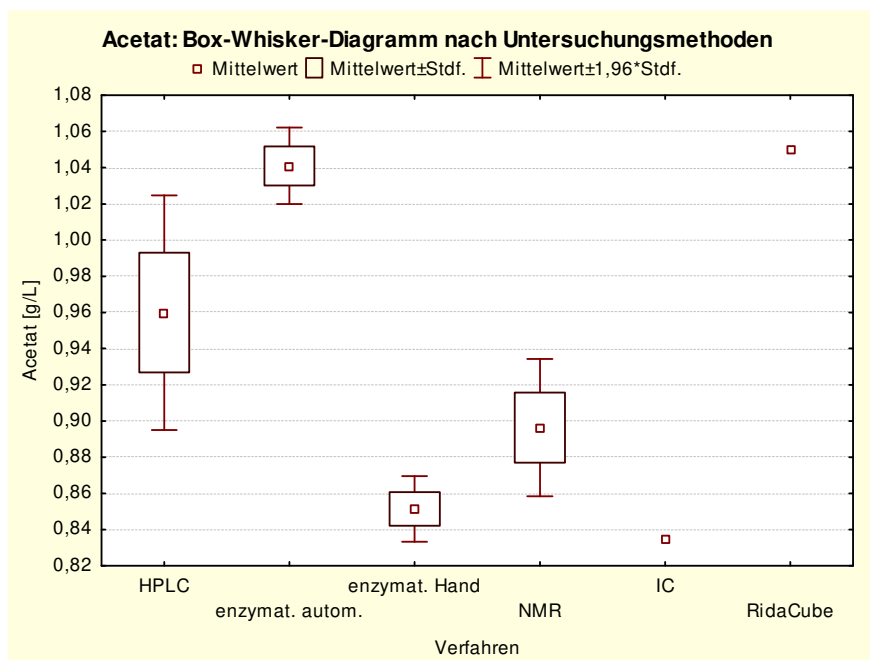
Einen numerischen Überblick geben bei Einschluss aller Laborergebnisse die in der Tabelle 5 aufgeführten, robusten Mittelwerte und Standardabweichungen für die Ergebnisse der verschiedenen Bestimmungsmethoden.

**Tabelle 5 Acetat [g/L]: Mittelwerte und Standardabweichungen nach Untersuchungsmethoden**

Verfahren	N	Rob. Mittelw.	Rob. Stdabw.
HPLC	9	0,965	0,104
enzymat. autom.	29	1,043	0,048
enzymat. Hand	5	0,851	0,023
<sup>1</sup> H-NMR	7	0,896	0,058
IC	1	0,835	
RidaCube	1	1,050	
Alle	52	0,987	0,100

Die Gesamtheit dieser Betrachtungen legt systematische Unterschiede zwischen den Methoden nahe. Diese Vermutung wird durch das hoch signifikante Ergebnis der Varianzanalyse aller Ergebnisse mit den Methoden als unabhängiger Variabler auch bei Ausschluss der Einzelwerte mit den Methoden Ionenchromatographie (IC) und RidaCube bestätigt. Abbildung 3 veranschaulicht die Ergebnisse der Varianzanalyse und der anschließenden LSD- bzw. Tukey's HSD-Tests.

**Abbildung 3: Mittelwerte und Streubreite der Laborergebnisse nach Methoden**



Wenn auch der systematische Unterschied zwischen den HPLC-Ergebnissen und den Ergebnissen der automatisierten enzymatischen Bestimmung mit knapp 0,10 g/L in der önologischen Praxis im Einzelfall hinnehmbar erscheinen mag, trifft dies aus analytischer Sicht weder für diese systematische Differenz noch für die Streuung der HPLC-Untersuchungsergebnisse zu. Im vorliegenden Datenmaterial unterscheidet sich der Mittelwert der HPLC-Bestimmungen im LSD-Test signifikant sowohl von den Mittelwerten der automatisierten als auch der manuellen enzymatischen Bestimmungen, während in Tuckey's HSD-Test nur ein schwach signifikanter Unterschied zum Mittelwert der automatisierten jedoch (gerade noch) nicht zu den manuellen enzymatischen Bestimmungen

nachweisbar ist. Ein Unterschied zum  $^1\text{H-NMR}$ -Mittelwert ist nicht nachweisbar. Die große Streuung der HPLC-Ergebnisse beeinträchtigt die Zuverlässigkeit des Mittelwertes und damit die Nachweisbarkeit von Unterschieden. Sie kann bei der geringen Intensität des Acetatsignals durch unterschiedliche Trennschärfe der eingesetzten Säulen und unterschiedliche Sorgfalt bei der Auswertung der Chromatogramme bedingt sein. Die Arbeitsbedingungen sind bei diesem Verfahren häufig nicht auf die bestmögliche Quantifizierung dieses Parameters optimiert, da ihm bei der Überwachung der malolaktischen Gärung nur der Charakter eines Warnsignals zukommt.

Gravierend ist, besonders im vorliegenden Konzentrationsbereich, der Unterschied von 0,19 g/L zwischen den Ergebnissen der mit unterschiedlichen enzymatischen Reaktionen und unterschiedlichen Messbedingungen durchgeführten enzymatischen Bestimmungen. Die Verfahren der manuellen und der automatisierten enzymatischen Bestimmung führen in Laborvergleichsuntersuchungen – bei ausreichender Anzahl an Laborergebnissen – häufig zu systematisch verschiedenen Ergebnissen. Im vorliegenden Datenmaterial unterscheidet sich der Mittelwert der manuellen enzymatischen Bestimmungen, bei denen generell die niedrigsten Werte erhalten werden, im LSD-Test und in Tuckey's HSD-Test hoch signifikant von den im automatisierten Verfahren erhaltenen generell höchsten Mittelwerten. Der Unterschied der manuellen enzymatischen Ergebnisse zu dem  $^1\text{H-NMR}$ -Mittelwert ist in keinem Test signifikant, während sich die automatisiert enzymatischen Ergebnisse stets hoch signifikant von den  $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnissen unterscheiden. Als mögliche Ursachen überhöhter Ergebnisse bei Anwendung des automatisierten Verfahrens kommen eine mangelnde Beachtung der begrenzten Stabilität der Kalibrierlösungen und der Nichtlinearität der Kalibrierfunktion in Betracht. Letztere Ursache ist aber bei dem vorliegenden Gehalt nahe der Obergrenze des empfohlen Konzentrationsbereiches wenig wahrscheinlich. Ältere Kalibrierlösungen führen durch abnehmende Signalwerte zu einem flacheren Verlauf der Kalibrierfunktion und damit erhöhten Werten im Prüfgut. Gegen einen wesentlichen Einfluss dieser möglichen Ursache sprechen das Fehlen von Ausreißern und die mäßige Streuung der Laborergebnisse.

In Tabelle 4 ist das signifikante Ergebnis eines t-Tests auf die Vergleichbarkeit der Mittelwerte aus Ergebnissen der beiden Laborvergleichsuntersuchungen dokumentiert. Die Abbildung 1 lässt erkennen, dass in der Laborvergleichsuntersuchung der Weinanalytiker überwiegend die automatisierte enzymatische Methode und daneben die HPLC eingesetzt wurde, während die enzymatisch manuell bestimmten Werte fast alle aus der Laborvergleichsuntersuchung Standardparameter stammen. Dort wurden die manuelle und die automatisierte Methode mit gleicher Häufigkeit eingesetzt. In Anbetracht der signifikanten Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Bestimmungsmethoden erklärt dies den signifikanten Unterschied zwischen den Mittelwerten der Ergebnisse der beiden Laborgruppen bei Ausschluss der  $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse sowie das nicht signifikante Ergebnis bei deren Berücksichtigung in der Laborgruppe der Deutschen Weinanalytiker als eine Folge der unterschiedlichen Methoden und ihrer unterschiedlichen Einsatzhäufigkeit.

Die Differenzen zwischen den Ergebnissen der angewendeten Methode erlauben es nicht einen Bezugswert der Standardlösung festzustellen. Die HPLC-Ergebnisse geben wegen ihrer großen Streuung keine Entscheidungshilfe. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse stützen eher die nur in geringer Anzahl vorliegenden Ergebnisse der manuell enzymatischen Bestimmungen. Daher ist es bei dem gegenwärtigen Kenntnisstand nicht möglich, sicher zu entscheiden, welche Ergebnisse den 'wahren Wert' repräsentieren. In der Zusammenstellung der Bezugswerte (siehe Tabelle 8) werden daher vorläufig unter Bezugnahme auf die Analysenmethoden zwei Werte als derzeitiger Bezugswert für den Parameter Acetat aufgeführt aber nicht in die bei Auslieferung der Standardlösung beigelegten bzw. auf der Website des Verbandes bereitgestellten Tabellen übernommen.

### *Sorbinsäure*

Der Vergleich der Mittelwerte aus beiden Laborvergleichsuntersuchungen zeigt für diesen Parameter ein schwach signifikantes Ergebnis, falls, wie hier in der Regel, die Ergebnisse mittels  $^1\text{H-NMR}$  nicht einbezogen werden, während bei deren Berücksichtigung kein signifikanter Unterschied festzustellen ist. Auch die Varianzanalyse der mit den zahlreichen eingesetzten Methodenvarianten erhaltenen Ergebnisse zeigt kein 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. Obwohl der Ausschluss der mit  $^1\text{H-NMR}$  erhaltenen Werte in diesem Fall nicht erforderlich ist, weil sie sich unauffällig einordnen, wird der Bezugswert für diesen Parameter ohne die Ergebnisse dieser Methode mit der Ausschlussgrenze  $Z_{E \text{ Max}} = |4|$  ermittelt.

### *Freie und Gesamte Schweflige Säure*

Ein Bezugswert für die Parameter Freie und Gesamte Schweflige Säure ist wegen ihrer stoffspezifischen, kontinuierlichen Abnahme bei der Lagerung nicht mit vertretbarem Aufwand festzustellen bzw. fortzuschreiben. Daher dienen die nachfolgenden Ausführungen nur der Information über die Beobachtungen bei der Auswertung der Daten im Vergleich der Laborgruppen.

Für den Parameter Freie Schweflige Säure wurden die Ergebnisse getrennt für die Ergebnisse einerseits aus Destillations- und photometrischen Verfahren andererseits aus jodometrischen Verfahren in der Tabelle 4 dargestellt, wobei die Ergebnisse für jodometrische Verfahren ausschließlich für Werte nach Reduktionabzug aufgeführt sind. Die weiteren Betrachtungen beziehen sich wie für Gesamte Schweflige Säure ausschließlich auf Ergebnisse aus Destillationsverfahren. Für beide Parameter ergibt sich für die Gruppe der Herbolzheimer Laboratorien ein höherer Mittelwert als für die Gruppe der Deutschen Weinanalytiker. Der Unterschied ist im Falle der Freien Schwefligen Säure aber nur schwach signifikant, während der Unterschied bei der Gesamten Schwefligen Säure mit einem Betrag von rund 16 mg/L hoch signifikant ist. Grundsätzlich sind Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Zeitpunkte für die Laborvergleichsuntersuchungen und den Abbau der Schwefligen Säure bei der Lagerung zu erwarten. Die Varianzanalyse nach Methoden zeigt für Freie Schweflige Säure auch bei getrennter Betrachtung der Ergebnisse aus Verfahren, die Reduktone nicht erfassen, und der Ergebnisse jodometrischer Verfahren, kein signifikantes Ergebnis. Dies kann auch dadurch bedingt sein, dass die Ergebnisse aus der Herbolzheimer Laborgruppe eine erheblich größere und die Zielstandardabweichung nach Horwitz um mehr als das Doppelte übertreffende Standardabweichung aufweisen als die Ergebnisse aus der Gruppe der Deutschen Weinanalytiker. Für Gesamte Schweflige Säure aus Destillationsverfahren zeigt die Varianzanalyse bei vergleichbaren Streuungen innerhalb der Methoden signifikante Unterschiede zwischen den Methoden an. Diese decken sich allerdings mit der Zugehörigkeit zu den Laborgruppen und geben mithin lediglich die unterschiedlichen Untersuchungszeitpunkte wieder. Ein Unterschied der Ergebnisse mit abschließender acidimetrischer bzw. jodometrischer Titration ist nicht erkennbar.

### *Besondere Beobachtungen: Cyclische Diglycerine*

Bei Untersuchungen zu den "Erweiterten Parametern" wurde von einem Labor ein Gehalt an cyclischen Diglycerinen, die ein Indikator für den Zusatz synthetischen Glycerins sind, von 0,23 mg/L und damit oberhalb der Bestimmungsgrenze ermittelt. Dieser kann aus den wiederverwendeten

Resten einer früheren Standardlösung zur Weinanalytik stammen. Der gefundene Wert ist für dessen Anteil im Verschnitt jedoch zu hoch. Eine weitere Möglichkeit ist, dass dieser Stoff mit dem zur Dotierung von 3-MPD verwendeten Glycerin eingetragen wurde. Da dessen Vorhandensein zur Zeit der Laborvergleichsuntersuchung "Erweiterte Parameter" nicht bekannt war, wurde die Bestimmung der cyclischen Diglycerine in dieser Laborvergleichsuntersuchung nicht ausgeschrieben. Es besteht daher Interesse an Untersuchungsergebnissen, die den Gehalt an cyclischen Diglycerinen belegen oder ausschließen.

### Vergleich zugesetzter und bestimmter Stoffmengen

Bei der Herstellung der Standardlösung wurden zur Einstellung der erwünschten Gehalte der in Tabelle 1 genannten Parameter definierte Präparate analytisch erfasster Stoffe in exakt bestimmter Menge zugesetzt. Dennoch können die aus den Ergebnissen der Laborvergleichsuntersuchungen abgeleiteten bestmöglichen Gehaltsdaten nur für Stoffe, die von Natur nicht oder nur selten in bestimmbar Konzentrationen vorkommen, sinnvoll den zugesetzten Mengen gegenübergestellt werden. Diese Voraussetzungen können im vorliegenden Grundwein für D-Äpfelsäure, Fumarsäure, Sorbinsäure, Benzoesäure, Salizylsäure und Diethylenglykol sowie wegen möglicher geringer natürlicher Gehalte mit Vorbehalt für 1,2-Propandiol und Ethylenglykol als erfüllt angenommen werden. Zu berücksichtigen war ein Anteil von etwa 7 % Restbestände früherer Standardlösungen im Verschnitt. Daher waren die genannten Stoffe mit entsprechendem Anteil der Zielwerte im Grundwein zu erwarten. Dies wurde bei der Dotierung dieser Stoffe berücksichtigt. Tabelle 6 liefert eine Gegenüberstellung der Erwartungswerte, der aufgrund der bereinigten Untersuchungsergebnisse festgestellten mittleren Gehalte, deren Differenz, den 95 %-Vertrauensbereich der gefundenen mittleren Gehalte und die prozentuale Wiederfindung.

**Tabelle 6: Gegenüberstellung dotierter und ermittelter Gehalte (alle Konzentrationen in g/L)**

	Erwartungswert	Mittelwert	Differenz	Vertrauensbereich	Wiederfindung
Ethylenglykol	0,050	0,046	0,0036	0,0064	92,9 %
Diethylenglykol	0,050	0,044	0,0060	0,0093	87,9 %
1,2-Propandiol	0,200	0,206	-0,006	0,0135	102,8 %
D-Äpfelsäure	0,946	0,890	0,056	0,0321	94,1 %
Sorbinsäure	0,200	0,187	0,013	0,0034	93,3 %
Benzoesäure	0,080	0,079	0,001	0,0018	98,3 %
Salicylsäure	0,051	0,053	-0,002	0,0043	103,9 %
Fumarsäure	0,100	0,048	0,052	0,0055	48,0 %

Bei der Bewertung der Übereinstimmung von Erwartungswert und analytisch ermitteltem Gehalt ist zu berücksichtigen, dass diese in Anbetracht der nur in geringen Konzentrationen zugesetzten Stoffe größeren Schwankungen unterliegt. Eine durchgehende Tendenz zu Wiederfindungen über oder unter 100 % ist nicht erkennbar. Es handelt sich zum Teil um Parameter, die selten bestimmt werden. Bei dem Parameter Ethylenglykol liegen nur sechs, bei Diethylenglykol fünf und bei 1,2-Propandiol nur sechs gültige Ergebnisse vor. Dementsprechend ist eine relativ große Unsicherheit der erhaltenen Mittelwerte zu beachten. Diese findet ihren Ausdruck in den angegebenen 95 %-Vertrauensbereichen der Mittelwerte. Der Vertrauensbereich schließt bei fünf von acht Parametern den dotierten Gehalt ein bzw. sein Betrag ist größer als der der Differenz. Es kann also kein

gesicherter Unterschied festgestellt werden bzw. es darf somit von einer Übereinstimmung beider Werte ausgegangen werden.

Den Betrag des Vertrauensbereichs übersteigen die Differenzen bei den Parametern D-Äpfelsäure, Sorbinsäure und Fumarsäure. Diese Abweichungen sind weitgehend fachlich erklärbar. Bei D-Äpfelsäure blieb ein zu erwartender Abbau in den wiederverarbeiteten Restbeständen unberücksichtigt, sodass der Erwartungswert wahrscheinlich zu hoch angesetzt ist. Für Sorbinsäure ist erfahrungsgemäß mit einem oxydationsbedingten Verlust zu rechnen. Beim Zusatz der Fumarsäure zum Grundverschnitt wurde eine unzureichende Löslichkeit beobachtet, sodass der Minderbefund hierdurch zu erklären ist.

Zusammenfassend können die Übereinstimmung von dotierten und gefundenen Gehalten sowie die Wiederfindungen als den Erwartungen entsprechend und zufrieden stellend bewertet werden. Sie zeigen zugleich, dass das angewandte Auswertungsverfahren eine gute Schätzung des wahren Gehaltes darstellt.

### Einsatz des Standards in der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Im Zusammenhang mit der Laborvergleichsuntersuchung 2017 der Deutschen Weinanalytiker wurden von insgesamt 26 Laboratorien auch Untersuchungen der Standardlösung mit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) durchgeführt. Davon sandten aber nur 10 Laboratorien auch die Rohdaten ein. Obwohl die Streuung der FTIR-Ergebnisse nach der Erfahrung durch die Verwendung unterschiedlicher Parameterkalibrierungen und Slope-Intercept-Korrekturen nachteilig beeinflusst wird, wurde daher auf eine erneute Berechnung der Messergebnisse aus den Rohdaten mit einer Kalibrierung verzichtet, sondern lediglich aus den Laborergebnissen nach robusten Verfahren Mittelwert und Standardabweichung der Laborergebnisse berechnet. Ausgewertet wurden die Bestimmungen von 13 Parametern. Eine zusammenfassende Übersicht im Vergleich zu den mittleren Ergebnissen der anderen Untersuchungsmethoden gibt die Tabelle 7.

**Tabelle 7: Vergleich der herkömmlichen mit den FTIR-Untersuchungsergebnissen**

	Herkömmliche Verfahren			FTIR-Verfahren			Signifikanz der Differenz
	N	Mittelwert	Labor-Stdabw.	N	Mittelwert	Labor-Stdabw.	
Relative Dichte	97	1,01875	0,000128	26	1,01905	0,000880	-
Vorhandener Alkohol	59	93,53	0,884	26	92,22	2,009	++
Gesamtextrakt	95	89,18	0,516	7	89,51	1,887	-
Vergärbare Zucker	69	57,23	0,954	22	55,43	1,627	-
Glucose	74	27,29	0,583	22	26,24	0,480	+++
Fructose	72	30,00	0,573	22	28,73	0,849	+++
Glycerin	43	8,69	0,197	19	9,029	0,728	-
pH-Wert	62	3,20	0,0622	24	3,144	0,1057	+
Gesamtsäure	84	11,37	0,184	28	11,42	0,393	-
Weinsäure	53	2,22	0,132	26	2,199	0,527	-
Gesamte Äpfelsäure	24	3,30	0,163	26	3,395	0,603	-
Gesamte Milchsäure	39	3,04	0,230	25	2,922	0,563	-
Flüchtige Säure	42	1,159	0,102	22	1,002	0,1495	+++

Konzentrationen in g/L

Das FTIR-Verfahren verwendet eine matrixabhängige Kalibrierung. Wegen der erheblichen Eingriffe in die Weinmatrix bei der Herstellung der Standardlösung ist daher mit systematischen Abweichungen der FTIR-Ergebnisse von den Ergebnissen der anderen Methoden zu rechnen. Eine Prüfung im t-Test zeigt, dass nur bei den Parametern Vorhandener Alkohol, Glucose, Fructose und Flüchtige Säure statistisch hoch gesicherte ( $p < 0,001$ ; +++) oder gesicherte ( $p < 0,01$ ; ++) Unter-

schiede vorliegen. Bei dem Parameter pH-Wert ist der Unterschied nur schwach gesichert ( $p < 0,05$ ; +). Der Betrag der Differenz der Mittelwerte liegt mit wenigen Ausnahmen, z.B. Relative Dichte, im Bereich der Matrixeffekte, die auch bei unveränderten Weinproben auftreten.

Unter den gewählten Auswertungsbedingungen ist die Standardabweichung zwischen den Laboratorien bei den FTIR-Ergebnissen mit einer Ausnahme (Glucose) stets größer als bei den mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen herkömmlichen Ergebnissen. Bis auf den Parameter Fructose ist der Unterschied signifikant. Dies wurde bei der Durchführung der t-Tests berücksichtigt. Nach der Erfahrung könnte bei Verwendung einer einheitlichen Basiskalibrierung die Streuung der FTIR-Ergebnisse deutlich verringert werden.

Für die Verwendung der Standardlösung beim Vergleich von FTIR-Ergebnissen mit den Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden ist zu beachten, dass in Abhängigkeit von der eingesetzten Kalibrierung auch andere mittlere Ergebnisse erhalten werden können, als sie in der Tabelle 7 zusammengefasst sind. Bei Verwendung nur einer Kalibrierung auf einem Gerät sind deutlich geringere Streuungen der FTIR-Untersuchungsergebnisse zu erwarten als in der Tabelle 7 enthalten. Die Standardlösung kann daher bei Berücksichtigung der im konkreten Anwendungsfall auftretenden systematischen Abweichungen zu den Ergebnissen anderer Untersuchungsverfahren bzw. zu den hier gezeigten Ergebnissen zur Prüfung der Stabilität der FTIR-Ergebnisse herangezogen werden.

### Stabilität der Standardlösung

Wie die in der Einleitung zitierten, umfangreichen Untersuchungen zur Stabilität verschiedener Standardlösungen und die Ergebnisse weiterer Langzeituntersuchungen an verschiedenen Weinen ergeben haben, kann bei der ganz überwiegenden Mehrzahl der für die Standardlösung festgestellten Parameterwerte davon ausgegangen werden, dass sie über viele Jahre unverändert bleiben. Ausnahmen konnten bei den zitierten Untersuchungen nur für die Parameter Gesamtsäure und Äpfelsäure sowie bei wiederholten Untersuchungen der früheren Chargen der Standardlösung für den Parameter Citronensäure festgestellt werden. Weiterhin wurde eine deutliche Abnahme der Gehalte für Fumarsäure und eine sehr geringe Abnahme bei Sorbinsäure beobachtet. Im Übrigen ist es aus fachlicher Sicht selbstverständlich, dass die Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure nicht stabil sind.

Für die vorliegende Standardlösung ergibt sich hieraus die Schlussfolgerung, dass die in den Laborvergleichsuntersuchungen festgestellten Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure nicht in die Zusammenstellung der Bezugswerte aufgenommen werden. Mindestens die Bezugswerte für die Parameter Gesamtsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Sorbinsäure und Fumarsäure werden in regelmäßigen Zeiträumen überprüft. Sofern hierbei signifikante Veränderungen gefunden werden, erfolgt eine Anpassung der Bezugswerte. Deren jeweils aktuelle Zusammenstellung wird bei der Auslieferung der Standardlösungen beigelegt und zum Herunterladen auf der Website des Verbandes unter [www.weinanalytiker.de/Standard.html](http://www.weinanalytiker.de/Standard.html) bereit gestellt.

### Zusammenfassung

Im Ergebnis zeigt sich, dass die signifikant unterschiedlichen Mittelwerte zwischen den Laborgruppen bei den Parametern Vorhandener Alkohol und Gesamtsäure im Wesentlichen auf unterschiedliche Durchführung der Untersuchungen zurückzuführen ist. Der Unterschied zwischen den Teilnehmergruppen tritt auch bei Anwendung derselben Methode in beiden Gruppen auf. Der

zeitliche Unterschied zwischen den Ermittlungen kommt als Erklärung nicht in Betracht, da der Alkoholgehalt nach der Erfahrung über lange Zeit stabil ist und der Betrag des Unterschiedes bei der Gesamtsäure für den gegebenen zeitlichen Abstand der Untersuchungen zu groß ist. Eine bestimmte Ursache konnte nicht ermittelt werden. Der Bezugswert wird daher für beide Parameter unter Inkaufnahme einer geringfügig größeren Unsicherheit des Bezugswertes bei besserer Abdeckung der Ausführungsunterschiede in verschiedenen Laboratorien aus der Gesamtheit aller nach Anwendung der Ausschlussregeln verbleibenden Laborergebnisse gebildet.

Bei dem Parameter Gesamte Milchsäure ist anzunehmen, dass der signifikante Unterschied zwischen beiden Laborgruppen auf die unterschiedliche Anwendungshäufigkeit der Methoden zurückzuführen ist, die bei isolierter Betrachtung zu verschiedenen, bei gemeinsamer Betrachtung aber zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Auch in diesem Fall führt die Berücksichtigung aller den Ausschlussregeln genügender Laborergebnisse zum bestmöglichen Bezugswert.

Für den Parameter Citronensäure wird wegen der großen Streuung der HPLC-Ergebnisse eine Beschränkung auf die Ergebnisse enzymatischer Bestimmungen vorgenommen. Für diese Ergebnisse ist der Unterschied zwischen den Gruppen nur schwach signifikant und zumindest zum Teil durch den zeitlichen Abstand der Laborvergleichsuntersuchungen bedingt. Aufgrund der geringen Ergebnisanzahl in der späteren Datengruppe müssen beide Datengruppen zusammengefasst und die resultierende geringere Zuverlässigkeit des Bezugswertes zumindest bis zu ersten Überprüfung in Kauf genommen werden.

Der schwach signifikante Unterschied der Mittelwerte der Laborgruppen für Acetat ist bei näherer Prüfung auf hoch signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen der automatisierten gegenüber der manuellen enzymatischen Bestimmung zurückzuführen, während der Mittelwert der HPLC-Ergebnisse aufgrund ihrer großen Streuung sich nur schwach bzw. gerade nicht signifikant von den Ergebnissen beider enzymatischer Bestimmungsverfahren unterscheidet. Der Mittelwert der <sup>1</sup>H-NMR-Ergebnisse unterstützt mit hoch signifikanter Differenz zum Mittelwert der automatisiert enzymatischen Bestimmungen die Ergebnisse der manuellen enzymatischen Bestimmung. In Anbetracht des Betrages der Differenz von etwa 0,2 g/L erscheint es erforderlich, durch geeignete Untersuchungen zu klären, welche der enzymatischen Ergebnisse zutreffender sind. Bei der gegebenen Situation ist es vorläufig unumgänglich in Tabelle 8 für diesen Parameter zwei methodenabhängige Bezugswerte aufzunehmen. In die bei dem Versand von Standardlösungen beigelegten bzw. auf der Website des Verbandes bereitgestellten Tabellen der Bezugswerte sollen diese Werte jedoch nicht aufgenommen, sondern unter Hinweis auf die Methodenabhängigkeit der Ergebnisse auf diesen Bericht verwiesen werden.

Für die schwach signifikante Differenz der Gruppenmittelwerte für Sorbinsäure ist aus den Detaildaten keine Erklärung abzuleiten. Die beobachtete Differenz kann daher als zufällig betrachtet und der Mittelwert aller den Ausschlussregeln genügenden Laborergebnisse als Bezugswert verwendet werden.

Auf die Nachweisbarkeit cyclischer Diglycerine soll hingewiesen werden.

Bezugswerte für die Parameter Freie und Gesamte Schweflige Säure sind wegen ihrer stoffspezifischen, kontinuierlichen Abnahme bei der Lagerung nicht mit vertretbarem Aufwand festzustellen bzw. fortzuschreiben. Die Nennung der Werte in Tabelle 8 dient daher nur der Information über die Gehalte zur Zeit der Feststellung der Bezugswerte. Sie werden nicht in die Zusammenstellungen der Bezugswerte übernommen.



Die gute Übereinstimmung bzw. die Plausibilität der Abweichungen zwischen den erhaltenen Mittelwerten und den dotierten Gehalten bei den Parametern, die im Ausgangsprodukt nicht bzw. nur in vernachlässigbarer Konzentration vorkommen, bestätigt die Zweckmäßigkeit des gewählten Verfahrens zur Festlegung der Bezugswerte und stellt ein starkes Indiz für ihre Zuverlässigkeit dar.

Als Bezugswerte für die Gesamtcharge werden daher grundsätzlich die Mittelwerte angegeben, die sich aus den zusammengefassten Ergebnissen beider Laborgruppen ergeben, wenn zuvor die Daten ausgeschlossen wurden, für die sich auf der Basis der Gesamtdaten ein dem absoluten Betrag nach größerer Z-Score als 4 ergab. Eine weitergehende Eliminierung von Werten führt nicht zu einer wesentlichen Verringerung der Unsicherheit des Bezugswertes und eher zu einem hohen Anteil ausgeschlossener Laborergebnisse. Es ist – mit Ausnahme des Parameters Acetat – weder erforderlich noch sinnvoll, getrennte Bezugswerte für verschiedene herkömmliche Bestimmungsmethoden anzugeben.

Mithin resultieren für die Gesamtcharge, mit Ausnahme des Acetatwertes, nach dem Stand Ende 2017 die in der abschließenden Tabelle 8 zusammengestellten Mittelwerte, Standardabweichungen sowie Standardfehler. Die Mittelwerte gelten als Bezugswerte. Dies trifft zunächst nur für den Zeitraum der Feststellung durch die Laborvergleichsuntersuchungen zu. Die Mehrzahl der Bezugswerte bleibt aber nach der Erfahrung über lange Zeit konstant. Systematische, im Zeitablauf eintretende Veränderungen der Bezugswerte für einige Parameter, insbesondere Gesamtsäure, Citronensäure, Äpfelsäure und Fumarsäure werden durch regelmäßige Nachanalysen zur Qualitätssicherung überwacht.

Den jeweiligen Auslieferungen der Standardlösung werden aktualisierte Zusammenstellungen der gültigen Bezugswerte beigelegt. Diese werden auch auf der Website des Verbandes unter [www.weinanalytiker.de/Standard.html](http://www.weinanalytiker.de/Standard.html) zum Herunterladen bereit gestellt. Die Gehalte an Freier und Gesamter Schwefliger Säure werden wegen ihrer grundsätzlichen Instabilität nicht in diese Zusammenstellungen aufgenommen. Die in Tabelle 8 aufgeführten Gehalte können unter Berücksichtigung ihrer Veränderlichkeit dennoch orientierend herangezogen werden.

**Tabelle 8: Festgestellte Bezugswerte für die Standardlösung zur Weinanalytik Charge 1081608**

Parameter	Einheit	Anzahl Werte	Mittelwert	Standardabweichg.	Standardfehler
Relative Dichte 20 °C/20 °C		97	1,01875	0,000128	0,0000130
Vorhandener Alkohol <sup>1)</sup>	g/L	59	93,53	0,884	0,1151
Vergärbare Zucker	g/L	69	57,23	0,954	0,1149
Glucose	g/L	74	27,29	0,583	0,0677
Fructose	g/L	72	30,00	0,573	0,0675
Glycerin	g/L	43	8,69	0,197	0,0300
Methanol <sup>2)</sup>	mg/L	8	262,3	29,2	10,3
1,2-Propandiol	mg/L	6	205,5	12,89	5,26
3-Methoxypropandiol	mg/L	9	0,197	0,0403	0,0134
Ethylenglykol <sup>2), 3)</sup>	mg/L	6	46,44	6,13	2,50
Diethylenglykol <sup>2), 3)</sup>	mg/L	5	43,96	7,48	3,34
pH-Wert		62	3,201	0,0622	0,0079
Gesamtsäure <sup>4)</sup>	g/L	84	11,37	0,184	0,0200
Weinsäure	g/L	53	2,22	0,132	0,0181
Äpfelsäure, gesamte <sup>4)</sup>	g/L	24	3,30	0,163	0,0332
L-Äpfelsäure <sup>4)</sup>	g/L	47	2,33	0,102	0,0149
D-Äpfelsäure <sup>4)</sup>	g/L	11	0,890	0,0477	0,0144
Milchsäure, gesamte	g/L	39	3,04	0,230	0,0368
L-Milchsäure	g/L	45	1,98	0,129	0,0192
D-Milchsäure	g/L	15	1,07	0,0757	0,0195
Citronensäure <sup>4)</sup>	g/L	21	1,17	0,0393	0,0086
Acetat als Essigsäure enz. autom	g/L	29	1,041	0,0581	0,0108
enz. manuell	g/L	5	0,851	0,0207	0,0093
Flüchtige Säure <sup>5)</sup>	g/L	42	1,159	0,102	0,0157
Shikimisäure	mg/L	14	22,00 <sup>*</sup>	2,36	0,631
Fumarsäure <sup>6)</sup>	mg/L	7	37,48 <sup>*</sup>	5,90	2,23
Freie Schweflige Säure <sup>7)</sup>	mg/L	17	56,2	5,87	1,42
Gesamte Schweflige Säure <sup>7)</sup>	mg/L	37	244,9	8,50	1,40
Sorbinsäure	mg/L	27	189,0	7,55	1,45
Benzoesäure	mg/L	17	79,04	3,50	0,849
Salizylsäure <sup>2),3)</sup>	mg/L	8	53,44	5,09	1,80
Asche	g/L	9	3,27	0,0723	0,0241
Natrium	mg/L	16	89,8	2,83	0,707
Kalium	mg/L	18	1092	35,6	8,39
Calcium	mg/L	19	164,6	7,75	1,78
Magnesium	mg/L	17	112,5	3,03	0,736
Eisen	mg/L	15	4,68	0,291	0,0751
Kupfer	mg/L	14	1,21	0,176	0,0470
Zink	mg/L	13	3,16	0,237	0,0657
Chlorid	mg/L	15	110,8	2,56	0,662
Phosphat <sup>2)</sup>	mg/L	9	802,3	25,3	8,43
Kaliumsulfat <sup>2),8)</sup>	mg/L	13	914,5	35,3	9,78
Gesamtalkohol	g/L	90	120,63	1,028	0,1083
Gesamtextrakt	g/L	95	89,18	0,516	0,0530

<sup>1)</sup> Bestimmt in Destillationsverfahren; mit anderen Verfahren ermittelte Werte können abweichen.

<sup>2)</sup> Orientierender Wert infolge starker Streuung der Basiswerte bei geringer Ergebnisanzahl;

<sup>3)</sup> Orientierender Wert; erwartet: 50 mg/L.

<sup>4)</sup> Der Gehalt kann bei der Lagerung abnehmen. Er unterliegt mit Ausnahme der D-Äpfelsäure einer stetigen Beobachtung.

<sup>5)</sup> Korrigiert um den Einfluss der Schwefligen Säure aber nicht der Sorbinsäure, der Benzoe- und der Salicylsäure.

<sup>6)</sup> Orientierender Wert; der Gehalt nimmt bei der Lagerung deutlich ab (siehe auch Tabelle 6)

<sup>7)</sup> Der Gehalt ist nicht lagerungsstabil.

<sup>8)</sup> Der Gehalt kann sich durch Oxidation von Schwefliger Säure geringfügig erhöhen.

**Hinweis:** Ein Gehalt an cyclischen Diglycerinen ist nachweisbar. <sup>\*</sup> Korrigiert am 16.08.2018

## Anlage 1: Homogenitätsmessungen vom 24.11.2016

### Teil 1: Messergebnisse mit verschiedenen Methoden

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Relative Dichte	Vorh. Alkohol g/L	Glucose g/l	Fructose g/l	L-Äpfelsäure g/l	Freie SO <sub>2</sub> mg/l	Ges. SO <sub>2</sub> mg/l	Kupfer mg/l	Eisen mg/l
1	360	1,00312	81,235	7,705	9,330	2,733	67	205	0,90	4,68
1	551	1,01874	94,024	28,071	30,539	2,397	72,50	262,64	1,25	4,38
2	397	1,01876	94,182	28,324	30,158	2,380	73,61	272,15	1,20	4,25
3	475	1,01876	94,182	28,172	30,658	2,363	73,11	265,10	1,10	4,39
4	576	1,01879	94,182	27,707	30,761	2,408	71,41	266,73	1,20	4,31
5	778	1,01876	94,182	27,948	30,395	2,361	71,86	271,52	1,17	4,34
6	287	1,01875	94,182	27,511	30,527	2,390	72,51	266,75	1,26	4,75
7	842	1,01876	94,182	27,532	30,689	2,413	70,23	265,52	1,06	4,89
8	553	1,01876	94,182	27,426	30,111	2,408	71,53	264,77	1,16	4,38
9	827	1,01880	94,182	27,612	30,207	2,395	70,96	265,10	1,14	4,25
10	237	1,01877	94,182	27,669	30,449	2,384	68,28	260,28	1,22	4,07
11	879	1,01878	94,182	27,907	30,149	2,401	66,87	257,88	1,13	4,52
12	478	1,01877	94,182	27,375	30,517	2,386	71,08	262,18	1,05	4,37
13	144	1,01876	94,103	27,876	30,007	2,415	67,98	261,82	1,25	4,26
14	234	1,01880	94,182	27,965	30,335	2,637	69,89	261,77	1,25	3,95
15	355	1,01881	94,182	27,919	30,005	2,686	67,83	265,40	1,21	4,29
16	240	1,01878	94,182	27,716	30,470	2,381	69,61	262,41	1,17	4,45
17	861	1,01880	94,182	27,357	30,173	2,351	70,77	265,96	1,15	4,34
18	806	1,01880	94,182	27,566	30,289	2,403	68,66	259,62	1,23	4,48
19	390	1,01881	94,182	27,546	30,172	2,403	67,45	257,94	1,33	4,17
20	303	1,01881	94,182	27,848	29,979	2,431	64,61	264,36	1,22	4,26
21	687	1,01880	94,182	27,416	30,239	2,396	68,34	261,49	1,24	4,36
22	17	1,01877	94,261	27,322	30,141	2,385	68,03	267,15	1,35	4,30
23	1	1,01880	94,103	27,452	30,431	2,362	71,00	263,83	1,28	4,35
24	946	1,01878	94,182	27,615	30,281	2,388	67,29	262,64	1,17	4,18
25	253	1,01878	94,261	27,583	30,452	2,385	68,49	261,07	1,41	4,33
26	260	1,01878	94,261	27,472	30,383	2,390	68,04	262,42	1,29	4,46
27	255	1,01879	94,261	27,567	30,542	2,371	67,14	259,94	1,32	4,34

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Relative Dichte	Vorh. Alkohol g/L	Glucose g/l	Fructose g/l	L-Äpfelsäure g/l	Freie SO <sub>2</sub> mg/l	Ges. SO <sub>2</sub> mg/l	Kupfer mg/l	Eisen mg/l
28	81	1,01879	94,182	28,088	30,686	2,377	65,04	258,58	1,29	4,32
29	96	1,01879	94,182	27,443	30,375	2,391	69,30	267,56	1,37	4,36
30	74	1,01880	94,182	27,532	30,309	2,345	72,32	261,76	1,35	4,31
31	643	1,01877	94,182	27,603	30,722	2,311	70,35	265,79	1,26	4,43
32	752	1,01879	94,182	27,509	30,443	2,312	69,02	260,82	1,19	4,44
33	204	1,01878	94,182	27,708	30,569	2,333	71,11	262,70	1,30	4,34
34	488	1,01879	94,182	27,631	30,402	2,394	73,70	263,27	1,26	4,25
35	37	1,01879	94,182	27,641	30,340	2,402	73,70	263,30	1,39	4,43
36	45	1,01880	94,182	27,439	30,351	2,375	72,45	268,04	1,37	4,35
37	499	1,01879	94,182	27,481	30,212	2,381	69,05	255,70	1,30	4,54
38	934	1,01879	94,103	27,991	30,172	2,419	68,68	258,03	1,20	4,51
39	608	1,01880	94,182	27,713	30,426	2,421	68,80	262,04	1,22	4,19
40	609	1,01879	94,182	27,327	30,531	2,414	68,51	259,73	1,27	4,53
41	61	1,01878	94,103	27,277	30,172	2,457	68,50	262,56	1,28	4,44
42	125	1,01879	94,182	27,393	30,773	2,434	68,02	258,65	1,34	4,47
43	274	1,01878	94,261	27,640	30,397	2,470	70,92	261,83	1,37	4,29
44	41	1,01879	94,261	27,762	30,435	2,432	72,15	269,00	1,35	4,38
45	347	1,01879	94,261	27,434	30,512	2,445	70,23	260,82	1,27	4,27
46	691	1,01878	94,261	27,377	30,240	2,422	68,83	262,48	1,38	4,18
47	810	1,01880	94,261	27,988	30,271	2,409	71,15	262,32	1,36	4,44
48	151	1,01881	94,261	27,550	30,264	2,386	70,41	260,53	1,44	4,16
49	827	1,01880	94,261	27,411	30,150	2,395	70,17	260,93	1,36	4,35
50	390	1,01881	94,261	28,129	30,441	2,465	70,10	260,64	1,44	4,47
51	810	1,01881	94,261	27,291	30,917	2,471	67,76	260,60	1,35	4,43
52	806	1,01881	94,182	27,700	30,420	2,432	69,87	261,10	1,31	4,50
53	81	1,01879	94,182	27,641	30,189	2,450	69,89	261,93	1,41	4,29
54	253	1,01882	94,182	27,727	30,398	2,467	72,48	267,65	1,51	4,35
55	204	1,01879	94,182	27,517	30,222	2,504	74,98	264,91	1,48	4,34
56	96	1,01877	94,182	27,993	30,527	2,428	67,31	260,47	1,39	4,28
57	551	1,01881	94,182	27,382	30,245	2,450	69,28	255,97	1,48	4,45
58	488	1,01881	94,182	27,464	30,472	2,523	72,81	263,03	1,41	4,33
59	397	1,01880	94,182	27,673	30,242	2,476	71,80	262,43	1,36	4,30

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Relative Dichte	Vorh. Alkohol g/L	Glucose g/l	Fructose g/l	L-Äpfelsäure g/l	Freie SO <sub>2</sub> mg/l	Ges. SO <sub>2</sub> mg/l	Kupfer mg/l	Eisen mg/l
60	41	1,01880	94,182	27,904	30,455	2,496	74,54	266,89	1,37	4,24
61	61	1,01879	94,182	27,509	30,354	2,505	72,98	263,11	1,47	4,29
62	842	1,01881	94,182	27,509	30,952	2,503	70,60	263,77	1,21	4,41
63	691	1,01878	94,182	27,501	30,595	2,497	71,19	262,45	1,34	4,44
64	553	1,01877	94,261	27,429	30,195	2,566	73,44	266,49	1,36	4,31
65	240	1,01878	94,261	27,391	30,400	2,836	70,74	263,41	1,52	4,43
66	861	1,01879	94,261	27,714	30,209	2,612	72,77	268,33	1,34	4,38
67	237	1,01879	94,261	27,714	30,466	2,481	70,47	259,30	1,44	4,29
68	144	1,01879	94,261	27,331	30,532	2,615	71,29	265,18	1,46	4,46
69	643	1,01878	94,261	27,948	30,184	2,439	72,57	263,59	1,46	4,47
70	125	1,01878	94,261	27,380	30,805	2,460	67,62	263,09	1,46	4,48
71	475	1,01879	94,182	27,442	30,673	2,509	73,70	264,85	1,36	4,33
72	478	1,01879	94,182	27,434	30,285	2,500	73,70	268,60	1,23	4,34
73	255	1,01880	94,182	27,588	30,140	2,738	73,28	265,75	1,43	4,31
74	287	1,01879	94,182	27,571	30,296	2,488	75,50	268,55	1,37	4,08
75	934	1,01880	94,103	27,876	30,292	2,483	73,20	264,53	1,30	4,05
76	778	1,01880	94,182	27,524	30,211	2,477	72,08	265,17	1,29	4,05
77	687	1,01890	94,182	27,414	30,542	2,514	70,16	258,82	1,34	4,31
78	752	1,01881	94,182	27,314	30,222	2,506	70,77	264,47	1,39	4,21
79	260	1,01878	94,182	27,498	30,473	2,513	74,80	265,92	1,38	4,58
80	609	1,01880	94,182	27,442	30,170	2,472	74,45	269,70	1,29	4,64
81	1	1,01881	94,024	27,508	30,055	2,520	73,60	263,21	1,30	4,64
82	576	1,01882	94,182	28,184	30,359	2,517	70,74	267,24	1,19	4,59
83	234	1,01881	94,182	27,618	30,146	2,531	71,77	262,40	1,42	4,50
84	347	1,01880	94,182	27,529	30,122	2,520	71,22	268,24	1,25	4,76
85	946	1,01879	94,182	27,613	30,394	2,537	68,50	261,95	1,20	4,55
86	499	1,01878	94,261	27,824	30,335	2,523	72,63	268,23	1,28	4,72
87	274	1,01880	94,261	27,373	30,099	2,495	68,39	256,19	1,36	4,59
88	74	1,01879	94,261	27,619	30,225	2,493	69,50	264,09	1,35	4,48
89	879	1,01881	94,261	27,478	30,434	2,510	71,57	261,78	1,18	4,64
90	151	1,01879	94,261	27,603	30,391	2,525	72,16	263,31	1,37	4,62
91	45	1,01878	94,182	27,678	30,397	2,569	71,04	265,76	1,35	4,66

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Relative Dichte	Vorh. Alkohol g/L	Glucose g/l	Fructose g/l	L-Äpfelsäure g/l	Freie SO <sub>2</sub> mg/l	Ges. SO <sub>2</sub> mg/l	Kupfer mg/l	Eisen mg/l
92	17	1,01880	94,182	27,238	30,297	2,520	71,65	262,09	1,36	4,74
93	608	1,01882	94,182	27,515	30,276	2,508	70,29	263,32	1,31	4,83
94	303	1,01879	94,261	27,567	30,362	2,494	71,02	260,51	1,31	4,62
95	355	1,01880	94,261	27,638	30,549	2,511	69,92	263,66	1,13	4,74
96	37	1,01879	94,182	27,429	30,095	2,598	71,51	263,17	1,42	4,56

## Teil 2: Messergebnisse mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Relative Dichte	Vorhandener Alkohol g/l	Gesamtzucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l	Glycerin g/L	pH-Wert FTIR	Gesamt-säure g/l	Wein-säure g/l	Äpfel-säure g/l	Milch-säure g/l	Flüchtige Säure g/l	Citronen-säure g/L
1	551	1,01933	91,135	53,278	28,999	29,061	9,492	3,385	11,749	2,795	3,420	2,694	0,894	0,820
2	397	1,01923	91,358	53,376	29,076	29,025	9,281	3,376	11,788	2,825	3,429	2,711	0,861	0,817
3	475	1,01933	91,193	53,058	29,293	28,980	9,231	3,381	11,780	2,750	3,448	2,720	0,881	0,817
4	576	1,01930	91,499	53,450	29,156	29,134	9,426	3,381	11,763	2,768	3,448	2,700	0,881	0,818
5	778	1,01926	91,213	53,417	28,626	29,039	9,413	3,382	11,790	2,794	3,490	2,692	0,854	0,818
6	287	1,01925	91,206	53,460	28,853	29,219	9,293	3,387	11,790	2,786	3,475	2,689	0,857	0,817
7	842	1,01925	91,156	53,275	28,873	29,105	9,428	3,378	11,765	2,792	3,405	2,712	0,890	0,814
8	553	1,01922	91,310	53,011	29,009	29,183	9,341	3,388	11,811	2,780	3,416	2,723	0,870	0,816
9	827	1,01930	91,338	53,153	28,630	29,113	9,382	3,366	11,789	2,755	3,456	2,748	0,862	0,819
10	237	1,01927	91,188	53,484	28,902	29,227	9,446	3,376	11,785	2,781	3,385	2,699	0,861	0,817
11	879	1,01931	91,303	53,873	29,261	29,192	9,224	3,394	11,788	2,748	3,355	2,684	0,893	0,815
12	478	1,01938	91,239	53,235	28,811	29,034	9,358	3,393	11,772	2,740	3,476	2,735	0,883	0,817
13	144	1,01934	91,153	53,472	28,747	29,108	9,383	3,398	11,780	2,776	3,384	2,684	0,870	0,814
14	234	1,01933	91,253	53,366	28,819	29,112	9,410	3,378	11,785	2,777	3,545	2,658	0,862	0,820
15	355	1,01928	91,062	53,348	29,200	29,010	9,252	3,383	11,775	2,823	3,379	2,744	0,892	0,819
16	240	1,01931	91,087	53,536	28,893	29,099	9,295	3,376	11,785	2,800	3,401	2,735	0,865	0,819
17	861	1,01936	91,004	53,377	29,137	29,165	9,425	3,385	11,728	2,811	3,327	2,684	0,881	0,813
18	806	1,01929	91,267	53,743	28,966	29,137	9,495	3,392	11,778	2,756	3,407	2,691	0,896	0,817
19	390	1,01932	91,353	53,475	29,358	29,043	9,305	3,386	11,799	2,824	3,488	2,745	0,876	0,816
20	303	1,01925	91,155	53,195	29,065	29,028	9,237	3,379	11,764	2,781	3,465	2,686	0,860	0,814
21	687	1,01935	91,267	53,373	28,741	29,241	9,448	3,383	11,788	2,772	3,411	2,632	0,859	0,818

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Relative Dichte	Vorhandener Alkohol g/l	Gesamtzucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l	Glycerin g/L	pH-Wert FTIR	Gesamt-säure g/l	Wein-säure g/l	Äpfel-säure g/l	Milch-säure g/l	Flüchtige Säure g/l	Citronen-säure g/L
22	17	1,01930	91,101	53,434	28,778	28,955	9,532	3,383	11,733	2,740	3,459	2,695	0,882	0,817
23	1	1,01928	91,221	53,273	29,092	29,071	9,379	3,376	11,775	2,772	3,489	2,718	0,876	0,819
24	946	1,01938	91,368	53,914	28,654	29,284	9,302	3,390	11,786	2,739	3,483	2,719	0,870	0,819
25	253	1,01927	91,398	53,060	28,622	29,258	9,376	3,371	11,807	2,810	3,500	2,693	0,830	0,815
26	260	1,01932	91,520	53,412	29,305	28,902	9,286	3,400	11,774	2,769	3,471	2,732	0,887	0,817
27	255	1,01931	91,095	53,009	28,577	28,943	9,390	3,371	11,758	2,819	3,420	2,677	0,829	0,814
28	81	1,01936	91,276	53,457	29,161	28,871	9,179	3,388	11,762	2,734	3,483	2,717	0,838	0,816
29	96	1,01935	91,369	53,769	29,218	29,090	9,335	3,391	11,774	2,734	3,473	2,701	0,878	0,820
30	74	1,01927	91,386	53,333	28,873	29,143	9,376	3,384	11,788	2,765	3,527	2,667	0,857	0,819
31	643	1,01927	91,445	53,141	28,846	28,778	9,300	3,381	11,781	2,751	3,493	2,744	0,847	0,820
32	752	1,01930	91,125	53,144	28,469	29,024	9,458	3,374	11,763	2,802	3,521	2,644	0,849	0,817
33	204	1,01936	91,083	53,426	29,271	29,108	9,430	3,391	11,771	2,800	3,405	2,725	0,884	0,819
34	488	1,01928	91,459	53,621	29,034	29,295	9,313	3,377	11,804	2,739	3,471	2,709	0,849	0,815
35	37	1,01925	91,087	53,098	28,700	29,114	9,383	3,370	11,773	2,795	3,426	2,727	0,882	0,816
36	45	1,01932	91,411	53,087	29,088	29,179	9,384	3,375	11,786	2,721	3,512	2,691	0,842	0,817
37	499	1,01930	91,367	53,377	29,076	29,011	9,344	3,379	11,787	2,713	3,478	2,780	0,869	0,817
38	934	1,01939	91,072	53,226	29,550	29,144	9,387	3,395	11,777	2,713	3,457	2,748	0,892	0,820
39	608	1,01932	91,322	53,469	28,893	29,127	9,442	3,387	11,767	2,748	3,428	2,703	0,890	0,820
40	609	1,01923	91,444	53,595	28,811	29,155	9,293	3,368	11,776	2,775	3,434	2,660	0,839	0,814
41	61	1,01926	91,283	53,513	28,630	29,175	9,229	3,376	11,774	2,820	3,530	2,734	0,849	0,820
42	125	1,01933	91,173	53,369	29,069	29,194	9,290	3,390	11,789	2,760	3,430	2,773	0,894	0,821
43	274	1,01934	91,319	53,554	29,208	29,587	9,449	3,382	11,782	2,699	3,509	2,779	0,899	0,816
44	41	1,01929	91,486	53,381	29,089	29,023	9,448	3,392	11,749	2,752	3,517	2,751	0,869	0,820
45	347	1,01931	91,622	53,669	29,518	29,164	9,509	3,408	11,756	2,694	3,511	2,794	0,888	0,822
46	691	1,01937	91,265	53,336	29,049	28,949	9,185	3,394	11,771	2,736	3,463	2,716	0,869	0,815
47	810	1,01932	91,531	53,427	28,685	29,203	9,436	3,386	11,768	2,687	3,482	2,687	0,844	0,819
48	151	1,01928	91,367	53,509	29,040	28,994	9,192	3,380	11,767	2,751	3,476	2,707	0,853	0,820
49	827	1,01928	91,300	53,751	29,523	29,210	9,290	3,403	11,768	2,728	3,407	2,792	0,899	0,823
50	390	1,01928	91,390	53,504	29,216	28,936	9,412	3,389	11,753	2,774	3,473	2,729	0,851	0,823
51	810	1,01930	91,427	53,588	28,523	29,216	9,335	3,377	11,763	2,731	3,585	2,703	0,824	0,819
52	806	1,01925	91,105	53,431	28,828	29,240	9,354	3,384	11,760	2,770	3,497	2,684	0,854	0,818



Mess-Nr.	Probe-Nr.	Relative Dichte	Vorhandener Alkohol g/l	Gesamtzucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l	Glycerin g/L	pH-Wert FTIR	Gesamt-säure g/l	Wein-säure g/l	Äpfel-säure g/l	Milch-säure g/l	Flüchtige Säure g/l	Citronen-säure g/L
53	81	1,01931	91,263	53,533	29,037	29,009	9,347	3,394	11,765	2,784	3,501	2,700	0,846	0,820
54	253	1,01929	91,479	53,635	29,329	29,130	9,267	3,400	11,800	2,710	3,515	2,636	0,836	0,821
55	204	1,01928	91,545	53,298	28,717	29,028	9,366	3,377	11,811	2,740	3,525	2,715	0,834	0,825
56	96	1,01936	91,489	53,532	29,056	29,049	9,377	3,398	11,788	2,728	3,556	2,726	0,859	0,820
57	551	1,01933	91,285	53,265	29,475	28,891	9,180	3,392	11,788	2,790	3,518	2,677	0,861	0,818
58	488	1,01934	91,433	53,313	28,967	29,089	9,403	3,383	11,776	2,754	3,433	2,649	0,831	0,826
59	397	1,01924	91,574	53,543	29,361	29,040	9,260	3,392	11,783	2,713	3,445	2,728	0,868	0,822
60	41	1,01924	91,372	53,755	29,008	29,103	9,322	3,382	11,765	2,745	3,420	2,703	0,853	0,820
61	61	1,01931	91,326	53,316	29,145	28,951	9,229	3,372	11,775	2,819	3,513	2,729	0,850	0,825
62	842	1,01929	91,353	53,567	28,876	29,261	9,412	3,373	11,772	2,733	3,514	2,746	0,852	0,820
63	691	1,01930	91,333	53,819	29,181	29,165	9,394	3,394	11,766	2,719	3,520	2,687	0,875	0,815
64	553	1,01927	91,285	53,532	29,076	29,123	9,272	3,394	11,766	2,748	3,474	2,685	0,862	0,814
65	240	1,01937	91,580	53,417	29,382	29,026	9,517	3,393	11,772	2,687	3,506	2,725	0,874	0,819
66	861	1,01926	91,228	53,331	28,687	29,073	9,548	3,392	11,760	2,769	3,462	2,702	0,860	0,818
67	237	1,01926	91,462	53,310	29,391	29,091	9,438	3,391	11,771	2,685	3,449	2,812	0,887	0,825
68	144	1,01930	91,329	53,382	29,116	28,905	9,282	3,382	11,745	2,840	3,493	2,730	0,864	0,820
69	643	1,01932	91,359	53,520	29,437	29,023	9,354	3,397	11,745	2,760	3,483	2,719	0,896	0,819
70	125	1,01929	91,254	53,397	29,034	29,142	9,410	3,383	11,764	2,765	3,442	2,755	0,871	0,821
71	475	1,01934	91,440	53,460	29,190	28,889	9,322	3,399	11,779	2,695	3,500	2,670	0,854	0,819
72	478	1,01931	91,156	53,587	28,685	29,041	9,356	3,375	11,770	2,762	3,498	2,660	0,860	0,819
73	255	1,01934	91,271	53,876	29,253	29,099	9,300	3,398	11,755	2,768	3,413	2,691	0,882	0,816
74	287	1,01934	91,353	53,557	28,893	29,171	9,375	3,379	11,758	2,800	3,521	2,684	0,840	0,822
75	934	1,01936	91,092	53,423	28,850	29,183	9,359	3,385	11,746	2,802	3,467	2,698	0,838	0,819
76	778	1,01924	91,304	53,506	28,976	29,166	9,331	3,385	11,781	2,765	3,516	2,699	0,856	0,815
77	687	1,01932	91,278	53,587	29,252	29,155	9,289	3,398	11,769	2,796	3,456	2,746	0,861	0,816
78	752	1,01935	91,330	53,413	29,420	29,063	9,344	3,394	11,780	2,725	3,552	2,766	0,891	0,815
79	260	1,01940	91,255	53,291	29,063	29,095	9,406	3,391	11,779	2,768	3,503	2,688	0,859	0,822
80	609	1,01934	91,532	53,410	28,962	29,084	9,473	3,393	11,810	2,723	3,461	2,703	0,871	0,822
81	1	1,01938	91,387	53,556	28,994	29,188	9,455	3,388	11,782	2,763	3,463	2,751	0,841	0,821
82	576	1,01924	91,451	53,246	28,813	29,009	9,455	3,380	11,773	2,807	3,497	2,703	0,859	0,819
83	234	1,01930	91,346	53,529	29,117	29,099	9,387	3,388	11,762	2,700	3,506	2,719	0,879	0,818

Mess-Nr.	Probe-Nr.	Relative Dichte	Vorhandener Alkohol g/l	Gesamtzucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l	Glycerin g/L	pH-Wert FTIR	Gesamt-säure g/l	Wein-säure g/l	Äpfel-säure g/l	Milch-säure g/l	Flüchtige Säure g/l	Citronen-säure g/L
84	347	1,01931	91,192	53,324	28,693	28,926	9,461	3,383	11,781	2,779	3,426	2,697	0,851	0,815
85	946	1,01934	91,393	53,351	29,168	29,284	9,366	3,404	11,792	2,737	3,499	2,701	0,876	0,822
86	499	1,01934	91,549	53,589	29,303	29,113	9,325	3,395	11,755	2,771	3,529	2,685	0,874	0,818
87	274	1,01930	91,512	53,229	28,839	28,863	9,445	3,391	11,754	2,849	3,558	2,755	0,871	0,820
88	74	1,01933	91,432	53,758	29,026	29,483	9,302	3,379	11,822	2,758	3,514	2,709	0,832	0,815
89	879	1,01925	91,711	52,988	28,632	28,822	9,421	3,390	11,772	2,763	3,533	2,784	0,841	0,825
90	151	1,01927	91,422	53,432	29,167	29,229	9,253	3,390	11,799	2,729	3,553	2,687	0,842	0,819
91	45	1,01926	91,574	53,707	28,251	29,467	9,371	3,390	11,788	2,699	3,550	2,724	0,848	0,817
92	17	1,01937	91,421	53,344	28,718	29,471	9,427	3,386	11,804	2,607	3,499	2,670	0,850	0,818
93	608	1,01924	91,307	53,943	29,039	29,537	9,369	3,397	11,784	2,676	3,441	2,696	0,867	0,815
94	303	1,01936	91,515	53,142	29,080	29,071	9,494	3,391	11,762	2,688	3,535	2,749	0,885	0,819
95	355	1,01926	91,410	53,400	28,755	29,017	9,456	3,394	11,786	2,763	3,544	2,734	0,864	0,827
96	37	1,01938	91,390	53,237	28,921	29,119	9,340	3,384	11,808	2,751	3,536	2,678	0,845	0,821