DEUTSCHE WEINANALYTIKER E.V.

VERBAND DER AMTLICH ZUGELASSENEN WEINLABORATORIEN

Laborvergleichsuntersuchung 2021

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

Berichterstatterin: Gisela Ruhnke
Im Sand 20a
67376 Harthausen

Stand: 18.07.2022

Zum Gedenken an Herrn Dr. Reinhard Ristow († 31.08.2021)

Herr Dr. Reinhard Ristow wurde am 24. November 1935 in Bonn geboren. Nach dem Studium der Chemie und Lebensmittelchemie in Bonn und Hamburg promovierte er 1967 an dem Lehrstuhl für Lebensmittelchemie der Universität Hamburg. Nach einer Zwischenstation als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für tierärztliche Nahrungsmittelkunde der Universität Gießen widmete er sich ab 1972 beim Chemischen Untersuchungsamt Koblenz, dessen Leitung er 1977 übernahm, wieder ganz dem Verbraucherschutz. Am 1. September 1983 wurde Reinhard Ristow bis zu seinem Eintritt in den Ruhestand im November 2000 Leiter des Chemischen Untersuchungsamtes Speyers, dem heutigen Institut für Lebensmittelchemie Speyer im Landesuntersuchungsamt.

Der Name Ristow ist untrennbar mit der Durchführung von Wein-Ringversuchen verbunden, die er seit 1993 regelmäßig als externe Qualitätskontrolle für alle Wein untersuchenden Laboratorien durchführte. Bis zuletzt war er sehr engagiert und aktiv bei seiner „Lebensaufgabe“. Auf der Mitgliederversammlung der Deutschen Weinanalytiker e.V. am 25. Juni 2021 wurde seine wissenschaftliche Tätigkeit für den Verband mit der Verleihung der Ehrenmitgliedschaft gewürdigt.

Reinhard Ristow initiierte 1985 den ersten Ringversuch mit den Laboratorien der Interessengemeinschaft (IG) Weinchemie Rheinland-Pfalz e.V. (ab 1991 Deutsche Weinanalytiker e.V.) und den Chemischen Untersuchungsämtern in Rheinland-Pfalz.

Ab 1990 begleitete er die wissenschaftlichen Aspekte bei der Produktion einer Standardlösung für die Weinanalytik. Seit 1993 hält der Verband Standardlösungen zur Qualitätskontrolle der Analytik bereit, die unter der Leitung von Reinhard Ristow hergestellt und regelmäßig überprüft wurden. 2002 wurde Reinhard Ristow durch den damaligen Vorsitzenden Jochen Neumann zum wissenschaftlichen Berater in den Verband der Deutschen Weinanalytiker berufen.

Reinhard Ristow engagierte sich seit der Gründung im Jahr 2003 im Wissenschaftlichen Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung in der amtlichen Qualitätsweinanalytik. Ab diesem Zeitpunkt wurden von ihm auch die FTIR-Laborvergleichsuntersuchungen durchgeführt, an die sich mit einem Wein auch die Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz angliederte.

Reinhard Ristow wurde 85 Jahre alt. Er hinterlässt nicht nur im Verband der Deutschen Weinanalytiker eine sehr große Lücke.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 6

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung 6
2.1 Untersuchungsmaterial 6
2.1.1 Herstellung des Untersuchungsgutes 6
2.1.2 Ergebnisse der Homogenitätsprüfung 7
2.1.3 Verteilung des Untersuchungsgutes 8
2.2 Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang 8
2.3 Übermittlung und Behandlung der Ergebnisse 9

3 Grundlagen für die Auswertung einer Laborvergleichsuntersuchung 10
3.1 Median – wahrer Wert 11
3.2 Standardabweichung 11
3.3 Zielstandardabweichung 12
3.3.1 Zielstandardabweichung aus der Vergleichsstandardabweichung 12
3.3.2 Zielstandardabweichung nach Horwitz 12
3.3.3 Empfehlung der Arbeitsgruppe „Wein und Spirituosen“ des ALS 13
3.3.4 Auswahl der Zielstandardabweichung 13
3.4 Bewertung der Laborergebnisse mittels Z-Score 13
3.5 Bewertung der Laborergebnisse – berücksichtigte Untersuchungsverfahren 14
3.6 Besonderheiten bei der Auswertung von FTIR-Ergebnissen 14
3.7 Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung 15
3.7.1 Horrat-Wert 15
3.7.2 Standardfehler – Zuverlässigkeit des Bezugswertes 16

4 Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung – herkömmliche Ergebnisse 16

5 Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden 19
5.1 Vorhandener Alkohol 19
5.2 Vergärbare Zucker 19
5.3 Gesamte Äpfelsäure 20
5.4 Citronensäure 20
5.5 Sorbinsäure 20
5.6 Acetat 21
5.7 Flüchtige Säure 21
5.8 Schweflige Säure und Reduktone 22
5.8.1 Reduktone 22
5.8.2 Freie Schweflige Säure 23
5.8.3 Gesamte Schweflige Säure 23
5.9 Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie 24

6 Ergebnisse zu den einzelnen Parametern 29
6.1 Darstellung der analytischen Ergebnisse 29
6.1.1 Aufbau der Laborergebnistabelle 29
6.1.2 Aufbau der Tabelle der deskriptiven Ergebnisse 29
6.1.3 Aufbau der Tabelle Methodenübersicht 30
6.1.4 Aufbau der Graphiken 30

6.2 Relative Dichte 20 °C/20 °C 31
6.2.1 Laborergebnisse 31
6.2.2 Deskriptive Ergebnisse 32
6.2.3 Methodenübersicht 33
6.3 Gesamtalkohol [g/L] 34
6.3.1 Laborergebnisse 34
6.3.2 Deskriptive Ergebnisse 35
6.3.3 Methodenübersicht 35
6.4 Vorhandener Alkohol [g/L] 37
6.4.1 Laborergebnisse 37
6.4.2 Deskriptive Ergebnisse 38
6.4.3 Methodenübersicht 39
6.5 Gesamtextrakt [g/L] 40
6.5.1 Laborergebnisse 40
6.5.2 Deskriptive Ergebnisse 41
6.5.3 Methodenübersicht 41
6.6 Zuckerfreier Extrakt [g/L] 43
6.6.1 Laborergebnisse 43
6.6.2 Deskriptive Ergebnisse 44
6.6.3 Methodenübersicht 44
6.7 Vergärbare Zucker [g/L] 46
6.7.1 Laborergebnisse 46
6.7.2 Deskriptive Ergebnisse 47
6.7.3 Methodenübersicht 48
6.8 Glucose [g/L] 49
6.8.1 Laborergebnisse 49
6.8.2 Deskriptive Ergebnisse 50
6.8.3 Methodenübersicht 50
6.9 Fructose [g/L] 52
6.9.1 Laborergebnisse 52
6.9.2 Deskriptive Ergebnisse 53
6.9.3 Methodenübersicht 53
6.10 Glycerin [g/L] 55
6.10.1 Laborergebnisse 55
6.10.2 Deskriptive Ergebnisse 55
6.10.1 Methodenübersicht 56
6.11 pH-Wert 57
6.11.1 Laborergebnisse 57
6.11.2 Deskriptive Ergebnisse 58
6.11.3 Methodenübersicht 58
6.12 Gesamtsäure [g/L] 60
6.12.1 Laborergebnisse 60
6.12.2 Deskriptive Ergebnisse 61
6.12.3 Methodenübersicht 62
6.13 Weinsäure [g/L] 63
6.13.1 Laborergebnisse 63
6.13.2 Deskriptive Ergebnisse 64
6.13.3 Methodenübersicht 64
6.14 Gesamte Äpfelsäure [g/L] 66
6.14.1 Laborergebnisse 66
6.14.2 Methodenübersicht 66
6.14.3 Deskriptive Ergebnisse 67

6.15 L-Äpfelsäure [g/L] 68
6.15.1 Laborergebnisse 68
6.15.2 Deskriptive Ergebnisse 68
6.15.3 Methodenübersicht 68
6.16 Gesamte Milchsäure [g/L] 70
6.16.1 Laborergebnisse 70
6.16.2 Methodenübersicht 70
6.16.3 Deskriptive Ergebnisse 71
6.17 L-Milchsäure [g/L] 72
6.17.1 Laborergebnisse 72
6.17.2 Deskriptive Ergebnisse 72
6.17.3 Methodenübersicht 72
6.18 Citronensäure [mg/L] 74
6.18.1 Laborergebnisse 74
6.18.2 Deskriptive Ergebnisse 74
6.18.3 Methodenübersicht 74
6.19 Sorbinsäure [mg/L] 76
6.19.1 Laborergebnisse 76
6.19.2 Deskriptive Ergebnisse 76
6.19.3 Methodenübersicht 76
6.20 Acetat (als Essigsäure) [g/L] 78
6.20.1 Laborergebnisse 78
6.20.2 Methodenübersicht 78
6.20.3 Deskriptive Ergebnisse 79
6.21 Flüchtige Säure [g/L] 80
6.21.1 Laborergebnisse 80
6.21.2 Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren 81
6.21.3 Deskriptive Ergebnisse 81
6.21.4 Methodenübersicht 82
6.22 Reduktone [mg/L] 83
6.22.1 Laborergebnisse 83
6.22.2 Deskriptive Ergebnisse 84
6.22.3 Methodenübersicht 84
6.23 Freie Schweflige Säure [mg/L] 86
6.23.1 Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss 86
6.23.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren 86
6.23.3 Deskriptive Ergebnisse 87
6.23.4 Methodenübersicht 88
6.24 Gesamte Schweflige Säure [mg/L] 90
6.24.1 Laborergebnisse 90
6.24.2 Methodenübersicht 91
6.24.3 Deskriptive Ergebnisse 92

7 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer 94

1 Einleitung

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

Der vorliegende Bericht beschreibt die Durchführung und die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker, für die ein Untersuchungszeitraum zwischen dem 18. Oktober und dem 30. November 2021 festgelegt war. Dieser Termin berücksichtigt einerseits die Empfehlung des Beirates des Verbandes, einen optimalen zeitlichen Abstand von etwa sechs Monaten zu der Laborvergleichsuntersuchung der Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz zu wählen und zum anderen den frühen Zeitpunkt der Lese sowie die damit verbundene Arbeitssituation bei einem großen Anteil der Laboratorien. Im Folgenden wird über die Ergebnisse berichtet.

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung

Die Durchführung und die Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung 2021 erfolgte nach „The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories: Pure & Applied Chemistry 78, 145-196 (2006)“ unter Berücksichtigung der wesentlichen Elemente von ISO 17043:2010 und ISO 13528:2015. Die "Allgemeinen Regeln und Verfahrensweisen zu Laborvergleichsuntersuchungen der Deutschen Weinanalytiker" sind auf der Homepage des Verbandes veröffentlicht.

2.1 Untersuchungsmaterial

2.1.1 Herstellung des Untersuchungsgutes

Für die Durchführung der Untersuchungen wurde als Grundwein ein Weißwein der Rebsorte Müller-Thurgau verwendet, dessen Zusammensetzung so eingestellt wurde, dass 44 Parameter in analytisch relevanten Konzentrationen vorliegen und sinnvoll bestimmt werden können. Dieses Prüfgut ist als zukünftige Standardlösung für die Weinanalytik vorgesehen, die für mehrere Jahre als Referenzwein zur Verfügung stehen soll. Der Verband der Deutschen Weinanalytiker hat deshalb bereits 2020 eine entsprechende Menge des Produktes hergestellt. Nähere Angaben zu den Zusätzen und den Ergebnissen der produktionsbegleitenden

Analysen werden in dem gesonderten Bericht zur Feststellung der Bezugswerte für die neue Charge der Standardlösung dokumentiert. Das Prüfgut wurde auch im Rahmen einer von der „Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen GbR, Ute und Ralf Lippold, Herbolzheim" durchgeführten Laburvergleichsuntersuchung eingesetzt. Damit wurde die langjährige Zusammenarbeit zwischen dem Verband Deutscher Weinanalytiker und der LVU GbR bei der Ermittlung der Bezugswerte fortgesetzt.

2.1.2 Ergebnisse der Homogenitätsprüfung

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

Die einzelnen Messergebnisse der Homogenitätsprüfung werden in dem Bericht zur Feststellung der Bezugswerte für die neue Charge der Standardlösung dokumentiert. Die Auswertung der Homogenitäts-Messungen erfolgte unter graphischer Prüfung auf Anomalitäten, Korrelationen der Messergebnisse zur Messfolge und Probenfolge, Varianzanalyse und Prüfung auf ausreichende Homogenität nach Fearn und Thompson (A New Test for Sufficient Homogeneity, Analyst 126 (2001), 1414-1417). Wie häufig zu beobachten, weichen einzelne Messwerte in der graphischen Darstellung auffällig von den übrigen Messergebnissen ab, ohne dass es sich tatsächlich um Ausreißer handelt. Bei den FTIR-Messungen traten bei einzelnen Messergebnissen von sieben Proben Störungen auf, wobei jedoch jeweils ein Messwert der Wiederholungen im Kernbereich der Streuung lag. Es wurden alternative Auswertungen unter Ausschluss auffälliger Messwerte im AOAC-Grubbs-Test und aufgrund der Mitteilung des Labors über die auffälligen Messwerte durchgeführt, die für die Eignung der Messergebnisse des einzelnen Parameters zur Beurteilung der Homogenität zu übereinstimmenden Ergebnissen führten. Über die Eignung des Prüfgutes entscheiden die Ergebnisse der Varianzanalyse. Liegt der Quotient aus der Wiederholstandardabweichung (Fehler s_r) und der Zielstandardabweichung (s_Z) unter 0,5, so belegt er die Gültigkeit eines nicht signifikanten Ergebnisses der Varianzanalyse. Diese Bedingung ist für die Ergebnisse der FTIR-Parameter Dichte, Vorhandener Alkohol, Glucose, Äpfelsäure, Milchsäure und Flüchtige Säure nicht erfüllt. Sie tragen deshalb nicht zur Entscheidung über die Homogenität bei. Die Messergebnisse der übrigen FTIR-Parameter bestätigen die Homogenität. Die statistische Behandlung der Nicht-FTIR-Ergebnisse zeigt außer für Kupfer keine signifikanten Er-

gebnisse und bestätigt ebenfalls die Homogenität der Charge. Die Messergebnisse der Kupferbestimmung sind sogar so gut reproduzierbar, dass die Varianzanalyse eine "Inhomogenität" anzeigt, die aber nach den weiteren Kriterien nicht erheblich ist. Der nach Fearn und Thompson ermittelte Höchstwert für die Standardabweichung zwischen den Proben (s_{Pr}) wird nicht überschritten. Damit ist das Prüfgut nach den Ergebnissen der statistischen Prüfung für die Verwendung bei Laborvergleichsuntersuchungen und als Standardlösung für die Weinanalytik geeignet.

Die Ergebnisse der Varianzanalyse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Varianzanalyse

	Mittelwert	N	F	p	Standardabweichungen			Quotienten		Maximal tolerierter Wert für s_{Pr}
					Fehler (s_r)	Proben (s_{Pr})	Ziel (s_z)	s_r/s_z	s_{Pr}/s_z	
Rel. Dichte dens.	1,015234	48	1,3328	0,1624	0,000038	0,000015	0,000132	0,286	0,117	0,000051
Dichte FTIR	1,015938	41	0,7281	0,8537	0,000079		0,000132	0,600		0,000064
Vorh. Alkohol FTIR	97,165	41	0,9007	0,6374	0,2835		0,535	0,530		0,245
Gesamtzucker FTIR	51,821	48	0,7252	0,8638	0,5830		1,442	0,404		0,600
Glucose FTIR	25,302	41	0,7444	0,8363	0,4266		0,726	0,588		0,348
Fructose FTIR	28,706	41	0,7407	0,8404	0,1978		0,818	0,242		0,307
Glycerin FTIR	9,076	48	0,5627	0,9747	0,1437		0,368	0,390		0,152
pH-Wert FTIR	3,184	48	0,7986	0,7789	0,0219		0,0476	0,460		0,0206
Gesamtsäure FTIR	10,826	48	0,6678	0,9158	0,0280		0,107	0,262		0,041
Weinsäure FTIR	2,492	41	1,2441	0,2391	0,0507	0,0184	0,123	0,413	0,150	0,0514
Äpfelsäure FTIR	3,954	41	0,6069	0,9506	0,0874		0,118	0,739		0,0639
Milchsäure FTIR	0,946	41	0,7171	0,8649	0,1206		0,0540	2,236		0,0697
Flüchtige Säure FTIR	0,986	41	0,9445	0,5773	0,0469		0,0559	0,840		0,033
Citronensäure FTIR	0,679	48	0,8666	0,6878	0,0036		0,0232	0,157		0,008
Glucose enzymat.	23,010	48	0,7410	0,8471	0,1217		0,664	0,183		0,242
Fructose enzymat.	30,980	48	1,2248	0,2433	0,1640	0,0550	0,879	0,187	0,063	0,321
L-Äpfelsäure enz.	2,959	48	0,7320	0,8567	0,0161		0,093	0,173		0,034
Freie SO_2 mg/l	51,938	48	0,4798	0,9935	1,9257		4,586	0,420		1,930
Gesamte SO_2 mg/l	170,031	48	1,0630	0,4167	2,0078	0,3564	5,36	0,375	0,067	2,183
Eisen mg/l	2,886	48	0,9259	0,6037	0,1246		0,394	0,316		0,154
Kupfer mg/l	1,377	48	2,4670	0,0011	0,0135	0,0116	0,210	0,064	0,055	0,074

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

2.1.3 Verteilung des Untersuchungsgutes

Jeder Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung erhielt 3 Flaschen zu je 0,25 L des Prüfgutes. Der Versand geschah in der Regel über einen Paketdienst. 9 Teilnehmer erhielten das Material durch Kurier. Insgesamt wurde das Untersuchungsgut 73 Laboratorien einschließlich 5 externer Teilnehmer zugestellt.

2.2 Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang

Die Laboratorien erhielten mit den Probenflaschen ein Begleitschreiben. Mit diesem wurden sie insbesondere auf vermutlich von der Alltagspraxis abweichende Punkte aufmerksam gemacht. Dies betraf sowohl formale Anforderungen wie die Anzahl gültiger Ziffern oder die Vollständigkeit erbetener Zusatzauskünfte als auch fachliche Hinweise wie den maßgeblichen Zuckerbegriff oder die zweckmäßige Vorgehensweise bei der Bestimmung schwieriger Parameter wie Flüchtige Säure. Zur jodometrischen Bestimmung der Schwefligen Säure wurde darauf hingewiesen, dass in diesem Falle, obwohl ein Weißwein-Prüfgut, die Bestimmung des Gehaltes an Reduktonen unter Einhalten einer kurzen Reaktionszeit von 5 Minu-

ten zur Bindung der Freien Schwefligen Säure und die Mitteilung des Wertes notwendig war, weil der Grundwein Ascorbinsäure enthielt. Bei der Ergebnismitteilung mussten die verwendeten Analysenmethoden so angegeben werden, dass eindeutig erkennbar war, ob um den Gehalt an Reduktonen korrigiert wurde. Schließlich war – vor allem als Arbeitshilfsmittel – ein Formblatt beigefügt, aus dem die sinnvoll zu bestimmenden Parameter ersichtlich waren.

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

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

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

2.3 Übermittlung und Behandlung der Ergebnisse

Als Abgabetermin wurde im Informationsschreiben der 30.11.2021 und – für den Fall, dass kein abweichender Termin vereinbart wurde - als Ausschlusstermin der 06.12.2021 genannt. Die Übermittlung der Ergebnisse erfolgte von 53 Teilnehmern termingerecht. Einige Teilnehmer hatten um Fristverlängerung gebeten, einige wurden per E-Mail oder telefonisch erinnert und erhielten eine individuelle Nachfrist. Bis zum 28.12.2021 wurden von 68 Teilnehmern Ergebnisse eingesandt. In 5 Labors wurde die Probe aus unterschiedlichen Gründen nicht untersucht. 2 Teilnehmer haben für einzelne Parameter zusätzliche herkömmliche

Ergebnisse mitgeteilt. Für diese Ergebnisreihen wurde die in der Reihenfolge des Einganges der Ergebnisse vergebene Nummer für die Auswertung (Auswertenummer) jeweils um 100 erhöht. Weitere 2 Teilnehmer teilten zusätzliche Ergebnisse mit ^{1}H-Kernresonanzspektroskopie (^{1}H-NMR) mit. Diesen Ergebnissen wurden die Auswertenummern 180 und 181 zugeteilt.

Zur Mitteilung der Ergebnisse machten 62 Teilnehmer von der für die eigene Ergebniseingabe und die weitere Bearbeitung vorteilhaften Exceldatei Gebrauch. 3 Teilnehmer benutzten dazu ein freies Kalkulationsprogramm zur Eingabe der Ergebnisse und sandten diese im zugehörigen ods-Format oder nach Abspeichern im xls- bzw. xlsx-Format ein. Insbesondere letztere Dateien wurden hierbei beschädigt, sodass sie nur mit zusätzlichem Aufwand verarbeitet werden konnten. Daher ist es besser nach Bearbeitung der Datei mit Open oder Libre Office Calc sie im ods-Format einzusenden. 4 Teilnehmer verwendeten andere Dateiformate und 2 Teilnehmer sandten die zur Verfügung gestellten Formulare per Post ein.

Zusätzliche Ergebnisse der FTIR-Untersuchung teilten 29 Laboratorien mit. Für diese Ergebnisreihen wurde die Auswertenummer des Teilnehmers jeweils um 200 erhöht. Soweit FTIR-Laborergebnisse doppelt, d. h. sowohl als Bestandteil der normalen Ergebnisreihe als auch der Reihe der FTIR-Untersuchungsergebnisse mitgeteilt wurden, wurden sie in der Ergebnisreihe mit herkömmlichen Methoden gelöscht, weil solche Ergebnisse nicht doppelt in die Auswertung der FTIR-Untersuchungsergebnisse eingehen dürfen. 3 Teilnehmer sandten ausschließlich FTIR-Ergebnisse ein.

Falsche Methodenangaben können im Falle der Notwendigkeit einer nach Bestimmungsverfahren differenzierenden Auswertung den Bezugswert beeinflussen. Bei den Methoden gab es insbesondere bei den berechneten Parametern viele Fehleinträge in den Excelergebnismappen der Teilnehmer, so dass in großem Umfang Rückfragen notwendig wurden.

3 Grundlagen für die Auswertung einer Laborvergleichsuntersuchung

Jede Analytik hat das Ziel, den wahren Gehalt an einem Stoff zu ermitteln. Erfahrungsgemäß wird aber bei wiederholter Durchführung einer Analyse, auch wenn dies mit großer Sorgfalt und fachlich korrekt geschieht, nicht immer derselbe Wert, sondern eine Schar mehr oder weniger unterschiedlicher Werte erhalten. Ein gewisses Maß an Streuung der Werte wird daher als unvermeidlich anerkannt. Folglich geht man davon aus, dass der wahre Gehalt des Stoffes im Zentrum der Werte zu finden und ein Untersuchungsergebnis umso besser ist, je näher es diesem wahren Gehalt kommt.

Auch bei einer Laborvergleichsuntersuchung wird für einen Parameter eine Schar von Werten erhalten, deren Güte bewertet werden soll. Hierzu sind zwei Beurteilungsgrößen erforderlich, ein „wahrer Wert“ und ein Maß für die als unvermeidbar akzeptierte Streuung.

3.1 Median – wahrer Wert

Als „wahrer Wert“ eines Parameters und als zentrale Bezugsgröße für die Bewertungen wird der Median aller eingesandten Einzelergebnisse verwendet. Der Median ist der mittlere Wert der nach der Größe geordneten Messergebnisse; bei einer geraden Anzahl von Werten ist er das arithmetische Mittel der beiden in der Mitte liegenden Werte.

Der Median wird dem Mittelwert vorgezogen, weil erfahrungsgemäß in einer Laborvergleichsuntersuchung einzelne Ergebnisse auftreten, die deutlich von den anderen Ergebnissen abweichen. Handelt es sich hierbei um einseitige Abweichungen, so wird in der Regel der Mittelwert deutlich verändert, während der Median kaum beeinflusst wird. Der Median charakterisiert ein Datenkollektiv auch dann sinnvoll, wenn eine mehrgipflige Verteilung, z. B. durch methodenbedingt systematisch unterschiedliche Ergebnisse, vorliegt. Bei einer Normalverteilung bzw. nach einer Elimination von einseitigen Ausreißern stimmen Median und Mittelwert nahezu überein. Daher ist der Median zur Schätzung des „wahren Wertes“ besser geeignet als der Mittelwert.

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

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

3.2 Standardabweichung

Das übliche Maß für die Streuung von Analysenergebnissen ist die Standardabweichung. Sie ist aufgrund des Berechnungsverfahrens stets so groß, dass bei einer Normalverteilung 68,3 % der Werte, auf denen die Berechnung beruht, im Bereich des Mittelwertes ± einer Standardabweichung und etwa 95 % dieser Werte im Bereich der Mittelwertes ± des doppelten Betrages dieser Standardabweichung liegen.

Die Standardabweichung, hier genauer die Standardabweichung zwischen den Laboratorien, ist ein sinnvolles Maß zur Beschreibung der gegebenen Qualität der Ergebnisse einer Laborvergleichsuntersuchung. Sie wird daher für jeden Parameter zunächst unter Einbeziehung aller Analysenergebnisse berechnet.

Eine aus den Ergebnissen der beteiligten Laboratorien berechnete Standardabweichung ist jedoch von diesen abhängig und daher nicht zu einer unabhängigen Bewertung der Einzelergebnisse geeignet. Diese Bedenken treffen grundsätzlich auch zu, wenn das Streumaß für die Bewertung der Einzelergebnisse mit den robusten statistischen Verfahren ermittelt wird. Bei deren Anwendung wird der Einfluss stark abweichender Befunde zwar vermindert, diese werden aber nicht eliminiert. Zur objektiven Bewertung der Ergebnisse sollte möglichst ein Maßstab der Streuung verwendet werden, der unabhängig von der jeweiligen Laborvergleichsuntersuchung ermittelt wurde, die Zielstandardabweichung.

3.3 Zielstandardabweichung

Die in Abschnitt 2 zitierten Regeln für Laborvergleichsuntersuchungen lassen die Verwendung verschiedener geeigneter Zielstandardabweichungen zu.

3.3.1 Zielstandardabweichung aus der Vergleichsstandardabweichung

Experimentell ermittelte Zielstandardabweichungen beschreiben nach allgemeinen, praktischen Erfahrungen bei verbreiteten, gut trainierten Standardverfahren und Konzentrationen, wie sie in der Qualitätsweinanalyse zu bestimmen sind, in der Regel zutreffend die bei sorgfältiger Arbeitsweise einhaltbaren Streuungen. Sie sind daher in der Regel vorrangig als Maßstab der zulässigen Streuung geeignet.

Zur Bewertung von Laborvergleichsuntersuchungen im Weinbereich kommen vor allem die in Ringversuchen ermittelten Standardabweichungen aus der Methodensammlung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein (OIV) in Betracht. Viele der zur Untersuchung von Wein angewandten OIV-Methoden enthalten experimentell ermittelte Angaben über die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit[1] der Untersuchungsergebnisse. Aus der in den Methodenbeschreibungen angegebenen, in Ringversuchen ermittelten Wiederholbarkeit r bzw. der Vergleichbarkeit R ergibt sich die Wiederholstandardabweichung s_r bzw. die Vergleichsstandardabweichung s_R, indem Wiederholbarkeit bzw. Vergleichbarkeit durch den Faktor 2,8 dividiert werden.

3.3.2 Zielstandardabweichung nach Horwitz

Fehlen experimentelle, in Ringversuchen ermittelte Daten, so kann auf ein von Horwitz (Analytical Chemistry 54 (1982), S. 67A-76A) auf der Basis zahlreicher Auswertungen methodenprüfender Ringversuche entwickeltes Verfahren zur Berechnung der zwischen Ergebnissen verschiedener Laboratorien zu erwartenden Streuung zurück gegriffen werden. Diese Berechnung erfolgt in Abhängigkeit von der Konzentration des Analyten nach der Formel:

$$\%s_H = 2 \text{ ^ } (1 - 0{,}5 \log (M))$$

mit $\%s_H$= relative (prozentuale) Standardabweichung zwischen Laboratorien

und M = Median oder Gesamtmittelwert.

M wird in relativen Konzentrationseinheiten eingesetzt, z. B. entspricht 1 g/L einer relativen Konzentration von 0,001 kg/L.

[1] Die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit, nach DIN ISO 5725 Wiederholgrenze und Vergleichsgrenze genannt, sind Parameter, mit denen sich die Präzision einer gegebenen Methode beschreiben lässt. Der Wert der Wiederholgrenze entspricht der maximalen absoluten Differenz zweier Analysenergebnisse, die man bei Anwendung der gegebenen Methode zur Untersuchung eines Probematerials unter gleichen Bedingungen (ein Mitarbeiter, gleiche Geräte, Labor oder Analysenzeitpunkt) bei vorgegebener statistischer Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Die Vergleichsgrenze entspricht der maximalen absoluten Differenz zweier Analysenergebnisse, die man bei Anwendung der identischen Methode zur Untersuchung von identischem Probematerial unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Mitarbeiter, Geräte, Laboratorien oder Aufarbeitungszeiten) bei vorgegebener statistischer Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Sofern bei den Analysenverfahren nichts anderes vermerkt wird, beträgt diese Wahrscheinlichkeit 95 %.

Die Einhaltung der Wiederholbarkeit kann innerhalb jedes einzelnen Labors geprüft und nachgewiesen werden. Für die Vergleichbarkeit kann dies bevorzugt durch die Teilnahme an einer gemeinschaftlichen Untersuchung einheitlichen Probenmateriales durch eine größere Zahl von Laboratorien, einer Laborvergleichsuntersuchung, belegt werden.

Thompson und Lowthian (Analyst 120 (1995), S. 271-272) haben gezeigt, dass die Präzision in Laborvergleichsuntersuchungen ebenfalls einer Funktion dieses Typs folgt.

Aus dieser relativen Standardabweichung wird der Wert der Zielstandardabweichung s_H berechnet nach:

$$s_H = (\%s_H / 100) * M$$

3.3.3 Empfehlung der Arbeitsgruppe „Wein und Spirituosen“ des ALS

Die Arbeitsgruppe „Wein und Spirituosen“ des Arbeitskreises Lebensmittelchemischer Sachverständiger der Länder und des Bundes (ALS) hat empfohlen, für die Bewertung der Leistungen eines Labors in einer Wein-Laborvergleichsuntersuchung grundsätzlich Zielstandardabweichungen heranzuziehen, die aus den statistischen Kennzahlen der in der Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 genannten Referenzmethoden oder aus Ringversuchen des ehemaligen Bundesgesundheitsamtes stammen. Die berechnete Zielstandardabweichung nach Horwitz soll nur dann angewendet werden, wenn kein experimentell begründeter Wert zur Verfügung steht.

3.3.4 Auswahl der Zielstandardabweichung

Für die Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker werden auf der Basis der vorstehenden Überlegungen für die Bewertung der Laborleistung die Zielstandardabweichungen vorrangig aus den Referenzmethoden bzw. in den OIV-Methoden genannten Vergleichbarkeiten abgeleitet.

Soweit die Referenzmethode keine geeigneten Daten enthält oder diese sich als ungeeignet erweisen, kommen andere akzeptierte experimentelle Daten, z. B. aus Ringversuchen des ehemaligen Bundesgesundheitsamtes, in Betracht, die durch Laboratorien ermittelt wurden, die in der Anwendung der Methoden, insbesondere auf Wein, erfahren sind.

Fehlen experimentelle Daten wird zur Bewertung der Laborleistung die nach Horwitz berechnete Zielstandardabweichung eingesetzt.

3.4 Bewertung der Laborergebnisse mittels Z-Score

Alle Laborergebnisse werden durch Z-Scores bewertet. Der Z-Score wird für jeden Parameter und jedes Untersuchungsergebnis eines Labors mit Hilfe der Zielstandardabweichung berechnet nach:

$$Z = (m - M) / s_Z$$

mit
Z = Wert des Z-Scores
m = Untersuchungsergebnis des Labors
M = Median der Untersuchungsergebnisse
s_Z = Zielstandardabweichung.

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

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

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

3.5 Bewertung der Laborergebnisse – berücksichtigte Untersuchungsverfahren

Grundlage der Bewertung der Laborleistung sind in der Regel die Ergebnisse aller herkömmlichen physikalisch-chemischen Untersuchungsverfahren. Ein Einfluss der Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) sowie der ^{1}H-Kernresonanzspektroskopie wird grundsätzlich ausgeschlossen.
Weiterhin werden aufgrund fachlicher und rechtlicher Erwägungen bei den in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführten Parametern nur die Ergebnisse der jeweils genannten Methoden zur Ermittlung der zentralen Bewertungsgrößen Median (als Vertreter des "wahren" Wertes), Standardabweichung der Laborergebnisse und der „herkömmlichen“ Zielstandardabweichung verwendet.

Tabelle 2:

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

3.6 Besonderheiten bei der Auswertung von FTIR-Ergebnissen

Die mittels FTIR-Verfahren erhaltenen Ergebnisse werden entsprechend der Empfehlung des Wissenschaftlichen Arbeitsausschusses FTIR-Kalibrierung stets unter Bezugnahme auf den Median der Ergebnisse der anderen Analyseverfahren ausgewertet. Soweit sie nur in einem Befund gemeinsam mit den Ergebnissen herkömmlicher Methoden mitgeteilt werden, erfolgt die Bewertung mit dem – in der Regel strengeren – Leistungskriterium (Zielstandardabweichung), das auf die Bewertung der Ergebnisse aller anderen Methoden angewendet wird. Somit werden nur die als gesonderte Ergebnisreihen mitgeteilten FTIR-Untersuchungsergebnisse mit dem speziell empfohlenen, in der Regel großzügigeren Leistungskriterium, der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichung ($s_{Ü\ FTIR}$) bewertet. Dies berücksichtigt auch, dass die Präzision der FTIR-Methode – auch infolge von Matrixeffekten – in der Regel geringer ist als die Präzision der Ergebnisse herkömmlicher Ver-

fahren und dass die FTIR-Methode, abgesehen von den für die amtliche Qualitätsweinanalyse zugelassenen Parametern, von vielen Teilnehmern nur zu orientierenden Untersuchungen benutzt wird und für einige Parameter nur orientierende Ergebnisse liefert.

3.7 Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung

3.7.1 Horrat-Wert

Die Bewertung einzelner Analysenergebnisse über den Z-Score bedarf, um als Basis sachlich korrekter Schlussfolgerungen dienen zu können, grundsätzlich der fachlich-kritischen Betrachtung. Hierbei ist insbesondere das Gesamtergebnis je Parameter über alle Laboratorien zu beachten.

Zur Objektivierung können Regeln herangezogen werden, die zunächst zur Bewertung methodenprüfender Ringversuche entwickelt wurden. So haben K. W. Boyer, W. Horwitz und R. Albert (Analytical Chemistry 57, 454-459 (1985)) im Rahmen ihrer Arbeiten über die Ergebnisse methodenprüfender Ringversuche neben der oben dargestellten Regel zur Berechnung der Vergleichsstreuung festgestellt, dass bei nur sehr wenigen akzeptierten Ringversuchsergebnissen der doppelte Betrag der nach der Horwitz-Formel berechneten Vergleichsstandardabweichung überschritten wurde. Aufgrund dieser Beobachtung wird der Quotient aus gefundener Vergleichsstandardabweichung und der nach Horwitz berechneten Standardabweichung als Horrat(Horwitz ratio)-Wert bezeichnet und zur Bewertung methodenprüfender Ringversuche herangezogen. Demzufolge wird das Ergebnis eines Ringversuchs als zufriedenstellend bewertet, wenn nach Ausschluss von nicht mehr als 2/9 (entsprechend 22,2 %) der Laboratorien (W. Horwitz, Pure & Applied Chemistry, 67, 331-343(1995)) ein Horrat-Wert von 2 nicht überschritten wird. Thompson und Lowthian (AOAC International 80, 676-679(1997)) haben bei ihrer Überprüfung der Horwitz-Funktion festgestellt, dass in 95 % aller ausgewerteten Fälle ein Horrat-Wert unter 1,5 zu erwarten ist. Auch Horwitz hat in einer jüngeren Publikation (W. Horwitz, P. Britton u. St. J. Chirtel, AOAC International 81, 1257-1265(1998)) die Anwendung des Horrat-Wertes von 1,5 für die Bewertung der Ergebnisse methodenprüfender Ringversuche empfohlen.

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

standardabweichung nach Horwitz für die Bewertung des Gesamterfolges der Laborvergleichsuntersuchung herangezogen.

3.7.2 Standardfehler – Zuverlässigkeit des Bezugswertes

Neben der Betrachtung der Streuung zwischen den Ergebnissen der Laboratorien ist auch zu beachten, ob der zentrale Bezugswert, der Median, als Basis der Differenzbildung zu den Ergebnissen der einzelnen Laboratorien genügend zuverlässig ist, da die Unsicherheit dieses Bezugswertes keinen wesentlichen Einfluss auf den Z-Score haben soll. Als Anhaltspunkt hierfür kann bei der in der Regel gegebenen praktischen Übereinstimmung von Median und Mittelwert der Quotient (Q) aus dem Standardfehler des Mittelwertes (u_M) und der Zielstandardabweichung (s_Z) herangezogen werden. Es werden der Standardfehler des Mittelwertes und die Standardabweichung zwischen den Laborergebnissen (s_L) herangezogen, die nach Ausschluss extrem abweichender Laborbefunde erhalten werden. Die Berechnung erfolgt somit nach der Formel:

$$\mathbf{Q = u_M/s_Z} \qquad \text{mit} \qquad \mathbf{u_M = s_L/\sqrt{n}}.$$

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

Liegen aus dem Kreis der an einer Laborvergleichsuntersuchung teilnehmenden Mitgliedslaboratorien zu wenige, z. B. unter 10 Untersuchungsergebnisse vor, so wird dieses Kriterium häufig nicht erfüllt. Es könnten daher keine gültigen Bewertungen möglich sein. Wurde in einer derartigen Situation dasselbe Untersuchungsmaterial zu etwa derselben Zeit von einem weiteren Kreis an Laboratorien untersucht, so werden die Ergebnisse der Mitgliedslaboratorien möglichst mit denen der anderen Laboratorien zusammengefasst und dann bewertet, da so in der Regel eine gültige Bewertung der Laborleistung durch den Z-Score erreicht werden kann.

4 Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung – herkömmliche Ergebnisse

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

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

enthalten. Erkennbar in fehlerhaften Einheiten mitgeteilt wurden von vier Teilnehmern Werte für Vorhandenen Alkohol (%vol statt g/L), in einem Fall zugleich für den Parameter Gesamtalkohol (%vol statt g/L). Diese wurden bei der Auswertung in die Einheit g/L umgerechnet. Ferner wurden zwei FTIR-Ergebnisse für Citronensäure in g/L anstatt mg/L mitgeteilt. Einzelne, um mehr als 50 % vom Median abweichende Ergebnisse traten außer bei der L-Milchsäure und den Reduktonen nur bei den FTIR-Ergebnissen auf.

Bei den Parametern Freie und Gesamte Schweflige Säure sind jeweils die Ergebnisse mehrerer Auswertungsvarianten dargestellt. Die Gründe werden nachstehend diskutiert. Dies geschieht insbesondere, wenn eine differenzierte Betrachtung für die Bewertung des Gesamtergebnisses bzw. eine zutreffende Bewertung der Ergebnisse der einzelnen Laboratorien oder zum Aufzeigen von Verbesserungspotential sinnvoll ist. Für die Bewertung des Gesamtergebnisses der Laborvergleichsuntersuchung anhand der Daten der Tabelle ist – ggf. in der für die Bewertung maßgeblichen Auswertungsvariante – zunächst auf den Anteil der Ergebnisse zu achten, die extrem, d. h. um mehr als den fünffachen Absolutbetrag der Zielstandardabweichung vom Bezugswert, dem Median abweichen ($|z| > 5$) und daher von der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden. In der Tabelle unterscheiden sich bei Auftreten solcher Laborergebnisse die Werte in den Spalten „Alle Werte“ und „Gültige Werte“. Die für die Bewertung des Gesamterfolges der Laborvergleichsuntersuchung maßgebliche Auswertungsalternative wurde in der Regel auch für die Bewertung der Leistung der einzelnen Laboratorien verwendet. Auf der Basis der jeweils maßgeblichen Auswertungsalternative wich bei 19 von 23[2] ausgewerteten Parametern, nicht mehr als ein Ergebnis um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median ab. Hierbei blieben die von vornherein von den statistischen Berechnungen ausgeschlossenen Ergebnisse unberücksichtigt. Ein Ausschluss von jeweils zwei Laborergebnissen ergab sich bei den Parametern Relative Dichte, Citronensäure und Flüchtige Säure. Drei von elf Laborergebnissen wurden bei dem Parameter Gesamte Äpfelsäure ausgeschlossen, wodurch der höchstzulässige Anteil von 22,2 % überschritten wurde.

[2] Die Varianten bei der Auswertung einzelner Parameter werden hierbei nicht als eigenständige Parameter gewertet.

Tabelle 3: Deskriptiv-statistische Ergebnisse mit herkömmlichen Methoden

Parameter	Alle Werte	Gültige Werte	Minimal-Wert	Mittel-Wert	Median-Wert	Maximal-Wert	Labor-Stdabw. s_L	Labor-Stdfehler u_M	Zielstandardabweichung n. Horwitz s_H	Zielstandardabweichung experim. s_{exp}	Quotienten s_L/s_H	Quotienten s_L/s_{exp}	Quotienten u_M/s_H	Quotienten u_M/s_{exp}
Relative Dichte 20 °C/20 °C	63	61	1,0151	1,01529	1,01530	1,0157	0,000093	0,000012		0,000132		0,71		0,09
Gesamtalkohol (g/L)	57	56	120,9	122,98	123,00	125,1	0,844	0,113	3,372	1,063	0,25	0,79	0,03	0,11
Vorhandener Alkohol (g/L)	26	26	96,60	97,965	98,000	99,05	0,634	0,124	2,780	0,535	0,23	1,19	0,04	0,23
Gesamtextrakt (g/L)	59	58	81,2	81,80	81,80	82,7	0,335	0,0440	2,385	0,594	0,14	0,56	0,02	0,07
Zuckerfreier Extrakt (g/L)	58	57	24,4	28,02	28,00	30,8	1,060	0,140	0,959	1,048	1,10	1,01	0,15	0,13
Vergärbare Zucker (g/L)	51	51	49,0	53,72	53,70	56,9	1,151	0,161	1,668	1,493	0,69	0,77	0,10	0,11
Glucose (g/L)	44	44	22,2	23,28	23,27	24,9	0,458	0,0691	0,820	0,671	0,56	0,68	0,08	0,10
Fructose (g/L)	44	44	29,2	30,43	30,47	32,0	0,582	0,0877	1,031	0,866	0,56	0,67	0,09	0,10
Glycerin (g/L)	18	17	7,96	8,425	8,44	9,01	0,227	0,0551	0,346		0,66		0,16	
pH-Wert	51	50	2,95	3,088	3,090	3,24	0,0546	0,00772		0,0476		1,15		0,16
Gesamtsäure (g/L)	60	59	10,1	10,44	10,42	10,9	0,160	0,0209	0,414	0,107	0,39	1,50	0,05	0,19
Weinsäure (g/L)	37	36	1,62	1,914	1,931	2,20	0,124	0,0206	0,0989		1,25		0,21	
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	11	8	3,19	3,465	3,490	3,73	0,177	0,0624	0,164	0,107	1,08	1,66	0,38	0,59
L-Äpfelsäure (g/L)	33	33	2,46	2,674	2,700	2,89	0,112	0,0195	0,132	0,0865	0,85	1,29	0,15	0,22
Gesamte Milchsäure (g/L)	16	15	1,43	1,568	1,560	1,70	0,0698	0,0180	0,0825		0,85		0,22	
L-Milchsäure (g/L)	32 (1)	32	1,04	1,205	1,190	1,45	0,0887	0,0157	0,0656	0,0707	1,35	1,26	0,24	0,22
Citronensäure (mg/L)	11	9	1012	1076,9	1089,0	1144	39,3	13,11	60,82	23,21	0,65	1,69	0,22	0,56
Sorbinsäure (mg/L)	10	10	162,0	175,60	175,50	195,0	9,86	3,12	12,90	5,014	0,76	1,97	0,24	0,62
Acetat (g/L)	30	29	0,725	0,9897	0,9900	1,190	0,112	0,0209	0,0561		2,00		0,37	
Flüchtige Säure (g/L), SO2 korr.	21	19	1,01	1,160	1,157	1,30	0,0712	0,0163	0,0640		1,11		0,25	
Reduktone (mg/L)	56 (2)	56	17,0	24,52	24,00	35,4	3,71	0,496	2,380		1,56		0,21	
Freie Schweflige Säure (mg/L)														
- nur Destillation + Photometrie	17	17	29,0	41,79	42,00	51,5	5,13	1,25	3,829		1,34		0,33	
Freie Schwefl. Säure incl. Red. (mg/L)	20	20	58,0	64,20	64,00	79,0	4,43	0,990	5,476		0,81		0,18	
Freie Schwefl. Säure excl. Red. (mg/L)	27	27	31,0	39,42	39,50	48,0	3,90	0,751	3,634	5,476	1,07	0,71	0,21	0,14
Gesamte Schweflige Säure (mg/L)														
- nur Destillationsverfahren	26	26	140,8	153,91	154,00	166,0	5,20	1,02	11,54	5,357	0,45	0,97	0,09	0,19
- incl. Reduktone	11	11	158,0	176,89	178,00	191,6	11,76	3,55	13,06	5,357	0,90	2,20	0,27	0,66

Erläuterungen zur Tabelle 3:
Alle Werte: Gesamtzahl der betrachteten Werte; in Klammern zusätzlich die Anzahl der Werte, die um mehr als 50 % vom Median abweichen und nicht berücksichtigt wurden.
Gültige Werte: verbleibende Werte nach Ausschluss der Werte, deren Z-Score größer als absolut 5 ist.
Labor-Stdabw. (s_L) = Standardabweichung der Werte zwischen den Laboratorien
Labor-Stdfehler (u_M) = Standardfehler (Unsicherheit) des Mittelwertes der Laborergebnisse
Zielstdabw. nach Horwitz (s_H) = Zielstandardabweichung berechnet nach Horwitz
Zielstdabw. experim. (s_{exp}) = Zielstandardabweichung aus experimentellen Daten (z. B. OIV-Methoden)

Quotient s_L/s_H = Quotient aus Labor-Stdabw. (s_L) und der Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)
Quotient s_L/s_{exp} = Quotient aus Labor-Stdabw. (s_L) und der Zielstandardabweichung experimentell (s_{exp})
Quotient u_M/s_H = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. (u_M) und der Zielstdabw. nach Horwitz (s_H)
Quotient u_M/s_{exp} = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. (u_M) und der Zielstdabw. experim. (s_{exp})

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

Für die meisten der 23 Parameter lagen die Werte des Quotienten s_L/s_{exp} bzw. s_L/s_H unter 1,5 und zeigen eine insgesamt gute bis befriedigende Vergleichbarkeit der Laborergebnisse an. Für die Parameter Gesamte Äpfelsäure, Citronensäure, Sorbinsäure, Acetat und Reduktone ergaben sich erhöhte Werte des Quotienten s_L/s_{exp} bzw. s_L/s_H zwischen 1,5 und 2,0. Ein Betrag des Quotienten s_L/s_{exp} von 2,0 wurde nur bei der informatorischen Bewertung der Gesamten Schwefligen Säure inclusive Reduktone überschritten.

Die Quotienten aus dem Standardfehler des Mittelwertes u_M und der Zielstandardabweichung s_{exp} lagen bei 19 von 23 Parametern nicht über 0,3. Mit aufgerundet 0,4 war der Wert für u_M/s_H bei dem Parameter Acetat mäßig erhöht. Der Höchstwert 0,5, bei dessen Überschreiten in der Regel keine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes gegeben ist, wurde für u_M/s_{exp} aufgrund geringer Teilnehmerzahlen bei den Parametern Gesamte Äpfelsäure, Citronensäure, Sorbinsäure und bei der informatorischen Bewertung der Gesamten Schwefligen Säure inclusive Reduktone überschritten.

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

5 Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden

5.1 Vorhandener Alkohol

Der Parameter Vorhandener Alkohol wurde nach verschiedenen Destillationsverfahren, refraktometrisch, hochleistungsflüssigkeitschromatographisch sowie mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIR) und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) im mittleren Infrarot bestimmt. Eine Berechnung der deskriptiv-statistischen Kennzahlen auf der Grundlage der Ergebnisse aller herkömmlichen Methoden führt häufig zu einem merklich erhöhten Wert des Quotienten aus Laborstandardabweichung (s_L) und experimenteller Zielstandardabweichung (s_{exp}). Da der "wahre Alkoholgehalt" in der Weinanalytik durch die Destillationsmethoden definiert ist, erfolgte die Bewertung der Laborergebnisse auf der Basis der Ergebnisse mit Destillationsverfahren, bei denen sich ein guter Wert des Quotienten s_L/s_{exp} von 1,19 und eine uneingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes ergab.

5.2 Vergärbare Zucker

Auch bei dem Parameter Vergärbare Zucker sind grundsätzlich methodenbedingte Unterschiede zwischen den Ergebnissen reduktometrischer und spezifischer, der gültigen Definition des Zuckerbegriffes genügender Untersuchungsmethoden, d. h. der Ergebnisse enzymatischer und hochleistungsflüssigkeitschromatographischer Verfahren zu erwarten. Daher wurden bei der Bewertung der Laborergebnisse und damit der Laborleistung ausschließlich die Ergebnisse spezifischer Methoden zugrunde gelegt. Wie bei Weißweinen zu erwarten, fielen die Laborergebnisse mit dem Verfahren nach Rebelein nicht höher aus. Andernfalls liegt es in der Verantwortung des Labors bei der Analyse systematische Effekte zu berücksichtigen.

5.3 Gesamte Äpfelsäure

Zur Bewertung der Laborergebnisse zum Parameter Gesamte Äpfelsäure wird eine für L-Äpfelsäure für die enzymatische Bestimmungsmethode OIV-MA-AS313-11 angegebene, von der Konzentration des Analyten linear abhängige Vergleichsstandardabweichung als Zielstandardabweichung verwendet. Drei von elf Laborergebnissen wurden ausgeschlossen, da die Ergebnisse um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median abwichen, wodurch der höchstzulässige Anteil von 22,2 % überschritten wurde. Außerdem hat die zu dem Wert von 1,66 für den Quotienten s_L/s_{exp} führende Streuung der Laborergebnisse bei der geringen Teilnehmerzahl zur Folge, dass die Unsicherheit des Bezugswertes u_M relativ groß ist. Infolgedessen liegt der Wert des Quotienten u_M/s_{exp} mit 0,59 über dem Höchstwert von 0,5 für die Ermittlung zuverlässiger Z-Scores. Die Untersuchung desselben Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat einen Medianwert von 3,50 g/L ergeben, der praktisch mit dem hier festgestellten Medianwert von 3,49 g/L übereinstimmt. Der Wert des Quotienten u_M/s_{exp} war aber mit 0,71 auch dort wegen der geringen Teilnehmerzahl deutlich erhöht. Die für die Gesamte Äpfelsäure erhaltenen **Z-Scores** müssen daher als **nicht gültig** bewertet werden. Der bei den beiden Laborvergleichsuntersuchungen übereinstimmend festgestellte **Bezugswert kann aber trotzdem zur Bewertung der eigenen Laborleistung herangezogen werden**.

5.4 Citronensäure

Zwei von elf Laborergebnissen wurden ausgeschlossen, da die Ergebnisse um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median abwichen. Für diesen Parameter ist der Quotient s_L/s_{exp} mit einem Wert von 1,69 erhöht. Auch hier führt die geringe Teilnehmerzahl zu einem erhöhten Wert des Quotienten u_M/s_{exp} von 0,56. Die Untersuchung desselben Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung ergab einen Medianwert von 1133,5 mg/L und für den Quotienten s_L/s_{exp} einen Wert von 1,3. Der Wert des Quotienten u_M/s_{exp} war mit 0,36 leicht erhöht und damit die Sicherheit des Bezugswertes leicht eingeschränkt. Der hier festgestellte Medianwert liegt bei 1089 mg/L. Ein Vergleich der mit beiden Medianwerten berechneten Z-Scores führt zu einer deutlichen Differenz von 1,92 im Z-Score-Absolutbetrag. Die hier für Citronensäure erhaltenen **Z-Scores** werden daher als **nicht gültig** bewertet.

5.5 Sorbinsäure

Der Wert des Quotienten s_L/s_{exp} ist mit 1,97 deutlich erhöht. Die hohe Standardabweichung zwischen den Laboratorien führt bei nur 10 Teilnehmern auch zu dem erhöhten Wert des Quotienten u_M/s_{exp} von 0,62. Die Untersuchung desselben Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat einen Medianwert von 172,3 mg/L ergeben, der nur zwei Prozent von dem hier festgestellten Medianwert von 175,5 mg/L abweicht. Mit 16 Teilnehmern lag der Wert des Quotienten u_M/s_{exp} bei 0,25. Die Sicherheit des Bezugswertes war also gegeben. Deshalb werden die hier für Sorbinsäure erhaltenen **Z-Scores** als **noch gültig** bewertet. Bei geringfügiger Überschreitung der Z-Score-Grenzwerte sollte noch berücksichtigt

werden, dass der Betrag der experimentellen Zielstandardabweichung nur knapp 40 Prozent des nach Horwitz berechneten Wertes beträgt und damit recht streng ist.

5.6 Acetat

Bei Einbeziehen von allen 27 automatisiert enzymatisch und 3 mittels HPLC bestimmten Laborergebnissen weist der Quotient aus Laborstandardabweichung und Zielstandardabweichung nach Horwitz mit 2,0 einen deutlich erhöhten Wert bei einer eingeschränkten Zuverlässigkeit des Bezugswertes auf. Die starke Streuung der automatisiert enzymatisch ermittelten Laborergebnisse prägt das Gesamtergebnis. Die Untersuchung desselben Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat einen Medianwert von 0,919 g/L ergeben, der deutlich von dem hier festgestellten Medianwert von 0,990 g/L abweicht. Die hier für Acetat erhaltenen **Z-Scores** werden daher als **nicht gültig** bewertet. Dieser Befund kann dadurch mitbedingt sein, dass von dem am häufigsten verwendeten Enzymkit bekannt ist, dass in Abhängigkeit vom Säuregehalt des Weines signifikant höhere Acetatwerte erhalten werden als mit den anderen Kits und Methoden. Daher wenden einige Laboratorien Korrekturmaßnahmen an.

5.7 Flüchtige Säure

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

Das Ergebnis der Bestimmung der Flüchtigen Säure sollte unter Korrektur oder Ausschluss des Einflusses der Schwefligen Säure mitgeteilt werden und wurde auf dieser Grundlage bewertet, weil diese Vorgehensweise verbindlicher Bestandteil der OIV-Methode ist. Die Mitteilung der Korrekturbeträge im Falle der Berücksichtigung eines erhöhten Blindwertes und für den Einfluss der Schwefligen Säure wurde – berechnet als Essigsäure im Prüfgut – in der Einheit g/L erbeten. Einer besonderen Tabelle im Datenbereich (Abschnitt 6.21.2) kann entnommen werden, dass die zusätzlichen Angaben erheblich unvollständig waren. Die Angaben zum Blindwert erfolgten nach den mitgeteilten Zahlenwerten augenscheinlich mehrfach

als Laugenverbrauch in der Einheit mL und nicht, wie erbeten, als Essigsäure in der Einheit g/L.

Von insgesamt 24 Laborergebnissen mit anderen Methoden als der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie wurde nur bei drei Laborergebnissen der Einfluss der Schwefligen Säure entgegen den Vorgaben nicht berücksichtigt. Unter Einhalten der vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen erstellt wurden 21 Laborergebnisse. Den Ergebnissen aus gemeinschaftlichen Untersuchungen der Verbandsmitglieder folgend wurde die Auswertung bei dem vorliegenden Median von 1,16 g/L mit der konzentrationsabhängigen Vergleichsstandardabweichung nach Horwitz als Zielstandardabweichung durchgeführt. Die Z-Scores für Flüchtige Säure sind uneingeschränkt gültig.

5.8 Schweflige Säure und Reduktone

Die jodometrische Bestimmung der Schwefligen Säure ist in der Praxis das überwiegend eingesetzte Bestimmungsprinzip. Allerdings werden hierbei auch andere Stoffe, die Reduktone und insbesondere zugesetzte Ascorbinsäure, erfasst, die unter den Bedingungen des Untersuchungsverfahrens durch Jod oxidiert werden. Die Reduktone werden daher bei Weinen mit erhöhtem Gehalt gesondert bestimmt und in Abzug gebracht, um zutreffendere Ergebnisse für den wahren Gehalt an Schwefliger Säure zu erhalten. Zugleich ist aus Laborvergleichsuntersuchungen und anderen Ringversuchen bekannt, dass die Bestimmung der Reduktone eine große Streuung der Ergebnisse aufweist. Je nach dem Anteil der Reduktone am Gesamtwert, dem Vorgehen bei der Ergebnismitteilung und Berechnung der Zielstandardabweichung kann eine mangelnde Beherrschung der jodometrischen Bestimmung vorgetäuscht werden. Daher wird den Teilnehmern bei Zusendung der Proben mitgeteilt, ob der Gehalt an Reduktonen zu bestimmen ist. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen der Schwefligen Säure sollten so mitgeteilt werden, dass eindeutig erkennbar war, ob um den Gehalt an Reduktonen korrigiert wurde. Allerdings ist in Anbetracht eines Reduktongehaltes von 24 mg/L die Mitteilung jodometrischer Bestimmungsergebnisse ohne Abzug der Reduktone fachlich nicht korrekt. Dennoch erfolgte bei 20 der 47 jodometrischen Bestimmungsergebnisse der Freien Schwefligen Säure und bei 11 der 25 jodometrischen Bestimmungsergebnisse der Gesamten Schwefligen Säure eine Mitteilung ohne Abzug der Reduktone. Die Bewertung aller Laborergebnisse für diese Parameter erfolgte für jeden Parameter differenziert unter Berücksichtigung fachlicher Gesichtspunkte.

5.8.1 Reduktone

Der zur Herstellung des Prüfgutes verwendete Weißwein enthielt Ascorbinsäure. Somit war ein bestimmbarer Gehalt an Reduktonen (als SO_2) zu erwarten. Aus diesem Grund war für den Fall der jodometrischen Bestimmung der Schwefligen Säure die Bestimmung der Reduktone durchzuführen. Im Hinblick auf die Oxidationsempfindlichkeit der Ascorbinsäure wurde eine Reaktionszeit von 5 Minuten zur Bindung der Freien Schwefligen Säure empfohlen. Dieser Empfehlung wurde nur bei 30 von 58 Laborergebnissen gefolgt. Bei einem Ergebnis wurde eine kürzere Reaktionszeit und bei 18 eine längere Reaktionszeit verwendet. Bei 9

Ergebnissen fehlte die Angabe. Zwei Laborergebnisse wichen um mehr als 50 % vom Median mit 24,0 mg/L ab. Die Teilnehmerergebnisse zeigten eine große Streuung. Die Zielstandardabweichung stellt mit rund 2,4 mg/L und rund 10 % des Medianwertes keine zu strengen Anforderungen. Dennoch wurde der Wert von 1,5 für den Quotienten s_L/s_H mit rund 1,6 knapp überschritten, der Höchstwert von 2,0 wurde aber nicht erreicht. Die Zuverlässigkeit des Bezugswertes wird durch den Wert des Quotienten u_M/s_H von 0,21 bestätigt. Eine gültige Bewertung der Laborergebnisse durch Z-Scores ist somit möglich.

5.8.2 Freie Schweflige Säure

Die Mittelwerte der Laborergebnisse für Freie Schweflige Säure sind für jodometrisch bestimmte Laborergebnisse ohne Reduktonabzug und die beiden anderen Ergebnisgruppen, den Verfahren ohne Reduktoneinfluss (Destillation, Photometrie) bzw. den Ergebnissen jodometrischer Bestimmung mit Reduktonabzug, wie bei dem hohen Reduktongehalt zu erwarten, signifikant verschieden. Die Laborergebnisse jeder Gruppe wurden unter dem Gesichtspunkt der analytischen Vergleichbarkeit getrennt bewertet. Das Leistungskriterium (Zielstandardabweichung) wurde für die Gruppen der Verfahren ohne Reduktoneinfluss und der jodometrischen Bestimmungen ohne Reduktonabzug nach Horwitz berechnet. Die Bewertung der jodometrisch unter Reduktonabzug erhaltenen Laborergebnisse erfolgte aufgrund der Erfahrungen aus den Vorjahren auf der Grundlage der Zielstandardabweichung, die auf der Basis der Laborergebnisse einschließlich der Reduktone berechnet wurde. Für jede Gruppe sind die erhaltenen Z-Scores gültig.

5.8.3 Gesamte Schweflige Säure

Auch bei dem Parameter Gesamte Schweflige Säure ergibt sich ein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen aus den Verfahren ohne Reduktoneinfluss bzw. unter Abzug des Reduktonwertes zu den Ergebnissen jodometrischer Bestimmungen ohne Abzug der Reduktone. Dieser signifikante Unterschied ist bei dem gegebenen Reduktongehalt zu erwarten. Die verbindliche Bewertung der Laborergebnisse für die beiden ersten Ergebnisgruppen ergibt sich durch den Bezug auf den Median und die Anwendung des Leistungskriteriums für Ergebnisse aus Destillationsverfahren, weil dieses Verfahren und seine Reproduzierbarkeit die Erwartung an die Vergleichbarkeit der Ergebnisse prägen. Wegen des signifikanten Unterschiedes zu den Ergebnissen dieser beiden erstgenannten Ergebnisgruppen muss eine getrennte Bewertung jodometrischer Untersuchungsergebnisse ohne Reduktonabzug erfolgen. Diese geschieht allein unter dem Aspekt der analytischen Vergleichbarkeit, da aus fachlicher Sicht im gegebenen Fall die Mitteilung jodometrischer Untersuchungsergebnisse ohne Reduktonabzug nicht sinnvoll ist. Für diese mit 11 von insgesamt 73 Laborergebnissen kleine Gruppe ergibt sich außerdem ein Quotient s_L/s_{exp} von 2,2, also über dem Höchstwert 2,0 bei gleichzeitig zu großer Unsicherheit des Bezugswertes (Quotient u_M/s_{exp} = 0,66). Unter Berücksichtigung dieses Umstandes sind die **Z-Scores der Verfahren ohne Reduktoneinfluss bzw. unter Abzug des Reduktonwertes gültig. Eine gültige Bewertung** der Laborergebnisse **durch Z-Scores** war bei den **jodometrischen Bestimmungen ohne Reduktonabzug nicht möglich.**

5.9 Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Wie im Abschnitt 2.2 mitgeteilt, wurde Laboratorien, die das Verfahren der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie im Bereich des mittleren Infrarot anwenden, die Möglichkeit eingeräumt, einen zusätzlichen Befund mit diesem Verfahren unter Verwendung einer freigestellten Kalibrierung zu erstellen und einzusenden. Dies ermöglicht den Teilnehmern aktuell den Stand dieser Analytik zu überprüfen. Insgesamt wurden von 32 Teilnehmern FTIR-Ergebnisse eingesandt. Zum größten Teil handelte es sich um Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung, vereinzelt wurden auch FTIR-Ergebnisse als Bestandteil der mit herkömmlichen Verfahren erstellten Ergebnisreihen mitgeteilt, ohne eine eigenständige FTIR-Ergebnisreihe zu übermitteln. Außerdem war der Umfang der in den FTIR-Befunden mitgeteilten Parameterliste nach der Entscheidung des einzelnen Labors unterschiedlich. Daher schwankt die Gesamtzahl der FTIR-Untersuchungsergebnisse zwischen den Parametern.

In den Abschnitten 3.5 und 3.6 wurde erklärt, warum alle FTIR-Ergebnisse bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung insoweit unberücksichtigt blieben, als sie nicht zur Ermittlung des Bezugswertes und der Laborstandardabweichung sowie der darauf beruhenden Bewertungsgrößen für den Gesamterfolg der Laborvergleichsuntersuchung herangezogen wurden. Es erfolgt aber eine Bewertung der Laborergebnisse. Für die Parameter Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtextrakt, Vergärbare Zucker, Gesamtsäure, Glucose, Fructose, Glycerin, pH-Wert, Weinsäure, Gesamte Äpfelsäure, Gesamte Milchsäure und Flüchtige Säure hat der Wissenschaftliche Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung Zielstandardabweichungen ($s_{Ü\ FTIR}$) empfohlen, die den bei der FTIR-Untersuchung möglichen Matrixeinfluss berücksichtigen. Sie wurden mit Ausnahme der Parameter Gesamtextrakt, Vergärbare Zucker, Glucose, Fructose und Glycerin zur Bewertung der Laborergebnisse verwendet. Für diese Parameter ist die zur Bewertung der Untersuchungsergebnisse mit herkömmlichen Methoden verwendete Zielstandardabweichung größer bzw. bei Glycerin nur geringfügig kleiner als die Matrixeffekte berücksichtigende Standardabweichung. Daher wurden diese Parameter mit der Zielstandardabweichung für die Ergebnisse herkömmlicher Methoden bewertet.

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

Die Zuverlässigkeit der Bezugswerte und die Einhaltung des Höchstwertes für den Quotienten s_L/s_Z ist bei Vergleich mit den Ergebnissen der herkömmlichen Analytik auf der Grundlage der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichungen ($s_{Ü\ FTIR}$) für alle so be-

werteten Parameter außer Gesamte Äpfelsäure und Flüchtige Säure gegeben. Die **Z-Scores** stellen in diesen Fällen eine **gültige Bewertung** der Laborleistung dar. Für die Flüchtige Säure waren die Quotienten $s_L/s_{Ü\ FTIR}$ und $u_M/s_{Ü\ FTIR}$ nur leicht, für die Gesamte Äpfelsäure jedoch sehr deutlich erhöht.

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

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

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

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

Da wirkliche Ausreißer bei den Ergebnissen der FTIR-Messungen selten, aber eine zu breite homogene Streuung häufiger ist, wird durch die robuste Berechnungsweise ein "Zuschneiden" der Ergebnisse auf die Zielstandardabweichung vermieden. Die Streuung der Laborergebnisse erhöhende Einflüsse, wie die Verwendung ungeeigneter Kalibrierungen und Unterlassen von notwendigen Slope-Interzept-Korrekturen, werden so im Gesamtergebnis deutlicher erkennbar, ohne die Ermittlung zutreffender Z-Scores für einzelne Laborergebnisse zu beeinträchtigen, sofern genügend Laborergebnisse für eine ausreichende Sicherheit des

Bezugswertes vorliegen. Dies ist für die Parameter Gesamtextrakt, Acetat, Freie und Gesamte Schweflige Säure nicht der Fall, weil die Anzahl der Laborergebnisse zu diesen Parametern für eine aussagekräftige Bewertung zu gering ist.

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

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

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

Ein Vergleich der in dieser Laborvergleichsuntersuchung gefundenen Standardabweichungen der Laborergebnisse (Spalte "Labor-Stdabw. s_L") in der Tabelle 4 mit den Vergleichsstandardabweichungen (Spalte "Zielstdabw, s_{FTIR}"), die in die FTIR-Methode prüfenden Ringversuchen erhalten wurden, zeigt, wie an den Daten in der Spalte "Quotient s_L/s_{FTIR}" ablesbar ist, dass der Wert 1,5 bei keinem Parameter eingehalten wird. Nur bei drei der 16 Parameter liegt der Quotient zwischen 1,5 und dem Höchstwert von 2,0. Es wird wieder sehr deutlich, dass bei den FTIR-Untersuchungen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens nicht erreicht wurde bzw. zumindest ein Teil der eingesetzten Produktkalibrierungen in hohem Maße gegenüber den vorliegenden Matrixunterschieden empfindlich ist. Darüber hinaus ist zu beachten, dass – vor allem infolge der großen Standardabweichungen der Laborergebnisse trotz ausreichender Ergebnisanzahl – die Daten der Spalte "Quotient u_M/s_{FTIR}" nur in einem Fall eine uneingeschränkte, in zwei Fällen eine eingeschränkte und in 13 Fällen eine unzureichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes (Mittelwert/Median) anzeigen.

Tabelle 4: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen

Parameter	Alle Werte	Mittel-Wert	Median-Wert	Labor-Stdabw. s_L	Zielstdabw. n. Horwitz s_H	Zielstdabw. exp. FTIR s_{FTIR}	Quotient s_L/s_H	Quotient s_L/s_{FTIR}	Quotient u_M/s_{FTIR}
Relative Dichte 20 °C/20 °C	29	1,01558	1,015700	0,000631		0,000146		4,32	0,80
Vorhandener Alkohol [g/L]	31	97,56	97,60	1,2298	2,7707	0,739	0,44	1,66	0,30
Gesamtextrakt [g/L]	8	82,72	82,55	2,5630	2,4032	0,415	1,07	6,18	2,18
Vergärbare Zucker [g/L]	30	52,58	52,60	1,6117	1,6388	0,354	0,98	4,55	0,83
Glucose [g/L]	28	22,40	22,30	0,8207	0,7906	0,288	1,04	2,85	0,54
Fructose [g/L]	28	29,51	29,40	1,0801	0,9998	0,222	1,08	4,87	0,92
Glycerin [g/L]	21	8,765	8,600	0,6269	0,3518	0,265	1,78	2,37	0,52
pH-Wert	30	3,033	3,020	0,0731		0,0188		3,89	0,71
Gesamtsäure [g/L]	32	10,43	10,40	0,3396	0,4136	0,0816	0,82	4,16	0,74
Weinsäure [g/L]	28	2,372	2,370	0,2691	0,1177	0,132	2,29	2,04	0,39
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	28	3,847	3,770	0,4894	0,1747	0,0975	2,80	5,02	0,95
Gesamte Milchsäure [g/L]	28	1,425	1,515	0,3821	0,0805	0,0805	4,75	4,75	0,90
Acetat (als Essigsäure) [g/L]	3	0,994	1,040	0,1002	0,0585	0,0585	1,71	1,71	0,99
Flüchtige Säure [g/L]	27	0,920	0,910	0,1011	0,0522	0,0427	1,94	2,37	0,46
Freie Schweflige Säure [mg/L]	8	34,63	34,00	7,1704	3,1995	4,46	2,24	1,61	0,57
Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	8	158,67	159,50	15,112	11,894	5,36	1,27	2,82	1,00

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

Die absoluten Werte der Z-Scores betragen bei sechs der 15 Parameter bis zu 1,0 (ohne Acetat, da nur 3 Ergebnisse). Sie zeigen damit an, dass bei diesen Parametern kein wesentlicher Matrixeffekt vorgelegen hat. Derartige Differenzen werden auch zwischen den mittleren Ergebnissen herkömmlicher Verfahren beobachtet. Sie sind nicht ungewöhnlich bzw. für die praktische Nutzung der Untersuchungsergebnisse nicht relevant. Damit eignen sich die Z-Scores der Laborergebnisse für diese Parameter zur Prüfung auf die Eignung und Pflege der eingesetzten Kalibrierung. Die Z-Scores für fünf Parameter sind mäßig erhöht. Bei einem absoluten Z-Scorebetrag über 1,5 wird ein zu beachtender Matrixeffekt für die Parameter Relative Dichte, Weinsäure, Flüchtige Säure und Freie Schweflige Säure angezeigt. Die erhöhten Z-Scores für Gesamtextrakt und Freie Schweflige Säure sind in Anbetracht der geringen Anzahl an Laborergebnissen, die zu diesen Parametern vorliegen, jedoch nicht allgemein aussagekräftig. Bei dem Parameter Flüchtige Säure dürfte der negative Z-Score zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass der Wert für Flüchtige Säure bei den herkömmlichen Untersuchungsergebnissen infolge der unterlassenen Korrektur für mitdestillierte Sorbinsäure zu hoch liegt.

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

Parameter [Einheit]	Median FTIR	Median herk. Verf.	Abweichung	ZielStdAbw	Z-Score
Relative Dichte 20 °C/20 °C	1,015700	1,01530	0,000400	0,000190	2,11
Vorhandener Alkohol [g/L]	97,60	98,00	-0,400	0,886	-0,45
Gesamtextrakt [g/L]	82,55	81,80	0,750	0,594	1,26
Vergärbare Zucker, wie mitgeteilt	52,60	53,70	-1,100	1,493	-0,74
Glucose [g/L]	22,30	23,27	-0,970	0,671	-1,45
Fructose [g/L]	29,40	30,47	-1,070	0,866	-1,24
Glycerin [g/L]	8,600	8,440	0,160	0,346	0,46
pH-Wert	3,020	3,090	-0,070	0,049	-1,42
Gesamtsäure [g/L]	10,40	10,42	-0,020	0,145	-0,14
Weinsäure [g/L]	2,370	1,931	0,439	0,227	1,93
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	3,800	3,490	0,310	0,218	1,42
Gesamte Milchsäure [g/L]	1,500	1,560	-0,060	0,209	-0,29
Flüchtige Säure [g/L]	0,910	1,157	-0,247	0,089	-2,77
Freie Schweflige Säure [mg/L]	34,00	42,00	-8,00	3,83	-2,09
Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	159,50	154,00	5,50	11,54	0,48

6 Ergebnisse zu den einzelnen Parametern

6.1 Darstellung der analytischen Ergebnisse

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

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

6.1.1 Aufbau der Laborergebnistabelle

Spalte 1:	Auswerte-Nummer des Laboratoriums
Spalte 2:	Kennung bzw. Kurzbezeichnung der angewandten Analysenmethode
Spalte 3:	Ergebniswert des Analysenganges
Spalte 4:	Abweichung des Ergebniswertes vom Median
Spalte 5:	Z-Score des Ergebniswertes nach Horwitz (falls berechenbar)
Spalte 6	Z-Score des Ergebniswertes nach experimentellen Daten (falls verfügbar)
Spalte 7:	Hinweise, insbesondere Markierung abweichender Daten, z. B. mittels „(*)“

6.1.2 Aufbau der Tabelle der deskriptiven Ergebnisse

In der Tabelle der deskriptiven Ergebnisse werden die beschreibenden statistischen Werte angegeben, die aus allen einbezogenen Laborwerten (Spalte: alle Daten) bzw. den nach Ausschluss stark abweichender Ergebnisse verbleibenden, berücksichtigten Daten (Spalte: ber. Daten) berechnet wurden. Falls es zweckmäßig ist, können in dieser Tabelle eine Spalte oder Zeilen entfallen oder die Tabelle um zusätzliche Spalten erweitert werden.

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

6.1.3 Aufbau der Tabelle Methodenübersicht

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

Spalte 1: Kodierung der Analysenmethode in der Tabelle der Laborergebnisse

Spalte 2: Kurzbeschreibung der Analysenmethode

Spalte 3: Häufigkeit des Einsatzes der Analysenmethode

Spalte 4: Robuster Mittelwert der mit der Analysenmethode erstellten Laborergebnisse

Spalte 5: Robuste Standardabweichung der mit der Analysenmethode erstellten Laborergebnisse

6.1.4 Aufbau der Graphiken

Zur Veranschaulichung und zum optischen Vergleich werden für jeden Parameter sowohl die Abweichungen vom Median als auch die Z-Scores dargestellt. Beide Graphiken geben einen Eindruck über die Verteilung der Analysendaten. Die Darstellungsmaßstäbe wurden so gewählt, dass die Graphiken möglichst übersichtlich sind. Sie sind für die Darstellung der Abweichungen und der Z-Scores für alle Parameter im Prinzip gleich aufgebaut. In der Regel wurden nur die vorliegenden Laborergebnisse herkömmlicher Methoden einschließlich ^{1}H-Kernresonanzspektroskopie dargestellt.

In der ersten Graphik werden die Abweichungen der Laborergebnisse vom Median in der Reihenfolge der Auswertenummern dargestellt. Der „0-Wert" entspricht exakt dem Median, dessen Betrag in der Graphik-Überschrift aufgeführt wird. Die Skala wurde so gewählt, dass die Abweichungsbeträge in der Regel vollständig dargestellt sind. Es wird dabei in Kauf genommen, dass bei erheblichen Abweichungen einzelner Laboratorien die geringen Abweichungen vom Median nicht bestmöglich dargestellt werden. Die Säulendarstellungen können unmittelbar mit den gewohnten analytischen Maßstäben verglichen werden. Die bei absoluten Z-Werten von 2 eingetragenen grünen Linien kennzeichnen das Verlassen des Normalbereiches und die bei absoluten Z-Werten von 3 eingetragenen roten Linien das Verlassen des Bereiches, der als richtig bzw. noch richtig zu bewertenden Ergebnisse.

Bei der zweiten Graphik wurden die aufsteigend sortierten Z-Score-Werte der Labors dargestellt. Der Wert „-1“ bedeutet, dass das Labor ein Ergebnis gemeldet hat, welches genau um die Zielstandardabweichung niedriger als der Median ist. Die bei absoluten Z-Werten von 2 bzw. 3 eingetragenen Linien kennzeichnen dieselben Bewertungsbereiche wie in der ersten Graphik. Die Skala zur Darstellung der Z-Scores wurde einheitlich für alle Graphiken auf den Bereich von -5 bis +5 festgelegt, so dass größere Z-Scores, die in der Regel nur bei einzelnen, stark abweichenden Ergebnissen erhalten werden, nicht vollständig dargestellt werden.

6.2 Relative Dichte 20 °C/20 °C

6.2.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 8.4	1,01540	0,000100	0,76	
2	LwK 8.4	1,01533	0,000030	0,23	
3	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
4	LwK 8.4	1,01529	-0,000010	-0,08	
5	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
6	LwK 8.4	1,01522	-0,000080	-0,61	
7	LwK 8.4	1,01520	-0,000100	-0,76	
8	LwK 8.4	1,01532	0,000020	0,15	
9	LwK 8.4	1,01520	-0,000100	-0,76	
10	LwK 8.4	1,01540	0,000100	0,76	
11	LwK 8.4	1,01526	-0,000040	-0,30	
12	LwK 8.4	1,01526	-0,000040	-0,30	
13	LwK 8.4	1,01325	-0,002050	-15,53	(**)
16	LwK 8.4	1,01532	0,000016	0,12	
17	LwK 8.4	1,01520	-0,000100	-0,76	
18	LwK 8.4	1,01538	0,000080	0,61	
19	LwK 8.4	1,01525	-0,000050	-0,38	
20	LwK 8.4	1,01540	0,000100	0,76	
21	LwK 8.4	1,01517	-0,000130	-0,98	
23	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
24	LwK 8.4	1,01525	-0,000050	-0,38	
25	LwK 8.4	1,01512	-0,000180	-1,36	
26	LwK 8.1	1,01534	0,000040	0,30	
27	LwK 8.4	1,01540	0,000100	0,76	
28	LwK 8.4	1,01525	-0,000050	-0,38	
29	LwK 8.4	1,01525	-0,000050	-0,38	
31	LwK 8.4	1,01524	-0,000060	-0,45	
32	LwK 8.4	1,01540	0,000100	0,76	
33	LwK 8.4	1,01538	0,000080	0,61	
34	LwK 8.4	1,01525	-0,000050	-0,38	
35	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
36	LwK 8.4	1,01527	-0,000030	-0,23	
37	LwK 8.4	1,01525	-0,000050	-0,38	
38	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
39	LwK 8.4	1,01520	-0,000100	-0,76	
40	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
41	LwK 8.4	1,01510	-0,000200	-1,52	
42	LwK 8.4	1,01525	-0,000050	-0,38	
43	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
44	LwK 8.4	1,01522	-0,000080	-0,61	
45	LwK 8.4	1,01542	0,000120	0,91	
46	LwK 8.4	1,01532	0,000020	0,15	
47	LwK 8.4	1,01533	0,000030	0,23	
48	LwK 8.4	1,01525	-0,000050	-0,38	
49	LwK 8.4	1,01522	-0,000080	-0,61	
50	LwK 8.4	1,01522	-0,000080	-0,61	
51	LwK 8.4	1,01529	-0,000010	-0,08	
52	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
53	LwK 8.1	1,01520	-0,000100	-0,76	
54	LwK 8.2	1,01540	0,000100	0,76	
55	LwK 8.4	1,01548	0,000180	1,36	
56	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
57	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
58	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
59	LwK 8.4	1,01570	0,000400	3,03	
60	LwK 8.4	1,01525	-0,000050	-0,38	
61	LwK 8.4	1,01440	-0,000900	-6,82	(**)
62	LwK 8.4	1,01531	0,000010	0,08	
63	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
64	LwK 8.4	1,01511	-0,000190	-1,44	
65	LwK 8.4	1,01530	0,000000	0,00	
67	LwK 8.4	1,01528	-0,000020	-0,15	
68	LwK 8.4	1,01518	-0,000120	-0,91	
201	FTIR	1,01529	-0,000005	-0,03	
206	FTIR	1,01600	0,000705	3,71	
208	FTIR	1,01510	-0,000195	-1,03	
209	FTIR	1,01617	0,000875	4,61	
210	FTIR	1,01590	0,000605	3,18	
214	FTIR	0,10145	-0,913845	-4809	(*)
215	FTIR	1,01410	-0,001195	-6,29	(***)
216	FTIR	1,01521	-0,000085	-0,45	
220	FTIR	1,01495	-0,000345	-1,82	
221	FTIR	1,01570	0,000405	2,13	
222	FTIR	1,01530	0,000005	0,03	
225	FTIR	1,05720	0,041905	221	(***)
228	FTIR	1,01580	0,000505	2,66	
229	FTIR	1,01595	0,000655	3,45	
230	FTIR	1,01520	-0,000095	-0,50	
231	FTIR	1,01600	0,000705	3,71	
237	FTIR	1,01500	-0,000295	-1,55	
241	FTIR	1,01580	0,000505	2,66	
243	FTIR	1,01550	0,000205	1,08	
245	FTIR	1,01650	0,001205	6,34	(***)
248	FTIR	1,01590	0,000605	3,18	
249	FTIR	1,01488	-0,000415	-2,18	
251	FTIR	1,01550	0,000205	1,08	
258	FTIR	1,01600	0,000705	3,71	
259	FTIR	1,01580	0,000505	2,66	
262	FTIR	1,01654	0,001245	6,55	(***)
264	FTIR	1,01560	0,000305	1,61	
266	FTIR	1,01120	-0,004095	-21,55	(***)
329	FTIR	1,01584	0,000545	2,87	

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

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

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

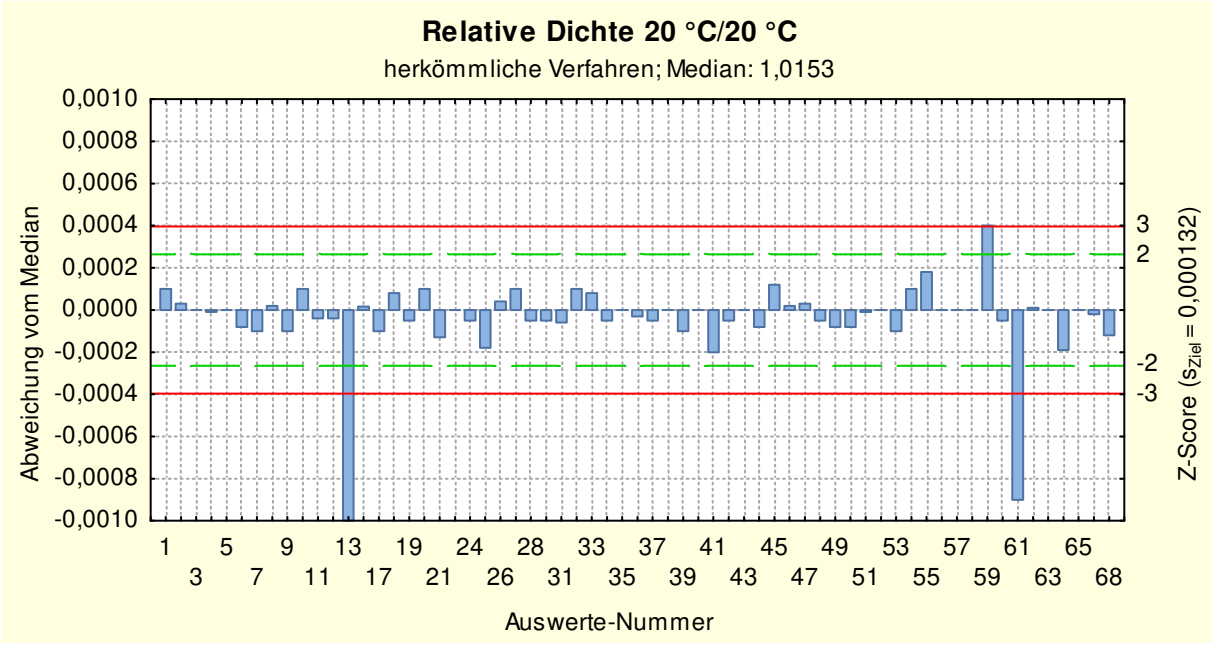
Mit (***) gekennzeichnete Werte weichen um mehr 5 Z-Score-Einheiten vom maßgeblichen Median ab.

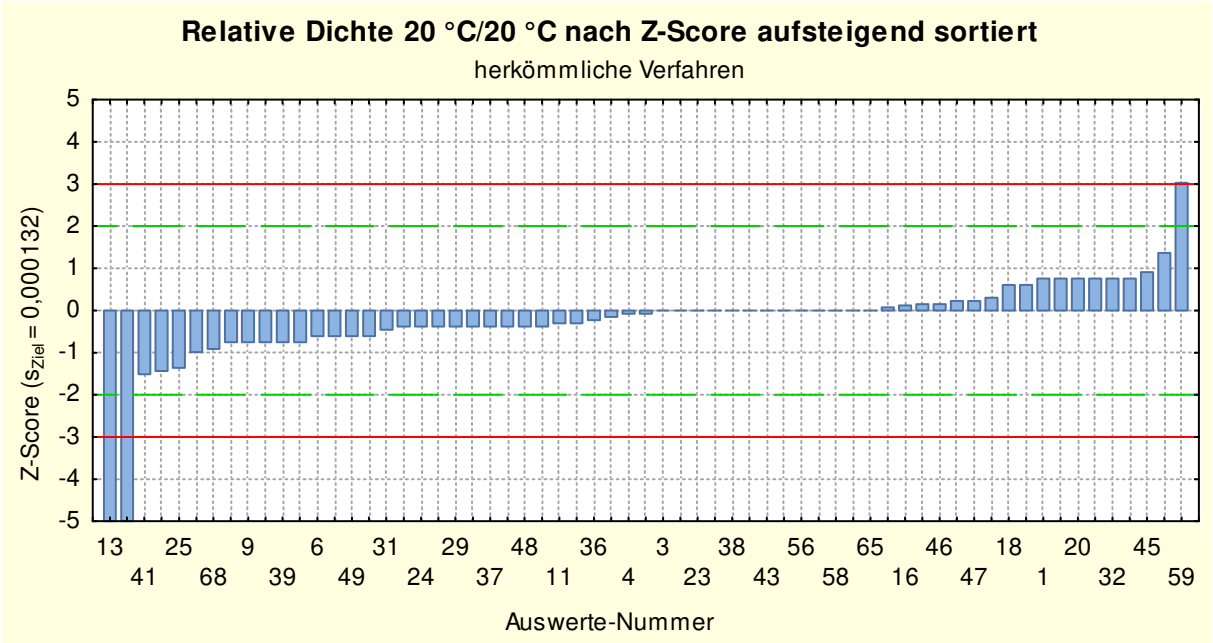
6.2.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Relative Dichte 20 °C/20 °C	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	63	61
Minimalwert	1,01325	1,01510
Mittelwert	1,015242	1,015289
Median	1,015290	1,015300
Maximalwert	1,01570	1,01570
Standardabweichung (s_L)	0,000293	0,000093
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,000037	0,000012
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,000132	0,000132
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,000190	0,000190
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	2,22	0,71
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	1,54	0,77
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,28	0,09
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,19	0,10

6.2.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufig-keit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 8.1	Pyknometrische Methode; OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2A	2	1,01527	0,000112
LwK 8.2	Bestimmung mit dem Aräometer; OIV-MA-AS2-01B	1	1,01540	
LwK 8.4	Biegeschwinger-Methode, OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2b	60	1,01528	0,000079
	herkömmliche Verfahren	63	1,01528	0,000081
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	29	1,01558	0,000631





6.3 Gesamtalkohol [g/L]

6.3.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,7	-1,340	-0,40	-1,26	
2	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,0	0,000	0,00	0,00	
3	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,1	0,100	0,03	0,09	
4	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,9	-2,100	-0,62	-1,98	
6	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,9	-1,100	-0,33	-1,03	
7	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,3	0,340	0,10	0,32	
8	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,2	0,200	0,06	0,19	
9	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,6	-0,400	-0,12	-0,38	
10	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,7	-0,300	-0,09	-0,28	
11	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,7	0,700	0,21	0,66	
12	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,4	0,400	0,12	0,38	
13	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	125,1	2,090	0,62	1,97	
16	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,1	0,100	0,03	0,09	
17	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	136,8	13,780	4,09	12,96	(**)
18	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	124,5	1,500	0,44	1,41	
19	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,6	0,600	0,18	0,56	
21	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,6	-0,400	-0,12	-0,38	
23	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,3	-0,700	-0,21	-0,66	
24	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,5	0,500	0,15	0,47	
25	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	122,2	-0,800	-0,24	-0,75	
26	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,8	0,800	0,24	0,75	
27	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	123,4	0,400	0,12	0,38	
28	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,9	-0,100	-0,03	-0,09	
31	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,5	-0,500	-0,15	-0,47	
32	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,5	-1,470	-0,44	-1,38	
33	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	122,5	-0,460	-0,14	-0,43	
34	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,9	-0,100	-0,03	-0,09	
35	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	124,4	1,360	0,40	1,28	
36	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,4	0,400	0,12	0,38	
37	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,7	0,700	0,21	0,66	
38	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	122,4	-0,600	-0,18	-0,56	
39	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,4	0,400	0,12	0,38	
40	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,6	-1,400	-0,42	-1,32	
42	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,0	0,000	0,00	0,00	
43	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,7	0,700	0,21	0,66	
44	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,6	-0,400	-0,12	-0,38	
45	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,0	-1,000	-0,30	-0,94	
46	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	124,5	1,500	0,44	1,41	
47	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	124,6	1,550	0,46	1,46	
48	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	122,7	-0,300	-0,09	-0,28	
49	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,3	0,300	0,09	0,28	
50	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,2	0,180	0,05	0,17	
51	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	121,0	-2,000	-0,59	-1,88	
52	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,6	-0,400	-0,12	-0,38	
53	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,5	-0,500	-0,15	-0,47	
55	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,7	-0,300	-0,09	-0,28	
56	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,0	0,000	0,00	0,00	
57	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,0	0,000	0,00	0,00	
58	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,8	-0,200	-0,06	-0,19	
59	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,7	-0,300	-0,09	-0,28	
60	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,3	-0,700	-0,21	-0,66	
62	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,4	0,400	0,12	0,38	
63	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	123,7	0,700	0,21	0,66	
64	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,9	-0,100	-0,03	-0,09	
65	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,7	-0,300	-0,09	-0,28	
67	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	123,2	0,200	0,06	0,19	
68	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	124,2	1,150	0,34	1,08	
180	LwK 1.1 (Zucker NMR)	121,7	-1,320	-0,39	-1,24	
181	NMR	122,9	-0,100	-0,03	-0,09	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
206	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	122,1	-0,900	-0,27	-0,85	
208	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	120,7	-2,300	-0,68	-2,16	
209	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	121,0	-1,960	-0,58	-1,84	
210	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	123,9	0,900	0,27	0,85	
215	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	96,8	-26,240	-7,78	-24,68	(***)
222	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	116,7	-6,300	-1,87	-5,93	(***)
225	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	122,0	-1,000	-0,30	-0,94	
230	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	125,1	2,070	0,61	1,95	
241	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	120,7	-2,289	-0,68	-2,15	
243	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	128,8	5,800	1,72	5,46	(***)
251	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	118,8	-4,200	-1,25	-3,95	
254	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	120,3	-2,700	-0,80	-2,54	
261	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	124,6	1,600	0,47	1,51	

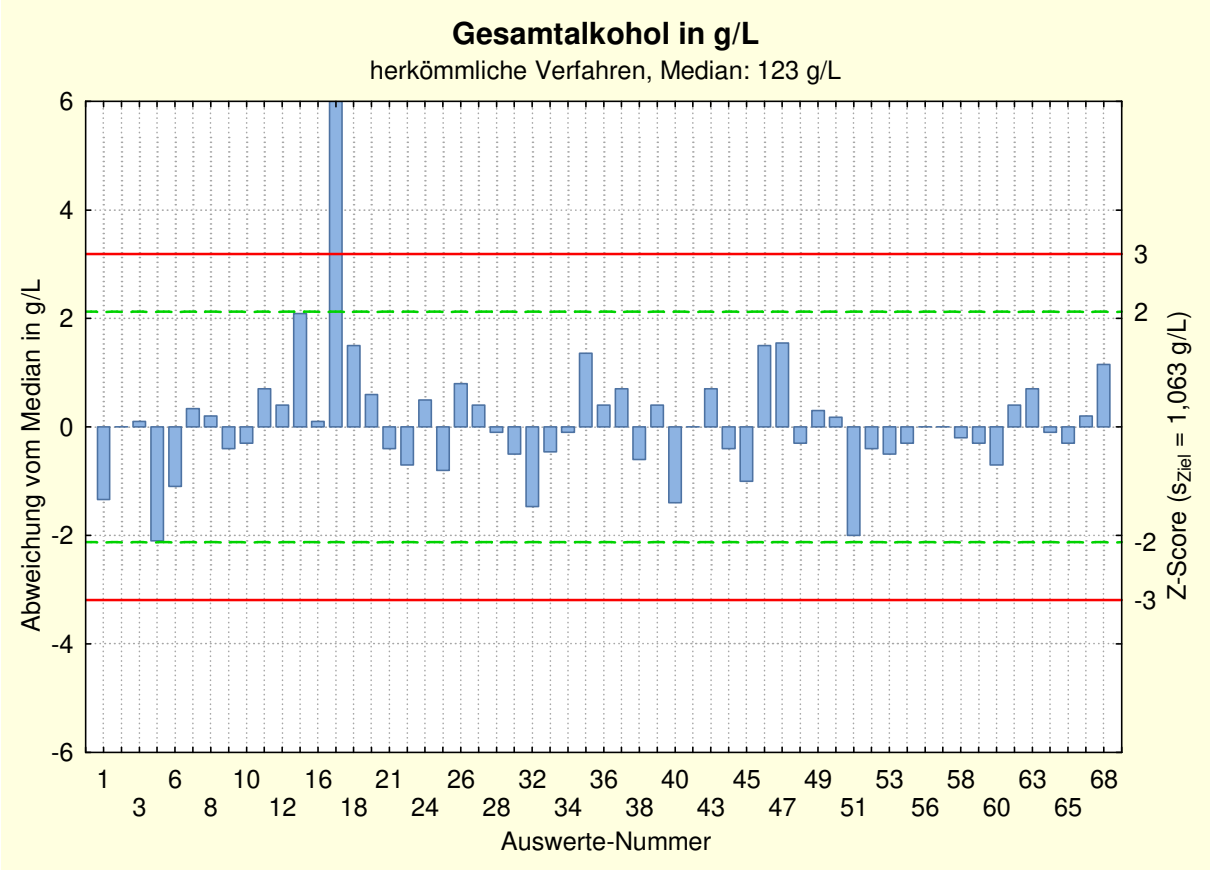
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 206 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk.}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.
Mit (***) gekennzeichnete Werte weichen um mehr 5 Z-Score-Einheiten vom maßgeblichen Median ab.

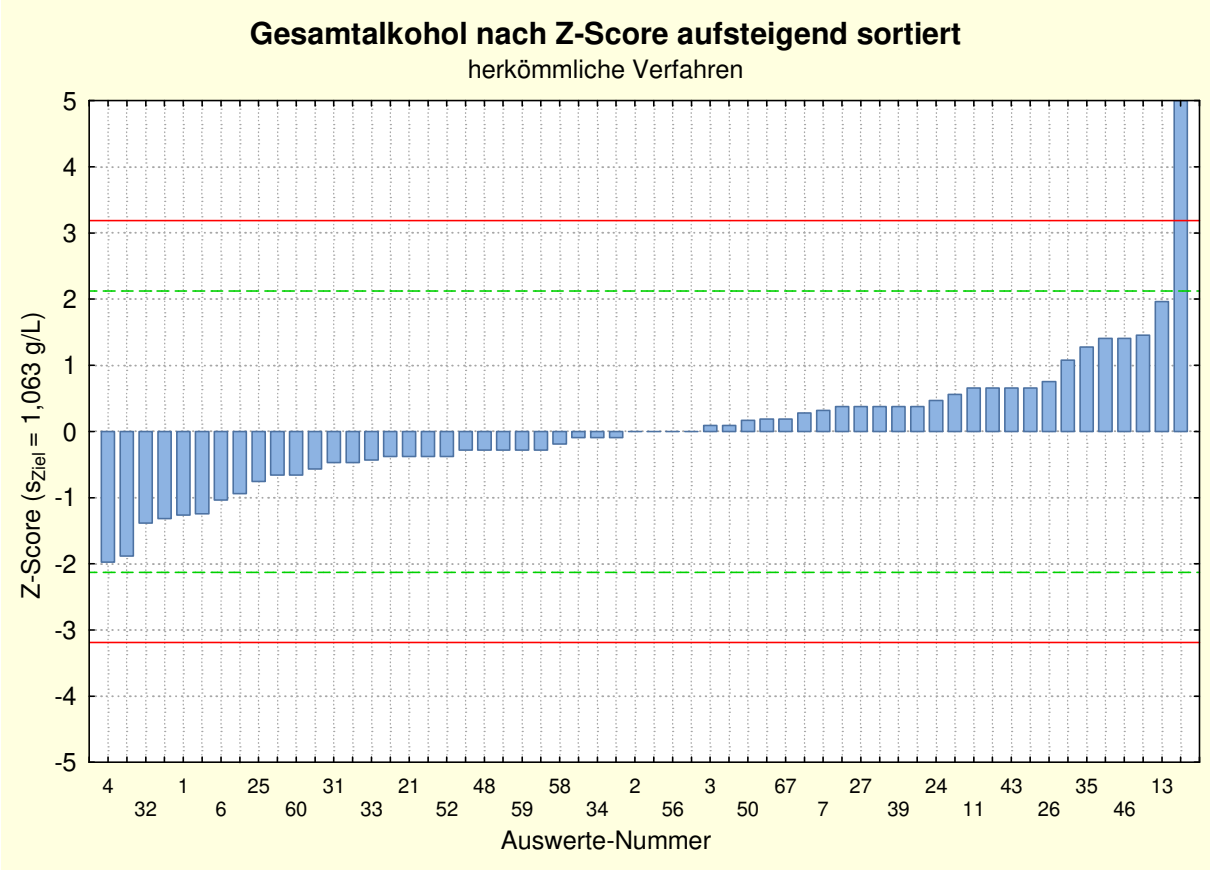
6.3.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtalkohol [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	57	56
Minimalwert	120,90	120,90
Mittelwert	123,224	122,982
Median	123,000	123,000
Maximalwert	136,78	125,09
Standardabweichung (s_L)	2,010	0,844
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,266	0,113
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	3,372	3,372
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	1,063	1,063
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,60	0,25
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,89	0,79
Quotient (u_M/s_H)	0,08	0,03
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,25	0,11

6.3.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	(Gesamtzucker [Glucose+Fructose, enzymat. oder HPLC]*0,47)+ Vorh. Alkohol [g/L]	48	123,01	0,717
LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	((Gesamtzucker [reduktometr.]-1)*0,47)+ Vorh. Alkohol [g/L]	9	123,04	1,382
	herkömmliche Verfahren	57	123,01	0,785
LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	(Gesamtzucker [FTIR-Glucose+FTIR-Fructose]*0,47)+ Vorh. Alkohol [FTIR] [g/L]	13	121,45	3,577
LwK 1.1 (Zucker NMR)	Gesamtzucker [NMR]+ 0,47*Vorh. Alkohol [NIR]	1	121,68	
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	1	122,90	


Gesamtalkohol in g/L
herkömmliche Verfahren, Median: 123 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (sZiel = 1,063 g/L)
Auswerte-Nummer


Gesamtalkohol nach Z-Score aufsteigend sortiert
herkömmliche Verfahren
Z-Score (sZiel = 1,063 g/L)
Auswerte-Nummer

6.4 Vorhandener Alkohol [g/L]

6.4.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Werte aus Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 2.5	98,66	0,660	0,24	1,23	
2	LwK 2.9	97,62	-0,380	-0,14	-0,71	
3	LwK 2.9	98,50	0,500	0,18	0,93	
4	LwK 2.9	97,60	-0,400	-0,14	-0,75	
5	LwK 2.9	98,50	0,500	0,18	0,93	
6	LwK 2.1	96,78	-1,220	-0,44	-2,28	
7	LwK 2.9	98,58	0,580	0,21	1,08	
8	LwK 2.9	97,36	-0,640	-0,23	-1,20	
9	LwK 2.9	97,34	-0,660	-0,24	-1,23	
10	LwK 2.1	97,30	-0,700	-0,25	-1,31	
11	LwK 2.9	98,70	0,700	0,25	1,31	
12	LwK 2.4	98,00	0,000	0,00	0,00	
13	LwK 2.4	99,05	1,050	0,38	1,96	
16	LwK 2.1	98,80	0,800	0,29	1,50	
17	LwK 2.1	98,66	0,658	0,24	1,23	
18	LwK 2.1	98,70	0,700	0,25	1,31	
19	LwK 2.1	98,60	0,600	0,22	1,12	
20	LwK 2.4	97,74	-0,260	-0,09	-0,49	
21	LwK 2.4	97,40	-0,600	-0,22	-1,12	
23	LwK 2.9	97,20	-0,800	-0,29	-1,50	
24	LwK 2.9	98,10	0,100	0,04	0,19	
25	LwK 2.9	97,20	-0,800	-0,29	-1,50	
26	LwK 2.1	98,00	0,000	0,00	0,00	
27	LwK 2.1	98,50	0,500	0,18	0,93	
28	LwK 2.9	97,70	-0,300	-0,11	-0,56	
29	LwK 2.1	98,44	0,440	0,16	0,82	
31	LwK 2.1	97,30	-0,700	-0,25	-1,31	
32	LwK 2.1	96,60	-1,400	-0,50	-2,62	
33	LwK 2.5	97,07	-0,930	-0,33	-1,74	
34	LwK 2.9	97,80	-0,200	-0,07	-0,37	
35	LwK 2.4	98,70	0,700	0,25	1,31	
36	LwK 2.7	98,34	0,343	0,12	0,64	
37	LwK 2.4	98,36	0,360	0,13	0,67	
38	LwK 2.1	97,50	-0,500	-0,18	-0,93	
39	LwK 2.9	97,70	-0,300	-0,11	-0,56	
40	LwK 2.4	98,10	0,100	0,04	0,19	
41	LwK 2.7	100,20	2,200	0,79	4,11	
42	LwK 2.9	98,10	0,100	0,04	0,19	
43	LwK 2.9	98,13	0,130	0,05	0,24	
44	LwK 2.4	97,20	-0,800	-0,29	-1,50	
45	LwK 2.5	96,20	-1,800	-0,65	-3,36	
46	LwK 2.9	98,50	0,500	0,18	0,93	
47	LwK 2.9	98,60	0,600	0,22	1,12	
48	LwK 2.1	98,00	0,000	0,00	0,00	
49	LwK 2.9	97,90	-0,100	-0,04	-0,19	
50	LwK 2.7	97,97	-0,030	-0,01	-0,06	
51	LwK 2.5	96,80	-1,200	-0,43	-2,24	
52	LwK 2.7	97,60	-0,400	-0,14	-0,75	
53	LwK 2.1	98,10	0,100	0,04	0,19	
55	LwK 2.9	97,30	-0,700	-0,25	-1,31	
56	LwK 2.4	97,90	-0,100	-0,04	-0,19	
57	LwK 2.9	97,70	-0,300	-0,11	-0,56	
58	LwK 2.4	97,60	-0,400	-0,14	-0,75	
59	LwK 2.9	97,40	-0,600	-0,22	-1,12	
60	LwK 2.9	97,40	-0,600	-0,22	-1,12	
62	LwK 2.9	98,20	0,200	0,07	0,37	
63	LwK 2.5	98,30	0,300	0,11	0,56	
64	LwK 2.4	97,75	-0,250	-0,09	-0,47	
65	LwK 2.9	97,70	-0,300	-0,11	-0,56	
67	LwK 2.4	98,00	0,000	0,00	0,00	
68	LwK 2.8	98,16	0,160	0,06	0,30	
129	LwK 2.9	97,58	-0,420	-0,15	-0,79	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
181	NMR	100,80	2,800	1,01	5,23	(***)
201	LwK 2.8	97,95	-0,050	-0,02	-0,06	
206	LwK 2.8	96,30	-1,700	-0,61	-1,92	
208	LwK 2.8	95,10	-2,900	-1,04	-3,27	
209	LwK 2.8	96,72	-1,280	-0,46	-1,44	
210	LwK 2.8	98,50	0,500	0,18	0,56	
214	LwK 2.8	98,34	0,340	0,12	0,38	
216	LwK 2.8	98,91	0,910	0,33	1,03	
220	LwK 2.8	97,12	-0,880	-0,32	-0,99	
221	LwK 2.8	97,46	-0,540	-0,19	-0,61	
222	LwK 2.8	93,60	-4,400	-1,58	-4,97	
225	LwK 2.8	97,40	-0,600	-0,22	-0,68	
228	LwK 2.8	97,80	-0,200	-0,07	-0,23	
229	LwK 2.8	97,08	-0,920	-0,33	-1,04	
230	LwK 2.8	98,00	0,000	0,00	0,00	
231	LwK 2.8	97,78	-0,220	-0,08	-0,25	
237	LwK 2.8	98,78	0,780	0,28	0,88	
241	LwK 2.8	96,60	-1,400	-0,50	-1,58	
243	LwK 2.8	101,10	3,100	1,11	3,50	
245	LwK 2.8	95,90	-2,100	-0,76	-2,37	
248	LwK 2.8	97,90	-0,100	-0,04	-0,11	
249	LwK 2.8	97,60	-0,400	-0,14	-0,45	
251	LwK 2.8	95,10	-2,900	-1,04	-3,27	
254	LwK 2.8	96,40	-1,600	-0,58	-1,81	
258	LwK 2.8	97,50	-0,500	-0,18	-0,56	
259	LwK 2.8	97,30	-0,700	-0,25	-0,79	
261	LwK 2.8	100,00	2,000	0,72	2,26	
262	LwK 2.8	96,90	-1,100	-0,40	-1,24	
264	LwK 2.8	98,20	0,200	0,07	0,23	
266	LwK 2.8	99,45	1,450	0,52	1,64	
329	LwK 2.8	98,37	0,370	0,13	0,42	

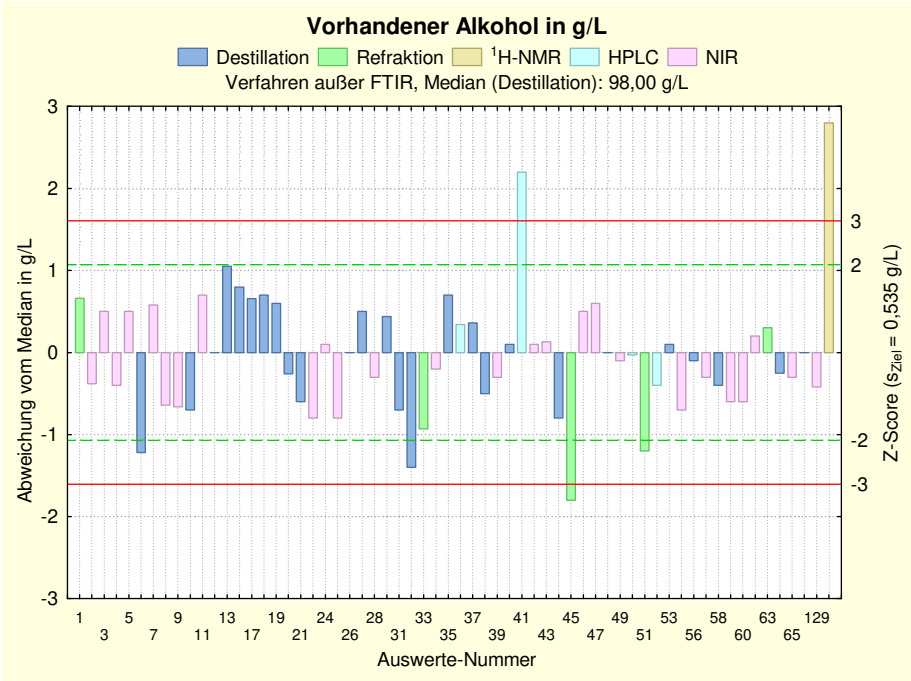
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.
Rot markierte Werte wurden bei der Auswertung aus der Einheit %vol mit dem Faktor 7,8924 umgerechnet.
Mit (***) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom maßgeblichen Median ab.

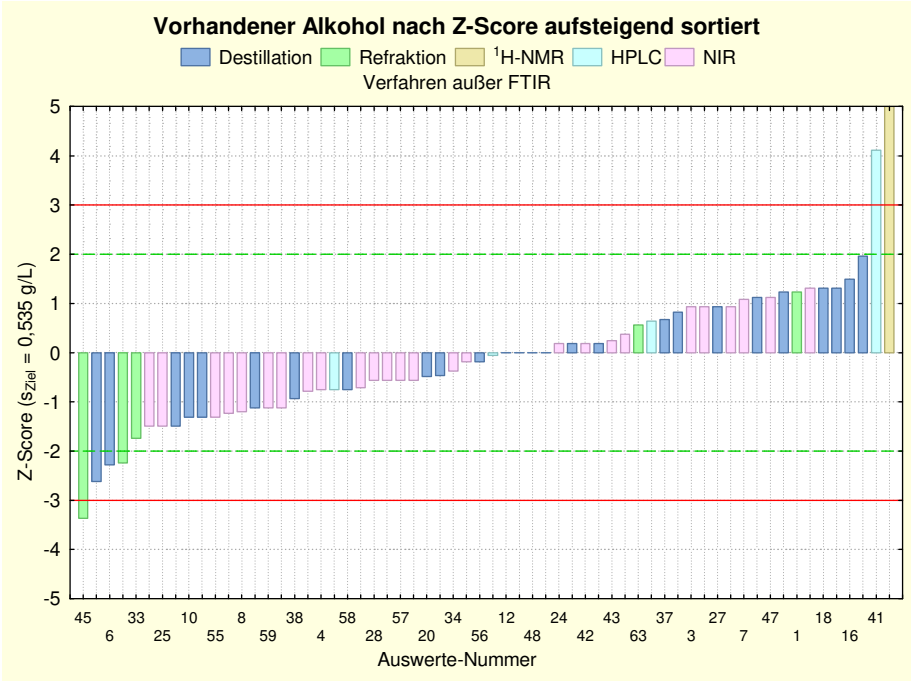
6.4.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vorhandenen Alkohol [g/L] nur Destillationsverfahren	alle Daten
Gültige Werte	26
Minimalwert	96,60
Mittelwert	97,965
Median	98,000
Maximalwert	99,05
Standardabweichung (s_L)	0,634
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,124
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,780
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,535
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,886
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,23
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,19
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,72
Quotient (u_M/s_H)	0,04
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,23
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,14

6.4.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 2.1	Destillation nach Neutralisation; OIV-MA-AS312-01A Nr. 4A oder Nr. 4B	14	97,96	0,811
LwK 2.4	Einfache direkte Destillation nach AVV V2	12	97,96	0,519
	Destillationsverfahren	26	97,98	0,662
LwK 2.5	Berechnung aus relativer Dichte und Refraktion	5	97,41	1,177
LwK 2.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	4	98,47	1,193
LwK 2.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	31	97,56	1,230
LwK 2.9	Nah-Infrarotspektroskopie	26	97,86	0,534
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	1	100,80	





6.5 Gesamtextrakt [g/L]

6.5.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.3	82,4	0,60	0,25	1,01	
2	LwK 3.3	81,8	0,00	0,00	0,00	
3	LwK 3.3	82,1	0,30	0,13	0,51	
4	LwK 3.3	81,6	-0,20	-0,08	-0,34	
6	LwK 3.2	81,2	-0,60	-0,25	-1,01	
7	LwK 3.3	81,7	-0,10	-0,04	-0,17	
8	LwK 3.3	81,7	-0,10	-0,04	-0,17	
9	LwK 3.3	81,5	-0,30	-0,13	-0,51	
10	LwK 3.3	81,9	0,10	0,04	0,17	
11	LwK 3.3	82,7	0,85	0,36	1,43	
12	LwK 3.3	81,8	0,00	0,00	0,00	
13	LwK 3.2	81,3	-0,50	-0,21	-0,84	
16	LwK 3.3	82,4	0,60	0,25	1,01	
17	LwK 3.2	82,1	0,30	0,13	0,51	
18	LwK 3.2	82,4	0,60	0,25	1,01	
19	LwK 3.2	82,1	0,30	0,13	0,51	
21	LwK 3.3	81,3	-0,50	-0,21	-0,84	
23	LwK 3.3	81,7	-0,10	-0,04	-0,17	
24	LwK 3.3	81,9	0,10	0,04	0,17	
25	LwK 3.3	81,6	-0,20	-0,08	-0,34	
26	LwK 3.2	81,9	0,10	0,04	0,17	
27	LwK 3.2	82,3	0,50	0,21	0,84	
28	LwK 3.3	81,6	-0,20	-0,08	-0,34	
29	LwK 3.2	81,9	0,10	0,04	0,17	
31	LwK 3.3	81,5	-0,30	-0,13	-0,51	
32	LwK 3.3	81,6	-0,20	-0,08	-0,34	
33	LwK 3.3	81,7	-0,10	-0,04	-0,17	
34	LwK 3.3	81,6	-0,20	-0,08	-0,34	
35	LwK 3.3	82,1	0,30	0,13	0,51	
36	LwK 3.2	82,0	0,20	0,08	0,34	
37	LwK 3.3	82,1	0,30	0,13	0,51	
38	LwK 3.3	81,7	-0,10	-0,04	-0,17	
39	LwK 3.3	81,5	-0,30	-0,13	-0,51	
40	LwK 3.3	81,3	-0,50	-0,21	-0,84	
41	LwK 3.3	82,1	0,31	0,13	0,53	
42	LwK 3.3	81,9	0,10	0,04	0,17	
43	LwK 3.3	82,1	0,30	0,13	0,51	
44	LwK 3.3	81,4	-0,40	-0,17	-0,67	
45	LwK 3.3	81,5	-0,30	-0,13	-0,51	
46	LwK 3.3	82,0	0,15	0,06	0,25	
47	LwK 3.3	82,0	0,15	0,06	0,25	
48	LwK 3.2	81,6	-0,20	-0,08	-0,34	
49	LwK 3.3	81,6	-0,20	-0,08	-0,34	
50	LwK 3.3	81,3	-0,50	-0,21	-0,84	
51	LwK 3.3	81,3	-0,50	-0,21	-0,84	
52	LwK 3.3	81,6	-0,20	-0,08	-0,34	
53	LwK 3.2	81,8	0,00	0,00	0,00	
55	LwK 3.2	87,8	6,00	2,52	10,10	(**)
56	LwK 3.3	81,9	0,10	0,04	0,17	
57	LwK 3.2	81,8	0,00	0,00	0,00	
58	LwK 3.3	81,7	-0,10	-0,04	-0,17	
59	LwK 3.3	82,6	0,80	0,34	1,35	
60	LwK 3.3	81,5	-0,30	-0,13	-0,51	
62	LwK 3.3	82,0	0,20	0,08	0,34	
63	LwK 3.3	82,0	0,20	0,08	0,34	
64	LwK 3.3	81,3	-0,50	-0,21	-0,84	
65	LwK 3.3	81,8	0,00	0,00	0,00	
67	LwK 3.3	81,8	0,00	0,00	0,00	
68	LwK 3.3	81,7	-0,10	-0,04	-0,17	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
206	FTIR-Basis	81,4	-0,40	-0,17	-0,67	
208	FTIR (gemessen)	80,3	-1,50	-0,63	-2,53	
209	FTIR (gemessen)	85,3	3,50	1,47	5,89	(***)
210	FTIR-Basis	82,3	0,50	0,21	0,84	
214	FTIR (gemessen)	85,8	4,04	1,69	6,80	(***)
215	FTIR-Basis	80,6	-1,20	-0,50	-2,02	
220	FTIR (gemessen)	80,6	-1,20	-0,50	-2,02	
222	FTIR (gemessen)	82,0	0,20	0,08	0,34	
225	FTIR (gemessen)	83,1	1,30	0,55	2,19	
241	FTIR (gemessen)	84,3	2,50	1,05	4,21	
243	FTIR-Basis	83,5	1,70	0,71	2,86	
249	FTIR-Basis	80,6	-1,20	-0,50	-2,02	
251	FTIR-Basis	81,3	-0,50	-0,21	-0,84	
254	herk./FTIR	81,5	-0,30	-0,13	-0,51	
261	FTIR (gemessen)	80,3	-1,50	-0,63	-2,53	
266	FTIR-Basis	81,4	-0,40	-0,17	-0,67	

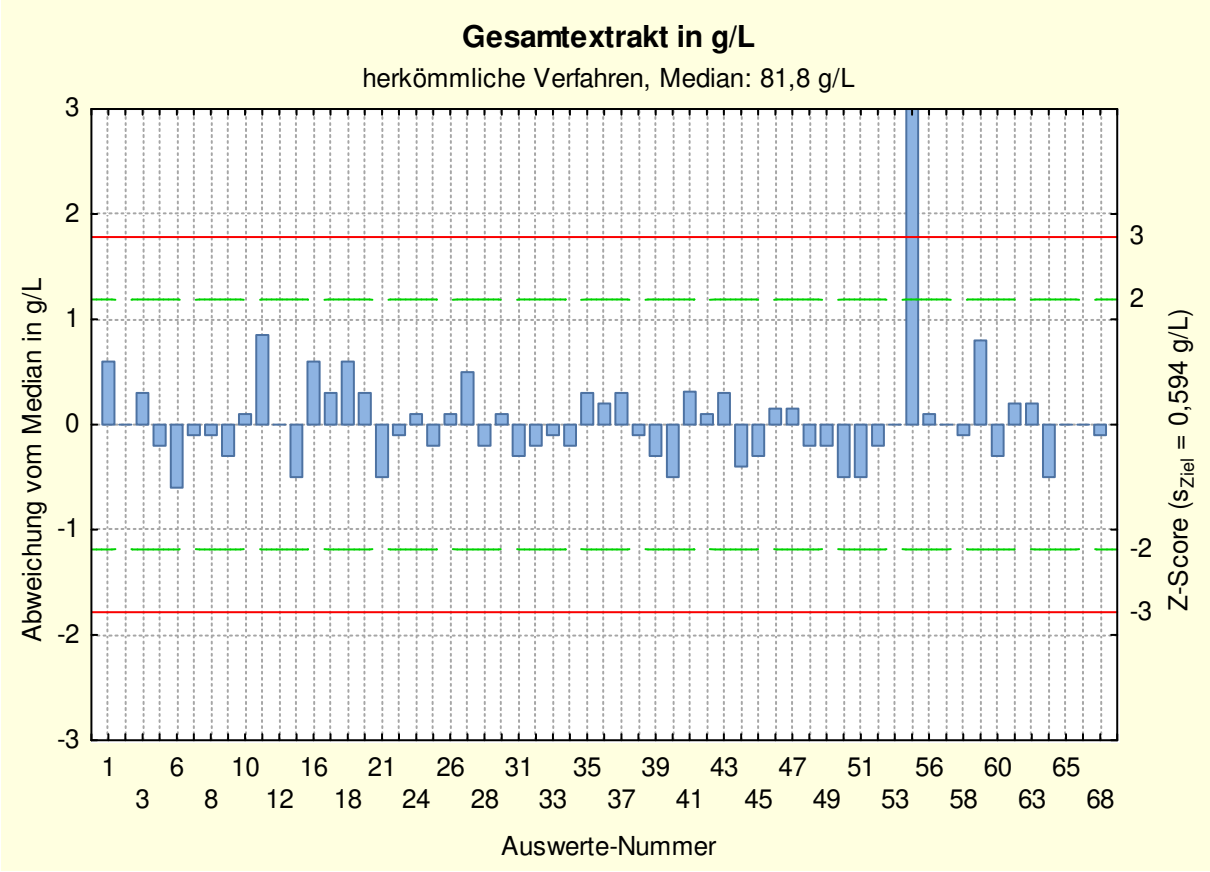
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 206 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk.}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.
Mit (***) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom maßgeblichen Median ab.

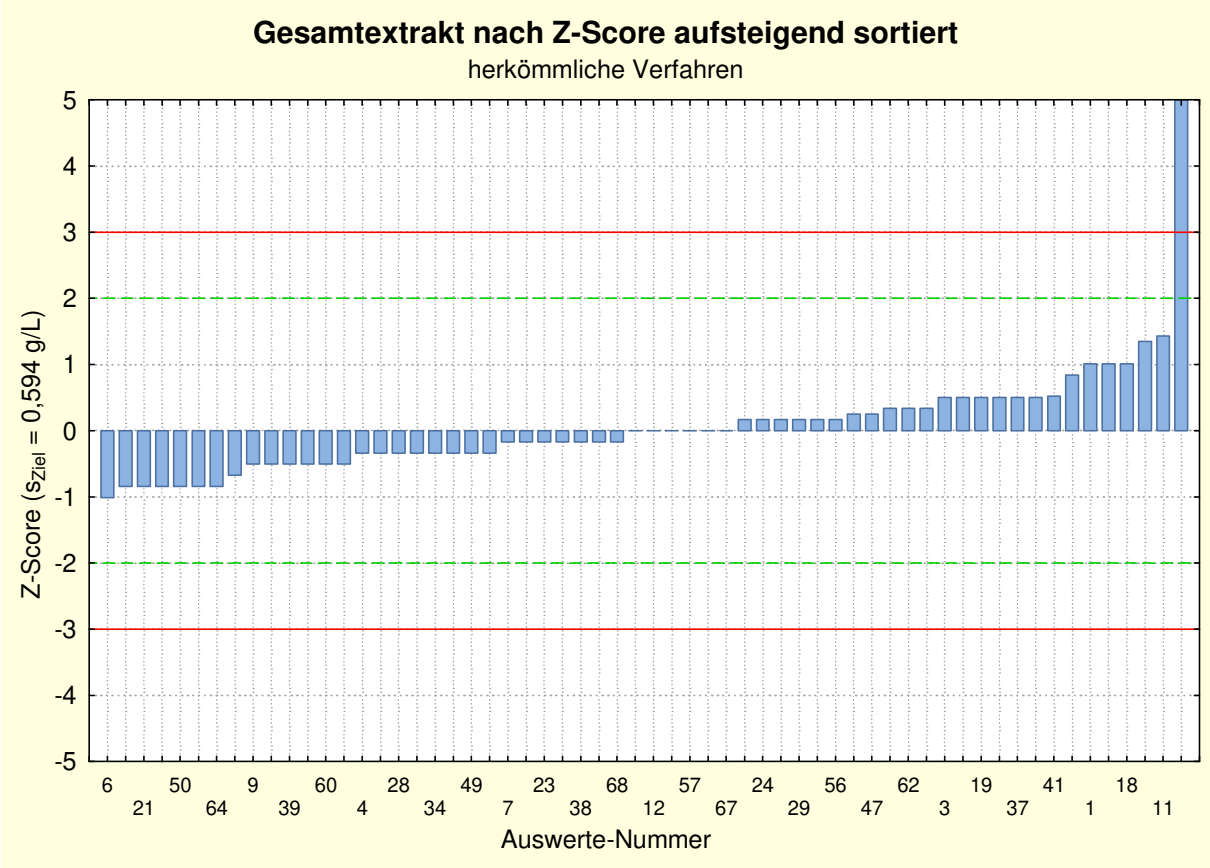
6.5.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtextrakt [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	59	58
Minimalwert	81,2	81,2
Mittelwert	81,90	81,80
Median	81,80	81,80
Maximalwert	87,8	82,7
Standardabweichung (s_L)	0,849	0,335
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,111	0,044
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,385	2,385
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,594	0,594
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,36	0,14
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,43	0,56
Quotient (u_M/s_H)	0,05	0,02
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,19	0,07

6.5.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	13	81,92	0,432
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebene Methode)	46	81,75	0,314
	herkömmliche Verfahren	59	81,79	0,345
FTIR (gemessen)	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (nur bei Ermittlung aus Infrarotspektrum)	8	82,72	2,563
dens./FTIR	Berechnung nach Tabarie (Basis: Dichte nach LwK 8.1 bis 8.4; FTIR-Alkohol)	1	81,50	
berechn. FTIR-Basis	Berechnung nach Tabarie (Basis: FTIR-Dichte + FTIR-Alkohol)	7	81,51	0,990


Gesamtextrakt in g/L
herkömmliche Verfahren, Median: 81,8 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (sZiel = 0,594 g/L)
Auswerte-Nummer


Gesamtextrakt nach Z-Score aufsteigend sortiert
herkömmliche Verfahren
Z-Score (sZiel = 0,594 g/L)
Auswerte-Nummer

6.6 Zuckerfreier Extrakt [g/L]

6.6.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.3 (herk.)	33,4	5,40	5,63	5,15	(**)
2	LwK 3.3 (herk.)	27,7	-0,30	-0,31	-0,29	
3	LwK 3.3 (herk.)	29,7	1,70	1,77	1,62	
4	LwK 3.3 (herk.)	28,5	0,50	0,52	0,48	
6	LwK 3.2	27,7	-0,30	-0,31	-0,29	
7	LwK 3.3 (herk.)	28,5	0,50	0,52	0,48	
8	LwK 3.3 (herk.)	26,8	-1,20	-1,25	-1,14	
9	LwK 3.3 (herk.)	27,7	-0,30	-0,31	-0,29	
10	LwK 3.3 (herk.)	27,9	-0,10	-0,10	-0,10	
11	LwK 3.2	28,8	0,80	0,83	0,76	
12	LwK 3.3 (herk.)	27,8	-0,20	-0,21	-0,19	
13	LwK 3.2	24,4	-3,60	-3,75	-3,43	
16	LwK 3.3 (herk.)	29,8	1,80	1,88	1,72	
17	LwK 3.2	28,9	0,86	0,90	0,82	
18	LwK 3.2	27,4	-0,60	-0,63	-0,57	
19	LwK 3.2	28,8	0,80	0,83	0,76	
21	LwK 3.3 (herk.)	27,6	-0,40	-0,42	-0,38	
23	LwK 3.3 (herk.)	28,3	0,30	0,31	0,29	
24	LwK 3.3 (herk.)	27,8	-0,20	-0,21	-0,19	
25	LwK 3.3 (herk.)	28,5	0,50	0,52	0,48	
26	LwK 3.2	27,0	-1,00	-1,04	-0,95	
27	LwK 3.3 (herk.)	29,3	1,30	1,36	1,24	
28	LwK 3.3 (herk.)	28,0	0,00	0,00	0,00	
29	LwK 3.2	26,9	-1,10	-1,15	-1,05	
31	LwK 3.3 (herk.)	27,1	-0,90	-0,94	-0,86	
32	LwK 3.3 (herk.)	28,6	0,60	0,63	0,57	
33	LwK 3.3 (herk.)	27,5	-0,50	-0,52	-0,48	
34	LwK 3.3 (herk.)	28,2	0,20	0,21	0,19	
35	LwK 3.3 (herk.)	27,5	-0,50	-0,52	-0,48	
36	LwK 3.2	28,6	0,60	0,63	0,57	
37	LwK 3.3 (herk.)	28,1	0,10	0,10	0,10	
38	LwK 3.3 (herk.)	28,7	0,70	0,73	0,67	
39	LwK 3.3 (herk.)	26,7	-1,27	-1,32	-1,21	
40	LwK 3.3 (herk.)	30,8	2,80	2,92	2,67	
41	LwK 3.3 (herk.)	29,2	1,21	1,26	1,16	
42	LwK 3.3 (herk.)	28,5	0,50	0,52	0,48	
43	LwK 3.3 (herk.)	27,7	-0,30	-0,31	-0,29	
44	LwK 3.3 (herk.)	27,3	-0,70	-0,73	-0,67	
45	LwK 3.3 (herk.)	26,8	-1,20	-1,25	-1,14	
46	LwK 3.3 (herk.)	26,5	-1,55	-1,62	-1,48	
47	LwK 3.3 (herk.)	26,6	-1,45	-1,51	-1,38	
48	LwK 3.2	29,1	1,10	1,15	1,05	
49	LwK 3.3 (herk.)	27,4	-0,60	-0,63	-0,57	
50	LwK 3.3 (herk.)	27,6	-0,40	-0,42	-0,38	
51	LwK 3.3 (herk.)	29,7	1,70	1,77	1,62	
52	LwK 3.3 (herk.)	28,4	0,40	0,42	0,38	
53	LwK 3.2	29,8	1,80	1,88	1,72	
55	LwK 3.2	27,8	-0,20	-0,21	-0,19	
56	LwK 3.3 (herk.)	28,6	0,60	0,63	0,57	
57	LwK 3.2	27,9	-0,10	-0,10	-0,10	
58	LwK 3.3 (herk.)	28,1	0,10	0,10	0,10	
59	LwK 3.3 (herk.)	28,8	0,80	0,83	0,76	
60	FTIR (gemessen)	28,6	0,60	0,63	0,57	
62	LwK 3.3 (herk.)	27,4	-0,60	-0,63	-0,57	
63	LwK 3.3 (herk.)	28,0	0,00	0,00	0,00	
64	LwK 3.3 (herk.)	28,0	0,00	0,00	0,00	
65	LwK 3.3 (herk.)	28,4	0,40	0,42	0,38	
67	LwK 3.3 (herk.)	28,1	0,10	0,10	0,10	
68	LwK 3.3 (herk.)	25,8	-2,20	-2,29	-2,10	
180	NMR	30,4	2,40	2,50	2,29	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
206	FTIR Basis2	28,2	0,20	0,21	0,19	
208	FTIR (gemessen)	25,9	-2,10	-2,19	-2,00	
209	FTIR Basis1	32,8	4,79	4,99	4,57	
210	FTIR Basis2	28,3	0,30	0,31	0,29	
222	FTIR Basis1	32,8	4,80	5,00	4,58	
225	FTIR Basis1	30,7	2,70	2,81	2,58	
241	FTIR Basis2	31,3	3,28	3,42	3,13	
243	FTIR Basis1	27,5	-0,50	-0,52	-0,48	
249	FTIR Basis2	26,5	-1,50	-1,56	-1,43	
251	FTIR Basis2	30,8	2,80	2,92	2,67	
254	herk./FTIR	30,7	2,70	2,81	2,58	
261	FTIR (gemessen)	28,0	0,00	0,00	0,00	

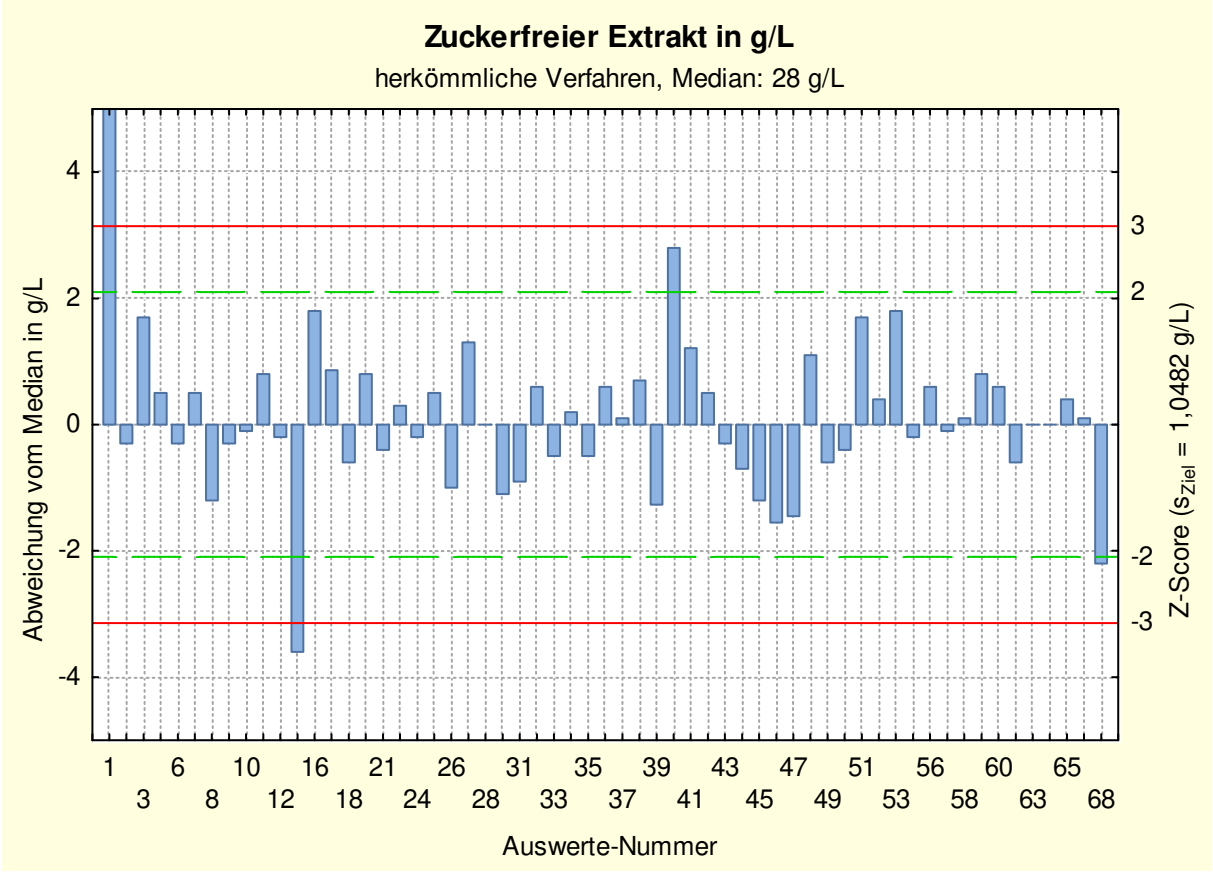
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 206 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk.}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

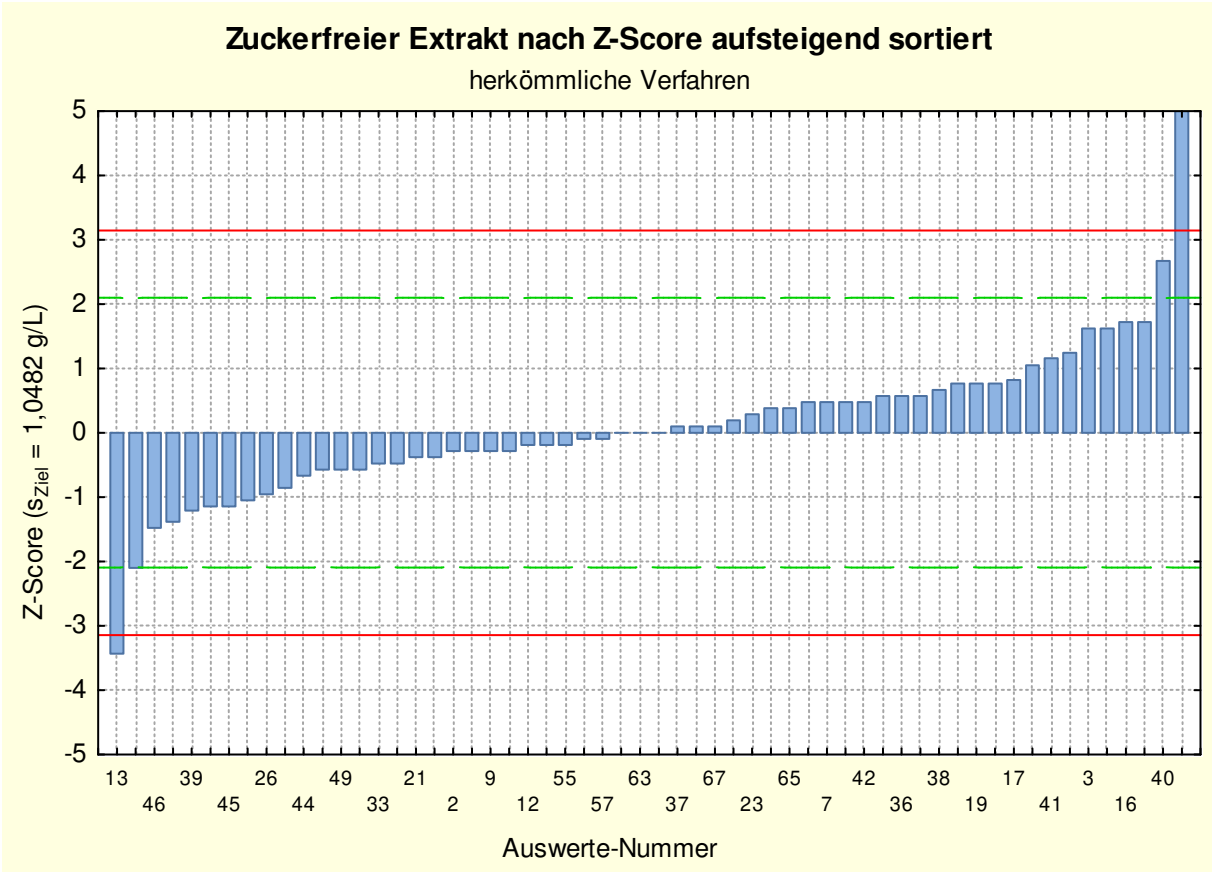
6.6.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Zuckerfreien Extrakt [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	58	57
Minimalwert	24,4	24,4
Mittelwert	28,11	28,02
Median	28,00	28,00
Maximalwert	33,4	30,8
Standardabweichung (s_L)	1,266	1,060
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,166	0,140
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,959	0,959
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	1,048	1,048
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,32	1,10
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,21	1,01
Quotient (u_M/s_H)	0,17	0,15
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,16	0,13

6.6.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	13	28,08	1,136
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte, Alkohol und Zucker nach der jeweils angegebenen Methode)	45	28,05	0,925
	herkömmliche Verfahren	58	28,06	0,972
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	1	30,40	
FTIR (gemessen)	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (nur bei Ermittlung aus Infrarotspektrum)	3	27,57	1,499
herk./FTIR	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte n. LwK 8.1 bis 8.4); FTIR-Alkohol; FTIR-Zucker	1	30,70	
FTIR (Gextr-Zucker)	FTIR gemessener Gesamtextrakt - FTIR-Zucker	4	31,02	2,684
FTIR-Basis	Berechnung n. Tabarie (Basis: FTIR-Dichte; FTIR-Alkohol; FTIR-Zucker)	5	29,02	2,255


Zuckerfreier Extrakt in g/L
herkömmliche Verfahren, Median: 28 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (sZiel = 1,0482 g/L)
Auswerte-Nummer


Zuckerfreier Extrakt nach Z-Score aufsteigend sortiert
herkömmliche Verfahren
Z-Score (sZiel = 1,0482 g/L)
Auswerte-Nummer

6.7 Vergärbare Zucker [g/L]

6.7.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Werte aus enzymatischen und HPLC-Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 4.5	49,0	-4,750	-2,85	-3,18	
2	LwK 4.5	54,1	0,440	0,26	0,29	
3	LwK 4.7	52,4	-1,300	-0,78	-0,87	
4	LwK 4.7	53,1	-0,610	-0,37	-0,41	
5	LwK 4.5	51,5	-2,170	-1,30	-1,45	
6	LwK 4.5	53,5	-0,200	-0,12	-0,13	
7	LwK 4.5	53,3	-0,400	-0,24	-0,27	
8	LwK 4.5	54,9	1,200	0,72	0,80	
9	LwK 4.5	53,8	0,050	0,03	0,03	
10	LwK 4.5	54,0	0,300	0,18	0,20	
11	LwK 4.7	53,8	0,100	0,06	0,07	
12	LwK 4.5	54,0	0,300	0,18	0,20	
13	LwK 4.7	56,9	3,190	1,91	2,14	
16	LwK 4.7	52,6	-1,100	-0,66	-0,74	
17	LwK 4.4	54,2	0,540	0,32	0,36	
18	LwK 4.5	54,9	1,240	0,74	0,83	
19	LwK 4.7	53,3	-0,400	-0,24	-0,27	
20	LwK 4.5	54,0	0,300	0,18	0,20	
21	LwK 4.5	53,7	0,000	0,00	0,00	
23	LwK 4.5	53,3	-0,380	-0,23	-0,25	
24	LwK 4.5	54,1	0,380	0,23	0,25	
25	LwK 4.4	52,6	-1,100	-0,66	-0,74	
26	LwK 4.5	54,9	1,200	0,72	0,80	
27	LwK 4.6	53,0	-0,700	-0,42	-0,47	
28	LwK 4.5	53,7	0,000	0,00	0,00	
29	LwK 4.5	55,0	1,320	0,79	0,88	
31	LwK 4.5	53,5	-0,160	-0,10	-0,11	
32	LwK 4.7	53,1	-0,640	-0,38	-0,43	
33	LwK 4.4	54,2	0,500	0,30	0,33	
34	LwK 4.7	53,4	-0,300	-0,18	-0,20	
35	LwK 4.4	54,6	0,900	0,54	0,60	
36	LwK 4.7	53,3	-0,390	-0,23	-0,26	
37	LwK 4.5	53,9	0,200	0,12	0,13	
38	LwK 4.4	53,0	-0,700	-0,42	-0,47	
39	LwK 4.5	54,8	1,070	0,64	0,72	
40	LwK 4.4	50,5	-3,200	-1,92	-2,14	
41	LwK 4.5	52,9	-0,800	-0,48	-0,54	
42	LwK 4.5	52,9	-0,800	-0,48	-0,54	
43	LwK 4.7	54,4	0,700	0,42	0,47	
44	LwK 4.5	54,1	0,400	0,24	0,27	
45	LwK 4.5	54,8	1,100	0,66	0,74	
46	LwK 4.5	55,5	1,800	1,08	1,21	
47	LwK 4.5	55,2	1,500	0,90	1,00	
48	LwK 4.4	52,5	-1,200	-0,72	-0,80	
49	LwK 4.5	54,2	0,500	0,30	0,33	
50	LwK 4.7	53,6	-0,070	-0,04	-0,05	
51	LwK 4.4	51,6	-2,100	-1,26	-1,41	
52	LwK 4.7	53,2	-0,500	-0,30	-0,33	
53	LwK 4.5	52,0	-1,700	-1,02	-1,14	
55	LwK 4.5	54,0	0,300	0,18	0,20	
56	LwK 4.7	53,3	-0,400	-0,24	-0,27	
57	LwK 4.5	53,9	0,200	0,12	0,13	
58	LwK 4.5	53,7	0,000	0,00	0,00	
59	LwK 4.7	53,8	0,100	0,06	0,07	
60	LwK 4.7	53,0	-0,740	-0,44	-0,50	
61	LwK 4.4	52,4	-1,300	-0,78	-0,87	
62	LwK 4.5	53,7	0,000	0,00	0,00	
63	Fehling	54,1	0,350	0,21	0,23	
64	LwK 4.5	53,3	-0,400	-0,24	-0,27	
65	LwK 4.7	53,3	-0,374	-0,22	-0,25	
67	LwK 4.5	53,7	-0,020	-0,01	-0,01	
68	LwK 4.5	55,5	1,790	1,07	1,20	

Fortsetzung Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Werte aus enzymatischen und HPLC-Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
180	NMR	51,2	-2,470	-1,48	-1,65	
181	NMR	47,0	-6,700	-4,02	-4,49	
201	LwK 4.8	54,1	0,410	0,25	0,27	
206	LwK 4.8	52,4	-1,300	-0,78	-0,87	
208	LwK 4.8	54,4	0,700	0,42	0,47	
209	LwK 4.8	51,8	-1,950	-1,17	-1,31	
210	LwK 4.8	50,1	-3,600	-2,16	-2,41	
214	LwK 4.8	52,2	-1,540	-0,92	-1,03	
215	LwK 4.8	51,2	-2,500	-1,50	-1,67	
216	LwK 4.8	52,0	-1,700	-1,02	-1,14	
220	LwK 4.8	51,0	-2,700	-1,62	-1,81	
221	LwK 4.8	52,7	-0,970	-0,58	-0,65	
222	LwK 4.8	49,2	-4,500	-2,70	-3,01	
225	LwK 4.8	52,3	-1,400	-0,84	-0,94	
228	LwK 4.8	53,8	0,100	0,06	0,07	
229	LwK 4.8	51,5	-2,170	-1,30	-1,45	
230	LwK 4.8	57,6	3,900	2,34	2,61	
231	LwK 4.8	52,9	-0,760	-0,46	-0,51	
237	LwK 4.8	55,3	1,640	0,98	1,10	
241	LwK 4.8	52,7	-1,000	-0,60	-0,67	
243	LwK 4.8	56,0	2,300	1,38	1,54	
245	LwK 4.8	53,7	0,000	0,00	0,00	
248	LwK 4.8	52,9	-0,800	-0,48	-0,54	
249	LwK 4.8	54,1	0,400	0,24	0,27	
251	LwK 4.8	50,5	-3,200	-1,92	-2,14	
254	LwK 4.8	50,6	-3,100	-1,86	-2,08	
258	LwK 4.8	53,4	-0,300	-0,18	-0,20	
259	LwK 4.8	51,4	-2,300	-1,38	-1,54	
262	LwK 4.8	53,0	-0,730	-0,44	-0,49	
264	LwK 4.8	52,5	-1,200	-0,72	-0,80	
266	LwK 4.8	51,7	-2,000	-1,20	-1,34	
329	LwK 4.8	53,2	-0,550	-0,33	-0,37	

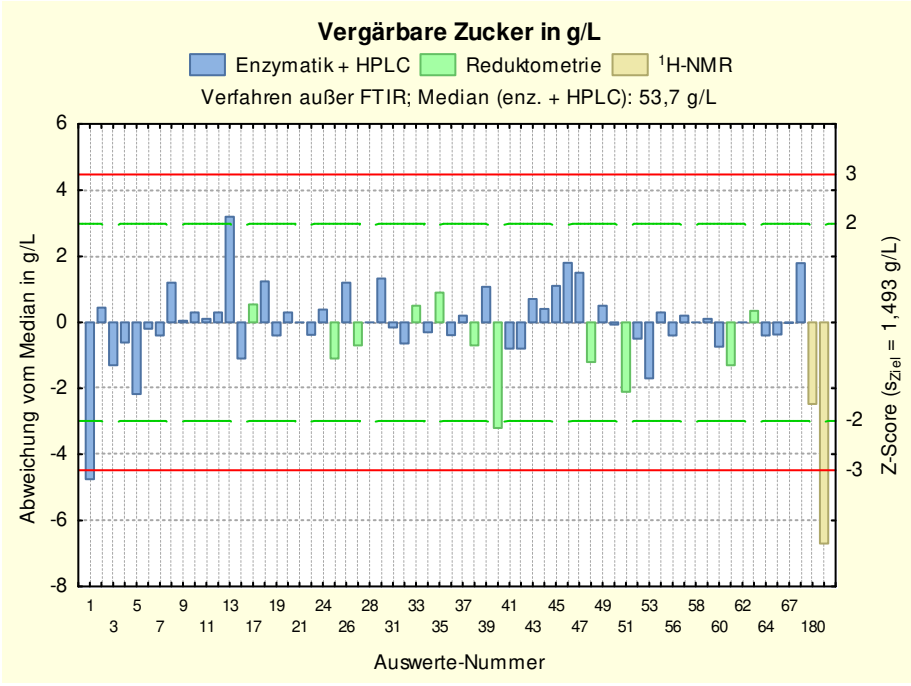
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk.}$ berechnet, da sie größer ist als die Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$.

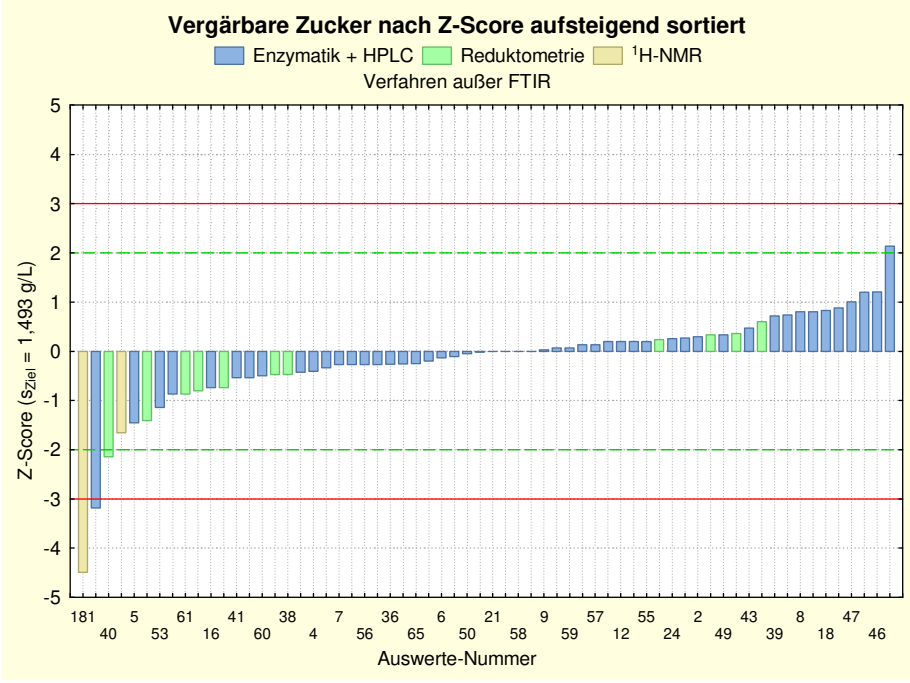
6.7.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vergärbare Zucker [g/L] nur enzymatische + HPLC-Verfahren	alle Daten
Gültige Werte	51
Minimalwert	48,95
Mittelwert	53,721
Median	53,700
Maximalwert	56,89
Standardabweichung (s_L)	1,151
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,161
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,668
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	1,493
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,69
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,77
Quotient (u_M/s_H)	0,10
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,11

6.7.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 4.4	Schnellmethode nach Dr. Rebelein	9	52,864	1,483
LwK 4.6	Neocuproinmethode	1	53,000	
LwK 4.5	Enzymatische Methode; OIV-MA-AS311-02	35	53,946	0,807
LwK 4.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	16	53,353	0,523
Fehling	Bestimmung nach Fehling	1	54,050	
	enzymatische und HPLC-Verfahren	51	53,759	0,842
LwK 4.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	30	52,575	1,612
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	2	49,115	3,392





6.8 Glucose [g/L]

6.8.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
2	enzymat. autom.	23,1	-0,145	-0,18	-0,22	
3	HPLC	22,7	-0,565	-0,69	-0,84	
4	HPLC	22,8	-0,453	-0,55	-0,68	
5	enzymat. autom.	22,3	-0,925	-1,13	-1,38	
7	enzymat. autom.	23,6	0,285	0,35	0,42	
8	enzymat. autom.	24,0	0,735	0,90	1,10	
9	enzymat. autom.	23,3	-0,005	-0,01	-0,01	
10	enzymat. autom.	23,4	0,135	0,16	0,20	
11	HPLC	23,1	-0,215	-0,26	-0,32	
12	enzymat. autom.	23,3	0,035	0,04	0,05	
13	HPLC	24,9	1,595	1,95	2,38	
16	HPLC	23,4	0,135	0,16	0,20	
18	enzymat. autom.	24,1	0,825	1,01	1,23	
19	HPLC	23,1	-0,165	-0,20	-0,25	
20	enzymat. autom.	23,2	-0,065	-0,08	-0,10	
21	enzymat. autom.	23,0	-0,265	-0,32	-0,39	
23	enzymat. autom.	23,1	-0,215	-0,26	-0,32	
24	enzymat. autom.	23,3	0,065	0,08	0,10	
28	enzymat. autom.	23,2	-0,042	-0,05	-0,06	
29	enzymat. autom.	24,0	0,743	0,91	1,11	
31	enzymat. autom.	23,3	0,055	0,07	0,08	
32	HPLC	23,0	-0,285	-0,35	-0,42	
34	HPLC	23,0	-0,265	-0,32	-0,39	
36	HPLC	23,2	-0,055	-0,07	-0,08	
37	enzymat. autom.	23,3	0,035	0,04	0,05	
41	enzymat. autom.	22,2	-1,065	-1,30	-1,59	
42	enzymat. autom.	23,2	-0,065	-0,08	-0,10	
43	HPLC	23,8	0,535	0,65	0,80	
44	enzymat. autom.	23,4	0,135	0,16	0,20	
45	enzymat. autom.	23,7	0,475	0,58	0,71	
46	enzymat. autom.	23,8	0,535	0,65	0,80	
47	enzymat. autom.	23,8	0,485	0,59	0,72	
49	enzymat. autom.	23,3	0,055	0,07	0,08	
50	HPLC	23,3	0,005	0,01	0,01	
52	HPLC	23,3	0,035	0,04	0,05	
53	enzymat. Hand	22,6	-0,665	-0,81	-0,99	
56	HPLC	23,4	0,135	0,16	0,20	
58	enzymat. autom.	23,1	-0,165	-0,20	-0,25	
59	HPLC	23,3	0,035	0,04	0,05	
60	HPLC	23,0	-0,245	-0,30	-0,37	
62	enzymat. autom.	23,4	0,135	0,16	0,20	
64	enzymat. autom.	23,1	-0,146	-0,18	-0,22	
65	HPLC	23,1	-0,186	-0,23	-0,28	
67	enzymat. autom.	23,1	-0,159	-0,19	-0,24	
180	NMR	22,1	-1,135	-1,38	-1,69	
181	NMR	20,5	-2,765	-3,37	-4,12	
201	FTIR	22,0	-1,225	-1,49	-1,83	
206	FTIR	21,6	-1,665	-2,03	-2,48	
208	FTIR	25,3	2,035	2,48	3,03	
209	FTIR	22,0	-1,255	-1,53	-1,87	
210	FTIR	22,4	-0,855	-1,04	-1,27	
215	FTIR	22,2	-1,065	-1,30	-1,59	
216	FTIR	22,7	-0,565	-0,69	-0,84	
221	FTIR	21,9	-1,385	-1,69	-2,06	
222	FTIR	21,2	-2,065	-2,52	-3,08	
225	FTIR	22,3	-0,965	-1,18	-1,44	
228	FTIR	22,9	-0,365	-0,45	-0,54	
229	FTIR	22,1	-1,135	-1,38	-1,69	
230	FTIR	24,8	1,535	1,87	2,29	
231	FTIR	22,5	-0,805	-0,98	-1,20	
237	FTIR	24,7	1,395	1,70	2,08	
241	FTIR	22,3	-0,965	-1,18	-1,44	
243	FTIR	26,4	3,135	3,83	4,67	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
245	FTIR	23,1	-0,155	-0,19	-0,23	
248	FTIR	22,4	-0,865	-1,06	-1,29	
249	FTIR	21,9	-1,365	-1,67	-2,03	
251	FTIR	21,8	-1,465	-1,79	-2,18	
254	FTIR	21,8	-1,465	-1,79	-2,18	
258	FTIR	21,2	-2,065	-2,52	-3,08	
261	FTIR	22,2	-1,065	-1,30	-1,59	
262	FTIR	22,9	-0,345	-0,42	-0,51	
264	FTIR	23,0	-0,295	-0,36	-0,44	
266	FTIR	21,3	-1,965	-2,40	-2,93	
329	FTIR	22,9	-0,355	-0,43	-0,53	

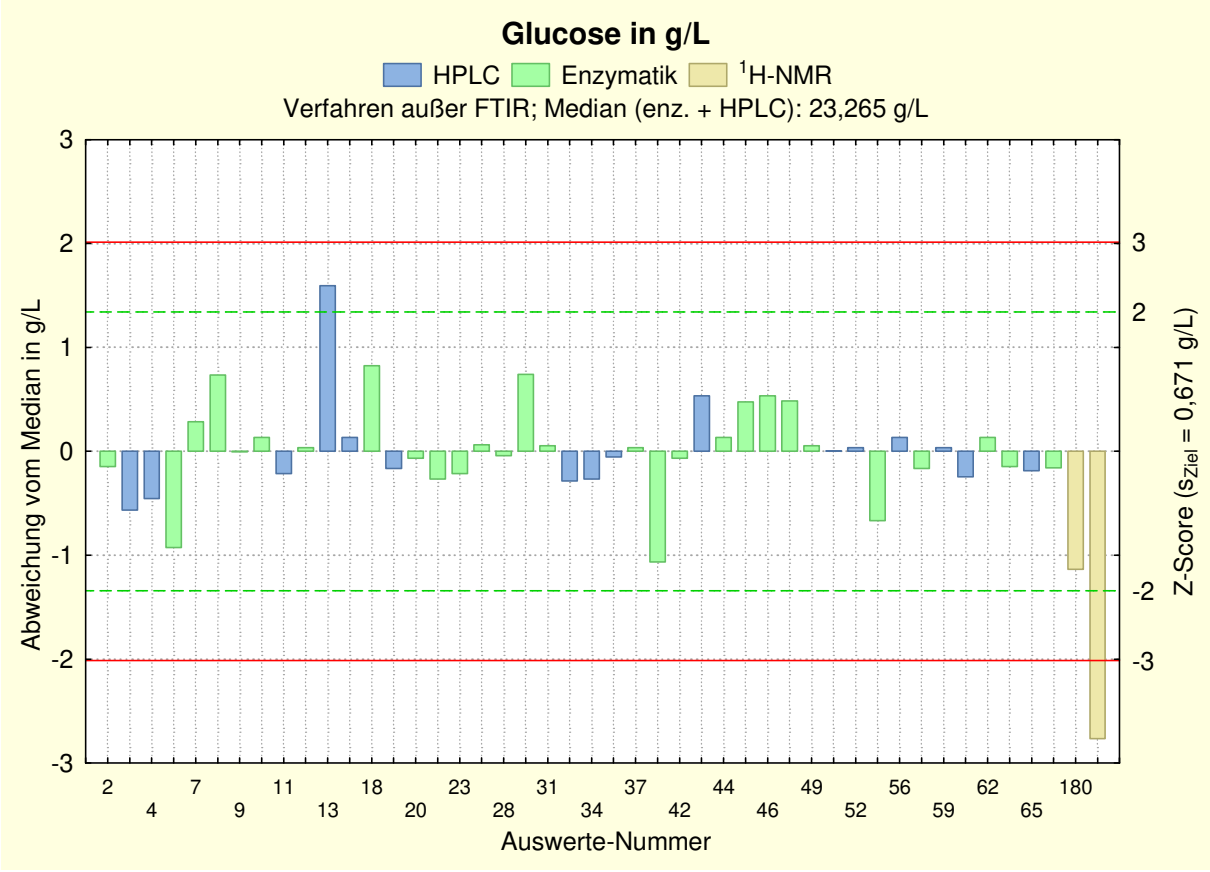
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk.}$ berechnet, da sie größer ist als die Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$.

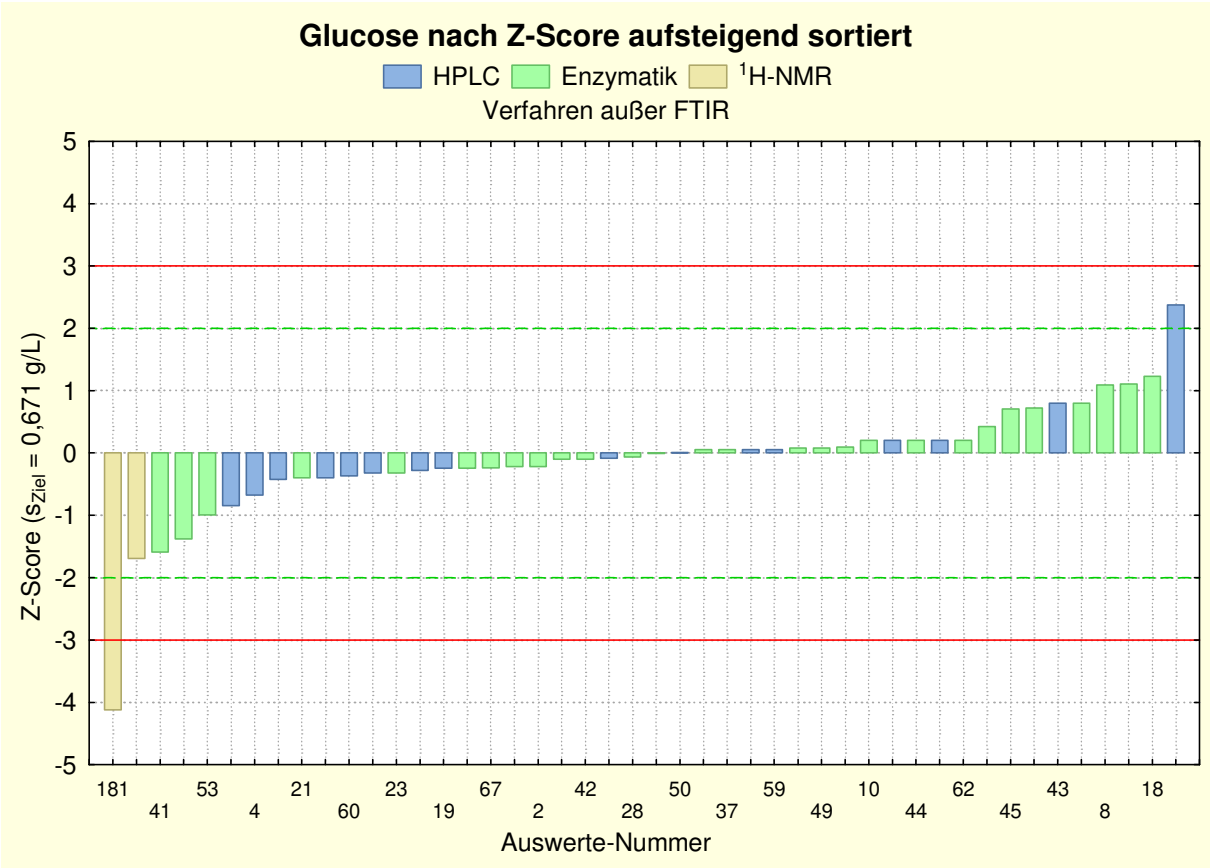
6.8.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glucose [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	44
Minimalwert	22,20
Mittelwert	23,284
Median	23,265
Maximalwert	24,86
Standardabweichung (s_L)	0,458
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,069
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,820
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,671
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,56
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,68
Quotient (u_M/s_H)	0,08
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,10

6.8.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	16	23,181	0,283
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiertes Verfahren	27	23,336	0,332
enzymat. Hand	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 von Hand	1	22,600	
	herkömmliche Verfahren	44	23,269	0,353
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	22,399	0,821
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	2	21,315	1,307


Glucose in g/L
HPLC
Enzymatik
1H-NMR
Verfahren außer FTIR; Median (enz. + HPLC): 23,265 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (sZiel = 0,671 g/L)
Auswerte-Nummer


Glucose nach Z-Score aufsteigend sortiert
HPLC
Enzymatik
1H-NMR
Verfahren außer FTIR
Z-Score (sZiel = 0,671 g/L)
Auswerte-Nummer

6.9 Fructose [g/L]

6.9.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
2	enzymat. autom.	31,0	0,546	0,53	0,63	
3	HPLC	29,7	-0,774	-0,75	-0,89	
4	HPLC	30,3	-0,192	-0,19	-0,22	
5	enzymat. autom.	29,2	-1,254	-1,22	-1,45	
7	enzymat. autom.	29,7	-0,764	-0,74	-0,88	
8	enzymat. autom.	30,9	0,426	0,41	0,49	
9	enzymat. autom.	30,5	0,016	0,02	0,02	
10	enzymat. autom.	30,6	0,127	0,12	0,15	
11	HPLC	30,8	0,326	0,32	0,38	
12	enzymat. autom.	30,7	0,226	0,22	0,26	
13	HPLC	32,0	1,557	1,51	1,80	
16	HPLC	29,2	-1,274	-1,24	-1,47	
18	enzymat. autom.	30,9	0,377	0,37	0,43	
19	HPLC	30,1	-0,334	-0,32	-0,39	
20	enzymat. autom.	30,1	-0,374	-0,36	-0,43	
21	enzymat. autom.	30,7	0,197	0,19	0,23	
23	enzymat. autom.	30,3	-0,204	-0,20	-0,24	
24	enzymat. autom.	30,8	0,276	0,27	0,32	
28	enzymat. autom.	30,5	-0,017	-0,02	-0,02	
29	enzymat. autom.	31,0	0,505	0,49	0,58	
31	enzymat. autom.	30,2	-0,254	-0,25	-0,29	
32	HPLC	30,1	-0,394	-0,38	-0,45	
34	HPLC	30,4	-0,074	-0,07	-0,08	
36	HPLC	30,1	-0,364	-0,35	-0,42	
37	enzymat. autom.	30,6	0,127	0,12	0,15	
41	enzymat. autom.	30,7	0,226	0,22	0,26	
42	enzymat. autom.	29,7	-0,774	-0,75	-0,89	
43	HPLC	30,6	0,127	0,12	0,15	
44	enzymat. autom.	30,8	0,326	0,32	0,38	
45	enzymat. autom.	31,0	0,537	0,52	0,62	
46	enzymat. autom.	31,7	1,226	1,19	1,42	
47	enzymat. autom.	31,5	0,976	0,95	1,13	
49	enzymat. autom.	30,8	0,356	0,35	0,41	
50	HPLC	30,4	-0,114	-0,11	-0,13	
52	HPLC	29,9	-0,574	-0,56	-0,66	
53	enzymat. Hand	29,4	-1,074	-1,04	-1,24	
56	HPLC	29,9	-0,574	-0,56	-0,66	
58	enzymat. autom.	30,6	0,127	0,12	0,15	
59	HPLC	30,5	0,026	0,03	0,03	
60	HPLC	29,9	-0,534	-0,52	-0,62	
62	enzymat. autom.	30,3	-0,224	-0,22	-0,26	
64	enzymat. autom.	30,2	-0,316	-0,31	-0,36	
65	HPLC	30,2	-0,227	-0,22	-0,26	
67	enzymat. autom.	30,6	0,101	0,10	0,12	
180	NMR	29,1	-1,374	-1,33	-1,59	
181	NMR	26,4	-4,074	-3,95	-4,71	
201	FTIR	30,0	-0,474	-0,46	-0,55	
206	FTIR	29,4	-1,074	-1,04	-1,24	
208	FTIR	28,8	-1,674	-1,62	-1,93	
209	FTIR	29,7	-0,734	-0,71	-0,85	
210	FTIR	27,7	-2,784	-2,70	-3,22	
215	FTIR	29,1	-1,374	-1,33	-1,59	
216	FTIR	19,3	-11,174	-10,84	-12,91	(***)
221	FTIR	29,1	-1,334	-1,29	-1,54	
222	FTIR	28,0	-2,474	-2,40	-2,86	
225	FTIR	29,6	-0,874	-0,85	-1,01	
228	FTIR	30,9	0,426	0,41	0,49	
229	FTIR	28,7	-1,734	-1,68	-2,00	
230	FTIR	31,3	0,826	0,80	0,95	
231	FTIR	30,5	0,006	0,01	0,01	
237	FTIR	30,7	0,206	0,20	0,24	
241	FTIR	29,0	-1,474	-1,43	-1,70	
243	FTIR	32,6	2,127	2,06	2,46	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
245	FTIR	29,7	-0,774	-0,75	-0,89	
248	FTIR	29,4	-1,074	-1,04	-1,24	
249	FTIR	31,8	1,326	1,29	1,53	
251	FTIR	28,8	-1,674	-1,62	-1,93	
254	FTIR	28,8	-1,674	-1,62	-1,93	
258	FTIR	28,9	-1,574	-1,53	-1,82	
261	FTIR	28,7	-1,774	-1,72	-2,05	
262	FTIR	30,1	-0,424	-0,41	-0,49	
264	FTIR	29,5	-0,944	-0,92	-1,09	
266	FTIR	30,5	0,026	0,03	0,03	
329	FTIR	29,4	-1,124	-1,09	-1,30	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk.}$ berechnet, da sie größer ist als die Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$.

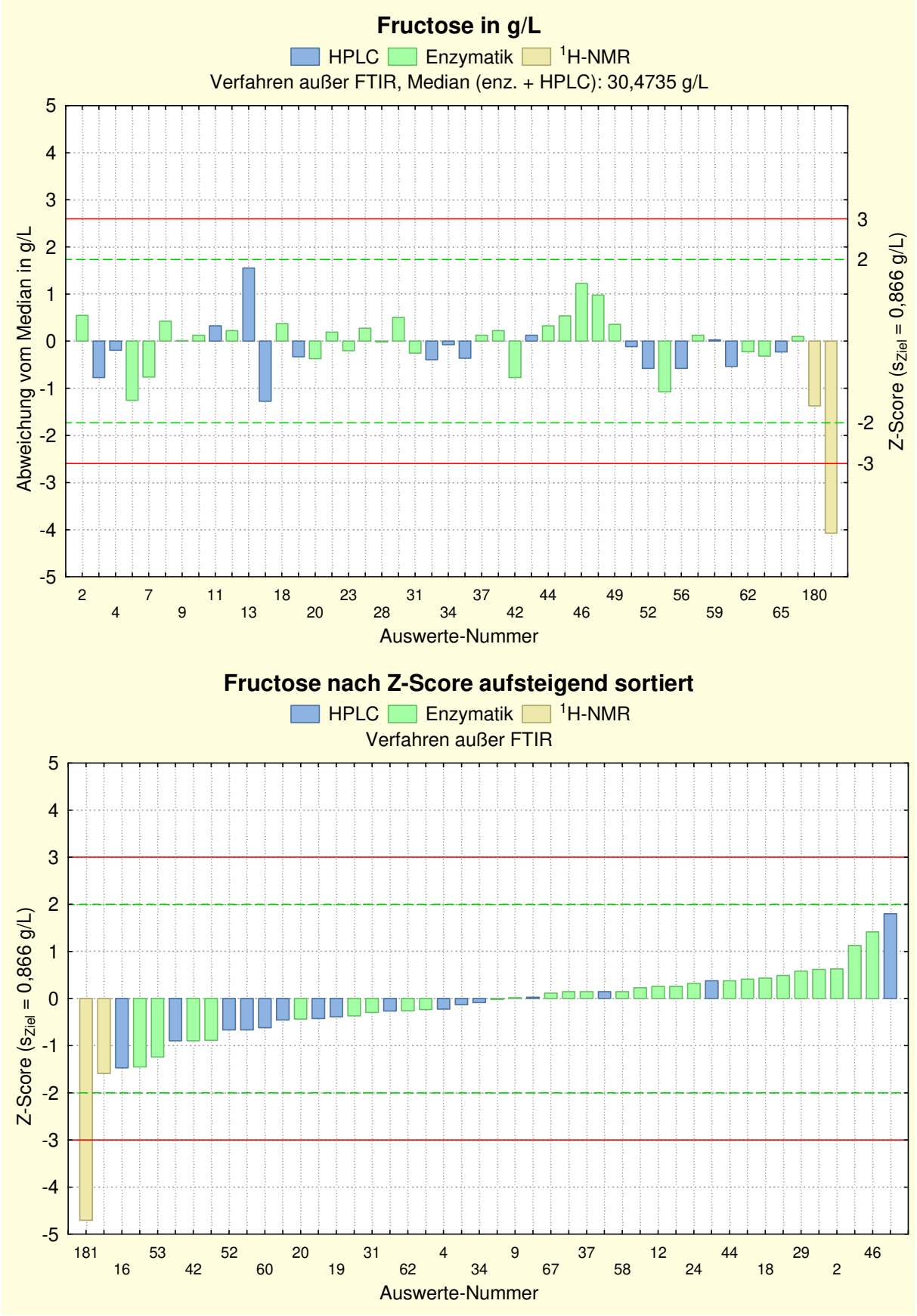
Mit (***) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom maßgeblichen Median ab.

6.9.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Fructose [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	44
Minimalwert	29,20
Mittelwert	30,429
Median	30,474
Maximalwert	32,03
Standardabweichung (s_L)	0,582
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,088
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,031
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,866
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,56
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,67
Quotient (u_M/s_H)	0,09
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,10

6.9.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	16	30,211	0,410
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiertes Verfahren	27	30,586	0,429
enzymat. Hand	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 von Hand	1	29,400	
	herkömmliche Verfahren	44	30,421	0,508
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	29,512	1,080
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	2	27,750	2,165


Fructose in g/L
HPLC
Enzymatik
1H-NMR
Verfahren außer FTIR, Median (enz. + HPLC): 30,4735 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (sZiel = 0,866 g/L)
Auswerte-Nummer
Fructose nach Z-Score aufsteigend sortiert
HPLC
Enzymatik
1H-NMR
Verfahren außer FTIR
Z-Score (sZiel = 0,866 g/L)
Auswerte-Nummer

6.10 Glycerin [g/L]

6.10.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	HPLC	8,20	-0,240	-0,69		
4	HPLC	8,43	-0,006	-0,02		
11	HPLC	8,25	-0,190	-0,55		
13	HPLC	9,01	0,570	1,65		
16	enzymat. autom.	7,96	-0,480	-1,39		
18	enzymat. autom.	8,53	0,090	0,26		
19	HPLC	8,40	-0,040	-0,12		
32	HPLC	8,36	-0,083	-0,24		
34	HPLC	5,90	-2,540	-7,33		(**)
36	HPLC	8,44	0,000	0,00		
37	enzymat. autom.	8,61	0,170	0,49		
41	enzymat. autom.	8,60	0,160	0,46		
43	enzymat. autom.	8,50	0,060	0,17		
49	enzymat. autom.	8,48	0,040	0,12		
50	HPLC	8,45	0,010	0,03		
56	HPLC	8,37	-0,070	-0,20		
60	HPLC	8,13	-0,310	-0,90		
65	HPLC	8,50	0,061	0,18		
180	NMR	8,42	-0,020	-0,06		
181	NMR	8,10	-0,340	-0,98		
201	FTIR	9,49	1,050	3,03		
206	FTIR	9,00	0,560	1,62		
209	FTIR	8,59	0,150	0,43		
215	FTIR	8,30	-0,140	-0,40		
221	FTIR	8,36	-0,080	-0,23		
222	FTIR	10,60	2,160	6,24		(***)
225	FTIR	8,40	-0,040	-0,12		
229	FTIR	10,15	1,710	4,94		
230	FTIR	9,20	0,760	2,19		
231	FTIR	8,84	0,400	1,15		
237	FTIR	8,39	-0,050	-0,14		
241	FTIR	9,00	0,560	1,62		
243	FTIR	8,10	-0,340	-0,98		
245	FTIR	8,75	0,310	0,90		
249	FTIR	8,48	0,040	0,12		
251	FTIR	8,60	0,160	0,46		
254	FTIR	8,40	-0,040	-0,12		
258	FTIR	8,20	-0,240	-0,69		
264	FTIR	11,05	2,610	7,54		(***)
266	FTIR	5,31	-3,130	-9,04		(***)
329	FTIR	9,02	0,580	1,67		

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung s_H berechnet, da sie nur geringfügig niedriger ist als die Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$.

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

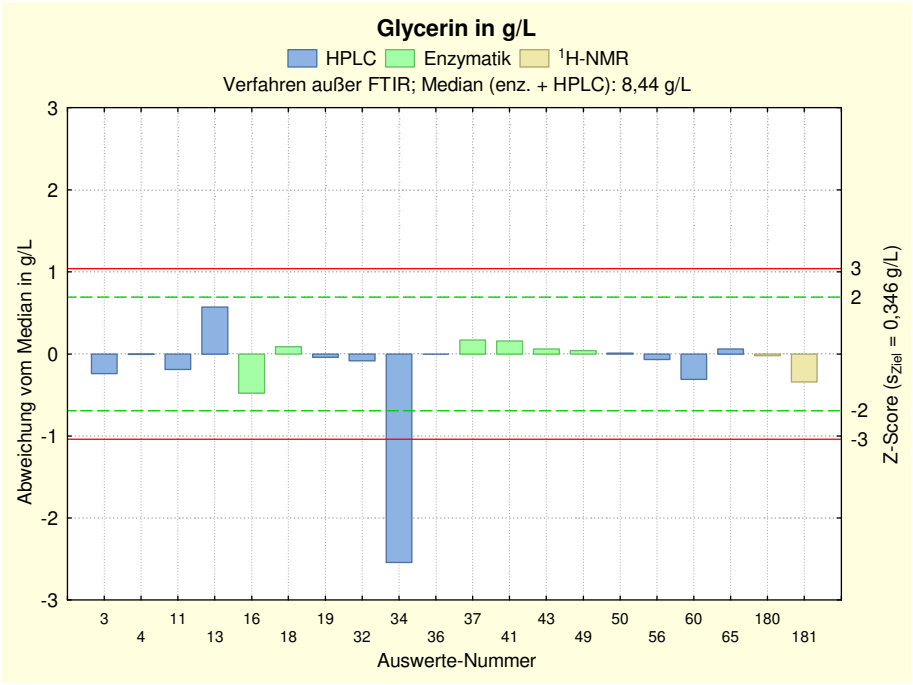
Mit (***) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom maßgeblichen Median ab.

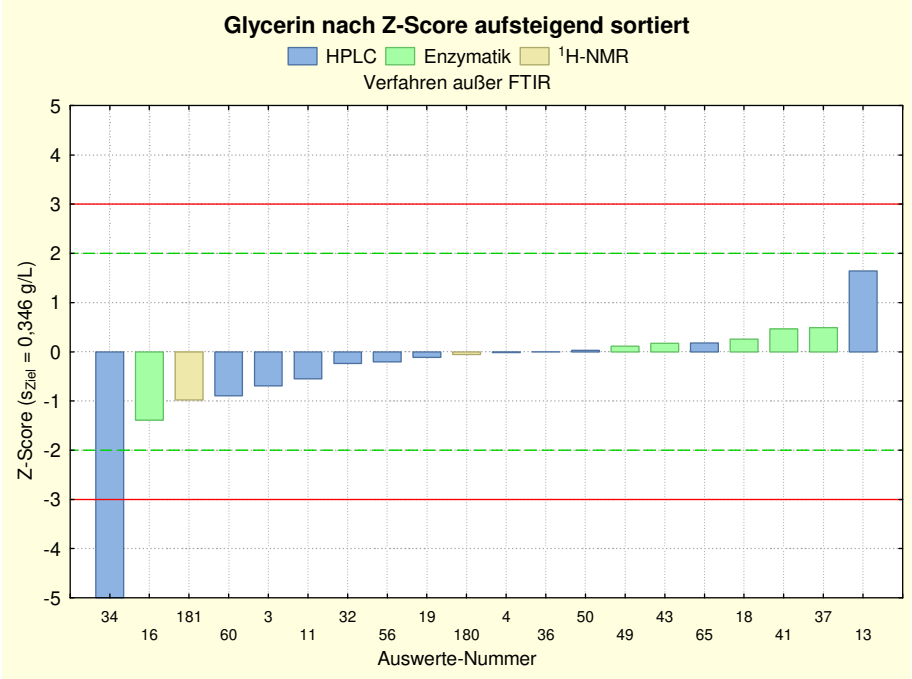
6.10.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glycerin [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	18	17
Minimalwert	5,90	7,96
Mittelwert	8,285	8,425
Median	8,437	8,440
Maximalwert	9,01	9,01
Standardabweichung (s_L)	0,635	0,227
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,150	0,055
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,346	0,346
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,348	0,348
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,83	0,66
Quotient (u_M/s_H)	0,43	0,16

6.10.1 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	12	8,354	0,178
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	6	8,512	0,107
	herkömmliche Verfahren	18	8,401	0,197
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	21	8,765	0,627
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	2	8,260	0,257





6.11 pH-Wert

6.11.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	potentiometr.	3,03	-0,060	-1,26	
2	potentiometr.	3,00	-0,090	-1,89	
3	potentiometr.	3,18	0,090	1,89	
4	potentiometr.	3,04	-0,050	-1,05	
5	potentiometr.	3,07	-0,020	-0,42	
6	potentiometr.	3,12	0,030	0,63	
7	potentiometr.	3,12	0,030	0,63	
8	potentiometr.	3,09	0,000	0,00	
9	potentiometr.	3,07	-0,020	-0,42	
10	potentiometr.	3,05	-0,040	-0,84	
11	potentiometr.	3,06	-0,030	-0,63	
12	potentiometr.	3,10	0,010	0,21	
13	potentiometr.	3,09	0,000	0,00	
16	potentiometr.	3,06	-0,030	-0,63	
17	potentiometr.	3,14	0,050	1,05	
18	potentiometr.	3,11	0,020	0,42	
19	potentiometr.	3,11	0,020	0,42	
20	potentiometr.	3,07	-0,020	-0,42	
21	potentiometr.	3,07	-0,020	-0,42	
23	potentiometr.	3,03	-0,060	-1,26	
24	potentiometr.	3,11	0,020	0,42	
25	potentiometr.	3,05	-0,040	-0,84	
27	potentiometr.	3,08	-0,010	-0,21	
28	potentiometr.	2,95	-0,140	-2,94	
29	potentiometr.	3,15	0,060	1,26	
31	potentiometr.	3,11	0,020	0,42	
32	potentiometr.	2,98	-0,110	-2,31	
33	potentiometr.	3,24	0,150	3,15	
34	potentiometr.	3,05	-0,040	-0,84	
35	potentiometr.	3,15	0,060	1,26	
36	potentiometr.	3,15	0,060	1,26	
37	potentiometr.	3,08	-0,010	-0,21	
38	potentiometr.	3,03	-0,060	-1,26	
39	potentiometr.	3,12	0,030	0,63	
41	potentiometr.	3,19	0,100	2,10	
42	potentiometr.	3,13	0,040	0,84	
43	potentiometr.	3,08	-0,010	-0,21	
44	potentiometr.	3,13	0,040	0,84	
45	potentiometr.	3,06	-0,030	-0,63	
46	potentiometr.	3,11	0,020	0,42	
47	potentiometr.	3,12	0,030	0,63	
48	potentiometr.	3,09	0,000	0,00	
49	potentiometr.	3,09	0,000	0,00	
56	potentiometr.	3,11	0,020	0,42	
58	potentiometr.	3,13	0,040	0,84	
60	potentiometr.	2,99	-0,100	-2,10	
61	potentiometr.	2,74	-0,350	-7,35	(**)
63	potentiometr.	3,09	0,000	0,00	
64	potentiometr.	3,11	0,015	0,32	
65	potentiometr.	3,01	-0,084	-1,76	
68	potentiometr.	3,13	0,040	0,84	
201	FTIR	3,05	-0,040	-0,81	
206	FTIR	3,12	0,030	0,61	
208	FTIR	2,99	-0,100	-2,03	
209	FTIR	3,01	-0,080	-1,62	
210	FTIR	3,10	0,010	0,20	
214	FTIR	3,03	-0,060	-1,22	
215	FTIR	2,98	-0,110	-2,23	
220	FTIR	3,41	0,320	6,49	(***)
221	FTIR	3,05	-0,040	-0,81	
222	FTIR	2,99	-0,100	-2,03	
225	FTIR	2,95	-0,140	-2,84	

Fortsetzung: Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
228	FTIR	2,95	-0,140	-2,84	
229	FTIR	3,09	0,000	0,00	
230	FTIR	3,10	0,010	0,20	
231	FTIR	2,94	-0,150	-3,04	
237	FTIR	3,01	-0,080	-1,62	
241	FTIR	3,05	-0,040	-0,81	
243	FTIR	3,26	0,170	3,45	
245	FTIR	3,08	-0,010	-0,20	
248	FTIR	3,18	0,090	1,83	
249	FTIR	3,08	-0,010	-0,20	
251	FTIR	3,00	-0,090	-1,83	
254	FTIR	2,97	-0,120	-2,43	
257	FTIR	3,00	-0,090	-1,83	
258	FTIR	2,98	-0,110	-2,23	
259	FTIR	2,89	-0,200	-4,06	
262	FTIR	2,98	-0,110	-2,23	
264	FTIR	3,04	-0,050	-1,01	
266	FTIR	3,10	0,010	0,20	
329	FTIR	3,00	-0,090	-1,83	

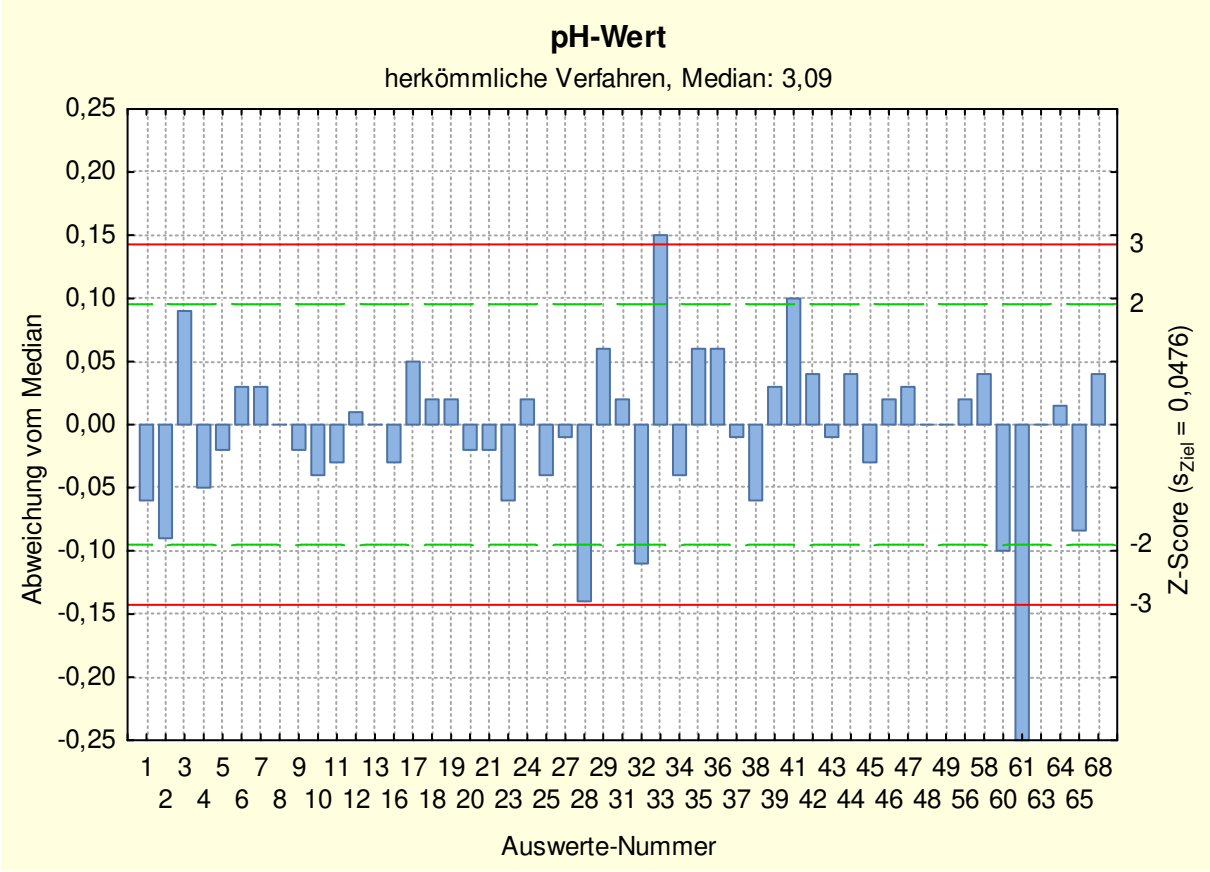
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FT'IR}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.
Mit (***) gekennzeichnete Werte weichen um mehr 5 Z-Score-Einheiten vom maßgeblichen Median ab.

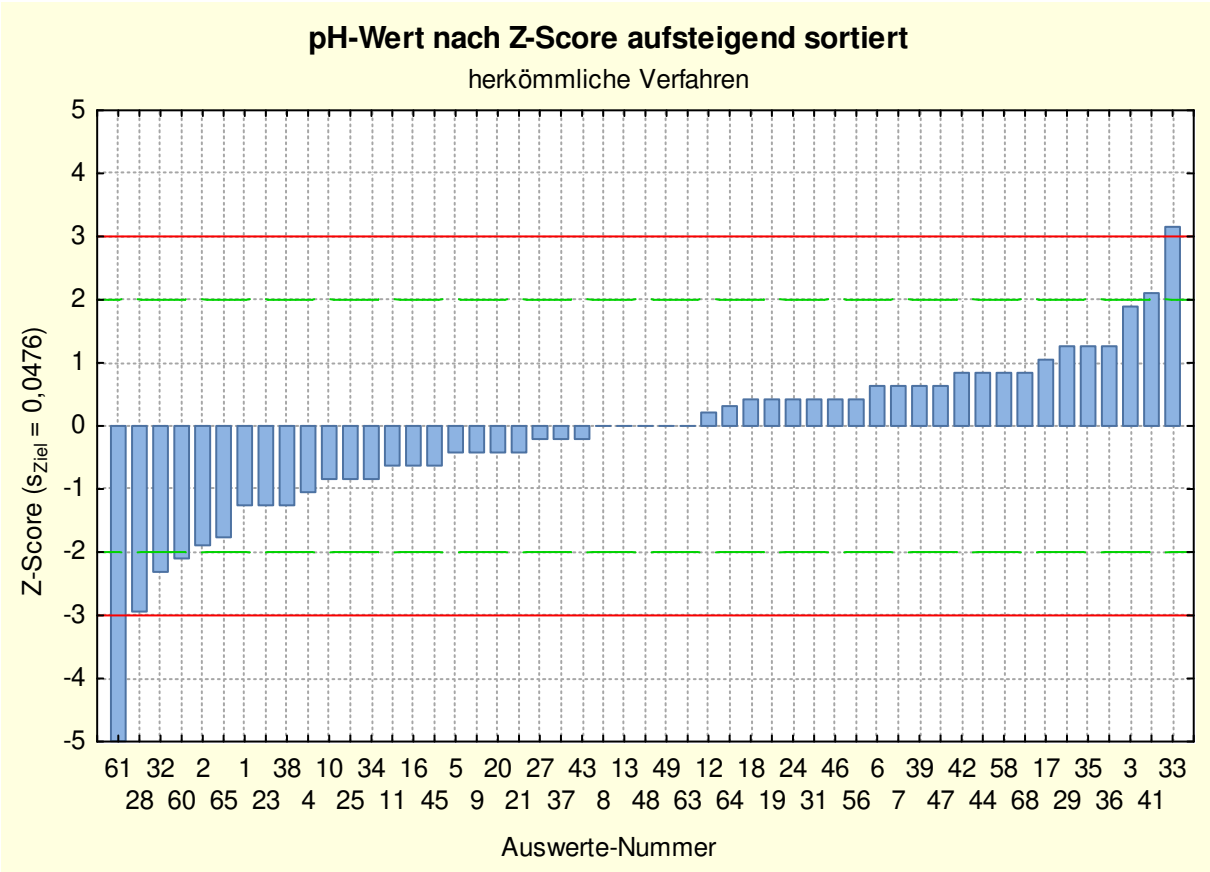
6.11.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für pH-Wert	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	51	50
Minimalwert	2,74	2,95
Mittelwert	3,082	3,088
Median	3,090	3,090
Maximalwert	3,24	3,24
Standardabweichung (s_L)	0,0728	0,0546
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,0102	0,0077
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,0476	0,0476
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,0493	0,0493
Horrat-Wert (s_L/s_H)		
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,53	1,15
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	1,48	1,11
Quotient (u_M/s_H)		
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,21	0,16
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,21	0,16

6.11.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
potentiometr.	potentiometrisch	51	3,087	0,052
FTIR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie	30	3,033	0,073
	alle Verfahren	81	3,068	0,068


pH-Wert
herkömmliche Verfahren, Median: 3,09
Abweichung vom Median
Z-Score (sZiel = 0,0476)
Auswerte-Nummer


pH-Wert nach Z-Score aufsteigend sortiert
herkömmliche Verfahren
Z-Score (sZiel = 0,0476)
Auswerte-Nummer

6.12 Gesamtsäure [g/L]

6.12.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 5.1	10,5	0,070	0,17	0,65	
2	LwK 5.1	10,5	0,120	0,29	1,12	
3	LwK 5.1	10,4	-0,020	-0,05	-0,19	
4	LwK 5.1	10,5	0,080	0,19	0,75	
5	LwK 5.2.1	10,9	0,490	1,18	4,57	
6	LwK 5.2.1	10,7	0,280	0,68	2,61	
7	LwK 5.2.1	10,7	0,270	0,65	2,52	
8	LwK 5.2.1	10,4	-0,020	-0,05	-0,19	
9	LwK 5.1	10,4	-0,070	-0,17	-0,65	
10	LwK 5.2.1	10,5	0,050	0,12	0,47	
11	LwK 5.1	10,3	-0,140	-0,34	-1,31	
12	LwK 5.1	10,4	-0,070	-0,17	-0,65	
13	LwK 5.2.2	11,2	0,770	1,86	7,19	(**)
16	LwK 5.2.1	10,5	0,080	0,19	0,75	
17	LwK 5.2.1	10,7	0,230	0,56	2,15	
18	LwK 5.1	10,5	0,110	0,27	1,03	
19	LwK 5.2.1	10,5	0,080	0,19	0,75	
20	LwK 5.1	10,4	-0,020	-0,05	-0,19	
21	LwK 5.1	10,5	0,040	0,10	0,37	
23	LwK 5.1	10,6	0,180	0,43	1,68	
24	LwK 5.1	10,3	-0,130	-0,31	-1,21	
25	LwK 5.1	10,4	-0,020	-0,05	-0,19	
26	LwK 5.1	10,6	0,160	0,39	1,49	
27	LwK 5.1	10,4	-0,020	-0,05	-0,19	
28	LwK 5.1	10,1	-0,320	-0,77	-2,99	
29	LwK 5.2.1	10,4	-0,070	-0,17	-0,65	
31	LwK 5.1	10,5	0,080	0,19	0,75	
32	LwK 5.1	10,5	0,040	0,10	0,37	
33	LwK 5.1	10,1	-0,320	-0,77	-2,99	
34	LwK 5.1	10,4	-0,020	-0,05	-0,19	
35	LwK 5.1	10,4	-0,070	-0,17	-0,65	
36	LwK 5.1	10,7	0,240	0,58	2,24	
37	LwK 5.1	10,2	-0,200	-0,48	-1,87	
38	LwK 5.1	10,7	0,280	0,68	2,61	
39	LwK 5.2.1	10,4	-0,060	-0,14	-0,56	
40	LwK 5.1	10,5	0,080	0,19	0,75	
41	LwK 5.2.1	10,5	0,080	0,19	0,75	
42	LwK 5.1	10,1	-0,320	-0,77	-2,99	
43	LwK 5.1	10,4	-0,020	-0,05	-0,19	
44	LwK 5.1	10,5	0,040	0,10	0,37	
45	LwK 5.2.1	10,5	0,080	0,19	0,75	
46	LwK 5.2.1	10,4	-0,070	-0,17	-0,65	
47	LwK 5.2.1	10,4	-0,030	-0,07	-0,28	
48	LwK 5.1	10,6	0,130	0,31	1,21	
49	LwK 5.2.1	10,6	0,150	0,36	1,40	
50	LwK 5.1	10,4	-0,020	-0,05	-0,19	
51	LwK 5.1	10,1	-0,320	-0,77	-2,99	
52	LwK 5.1	10,1	-0,280	-0,68	-2,61	
53	LwK 5.2.1	10,4	-0,020	-0,05	-0,19	
55	LwK 5.1	10,4	-0,020	-0,05	-0,19	
56	LwK 5.2.1	10,5	0,060	0,14	0,56	
58	LwK 5.1	10,4	-0,030	-0,07	-0,28	
59	LwK 5.2.1	10,7	0,280	0,68	2,61	
60	LwK 5.1	10,5	0,030	0,07	0,28	
62	LwK 5.2.1	10,4	-0,070	-0,17	-0,65	
63	LwK 5.1	10,4	0,020	0,05	0,19	
64	LwK 5.1	10,6	0,140	0,34	1,31	
65	LwK 5.1	10,3	-0,088	-0,21	-0,82	
67	LwK 5.1	10,3	-0,170	-0,41	-1,59	
68	LwK 5.1	10,4	0,000	0,00	0,00	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
201	LwK 5.3	9,9	-0,520	-1,26	-3,59	
206	LwK 5.3	10,7	0,280	0,68	1,93	
208	LwK 5.3	11,4	0,980	2,37	6,76	(***)
209	LwK 5.3	10,4	-0,060	-0,14	-0,41	
210	LwK 5.3	10,5	0,110	0,27	0,76	
214	LwK 5.3	10,3	-0,150	-0,36	-1,03	
215	LwK 5.3	10,8	0,380	0,92	2,62	
216	LwK 5.3	10,7	0,260	0,63	1,79	
220	LwK 5.3	11,0	0,580	1,40	4,00	
221	LwK 5.3	10,5	0,120	0,29	0,83	
222	LwK 5.3	10,4	-0,020	-0,05	-0,14	
225	LwK 5.3	10,3	-0,120	-0,29	-0,83	
228	LwK 5.3	10,1	-0,320	-0,77	-2,21	
229	LwK 5.3	10,4	-0,050	-0,12	-0,34	
230	LwK 5.3	10,5	0,080	0,19	0,55	
231	LwK 5.3	10,3	-0,130	-0,31	-0,90	
237	LwK 5.3	10,2	-0,270	-0,65	-1,86	
241	LwK 5.3	10,1	-0,340	-0,82	-2,34	
243	LwK 5.3	10,4	-0,020	-0,05	-0,14	
245	LwK 5.3	2,6	-7,800	-18,83	-53,79	(*)
248	LwK 5.3	11,0	0,580	1,40	4,00	
249	LwK 5.3	10,8	0,370	0,89	2,55	
251	LwK 5.3	10,1	-0,320	-0,77	-2,21	
254	LwK 5.3	10,4	-0,020	-0,05	-0,14	
257	LwK 5.3	10,6	0,180	0,43	1,24	
258	LwK 5.3	10,6	0,180	0,43	1,24	
259	LwK 5.3	10,8	0,360	0,87	2,48	
261	LwK 5.3	10,1	-0,320	-0,77	-2,21	
262	LwK 5.3	10,4	-0,020	-0,05	-0,14	
264	LwK 5.3	10,6	0,130	0,31	0,90	
266	LwK 5.3	9,5	-0,940	-2,27	-6,48	(***)
329	LwK 5.3	10,4	-0,010	-0,02	-0,07	

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

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

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

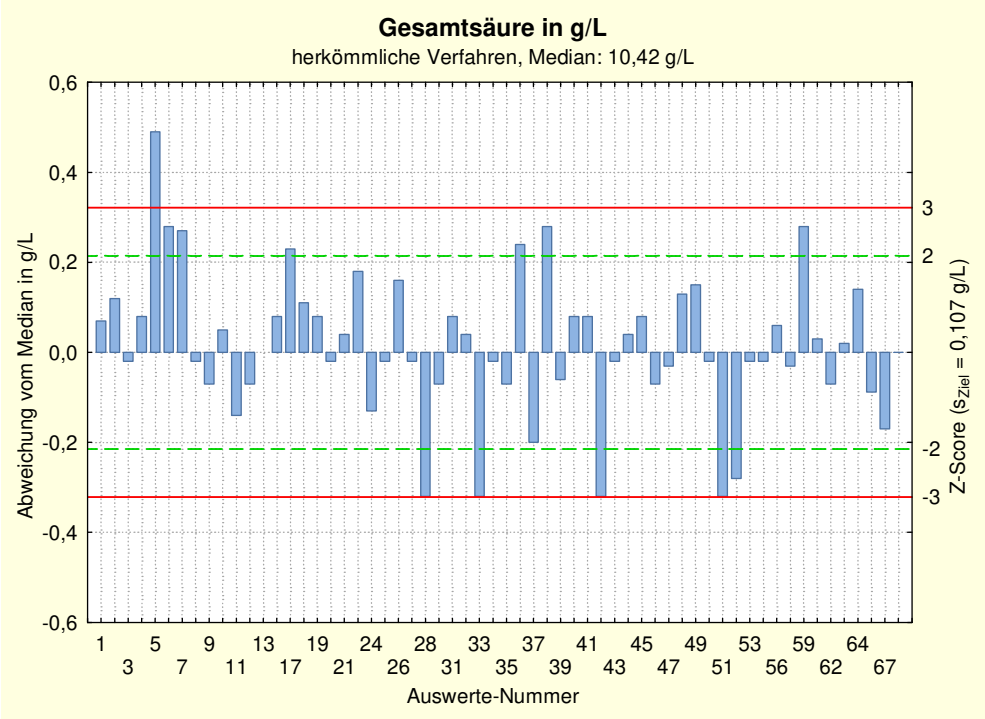
Mit (***) gekennzeichnete Werte weichen um mehr 5 Z-Score-Einheiten vom maßgeblichen Median ab.

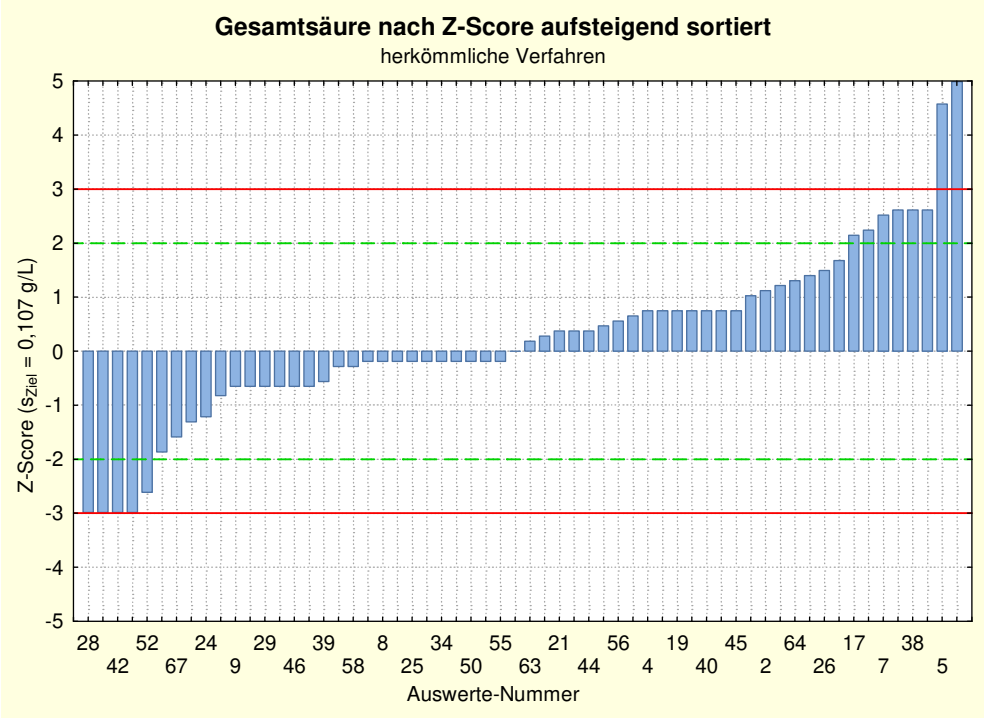
6.12.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	60	59
Minimalwert	10,10	10,10
Mittelwert	10,449	10,436
Median	10,430	10,420
Maximalwert	11,19	10,91
Standardabweichung (s_L)	0,186	0,160
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,024	0,021
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,415	0,414
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,107	0,107
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,145	0,145
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,45	0,39
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,74	1,50
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	1,28	1,11
Quotient (u_M/s_H)	0,06	0,05
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,22	0,19
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,17	0,14

6.12.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 5.1	Potentiometrische Bestimmung nach AVV V7	40	10,406	0,142
LwK 5.2.1	Potentiometrische Bestimmung nach OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.2	19	10,505	0,150
LwK 5.2.2	Endpunktbestimmung mit Indikator; OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.3	1	11,190	
	herkömmliche Verfahren	60	10,443	0,146
LwK 5.3	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	32	10,431	0,340





6.13 Weinsäure [g/L]

6.13.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebnis-wert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
2	photometr.	1,89	-0,041	-0,41		
3	HPLC	2,20	0,269	2,72		
4	HPLC	1,92	-0,009	-0,09		
7	photometr.	2,00	0,069	0,70		
8	photometr.	1,90	-0,031	-0,31		
9	photometr.	2,04	0,109	1,10		
10	photometr.	1,95	0,019	0,19		
11	photometr.	1,85	-0,081	-0,82		
13	HPLC	1,98	0,051	0,52		
16	photometr.	1,37	-0,561	-5,67		(**)
18	photometr.	1,97	0,039	0,40		
20	photometr.	1,96	0,029	0,29		
21	photometr.	1,94	0,009	0,09		
24	photometr.	1,86	-0,071	-0,72		
28	photometr.	1,98	0,049	0,50		
29	photometr.	1,89	-0,041	-0,41		
31	photometr.	1,87	-0,061	-0,61		
33	photometr.	1,62	-0,311	-3,14		
34	HPLC	1,92	-0,011	-0,11		
36	HPLC	1,95	0,019	0,19		
37	HPLC	1,91	-0,021	-0,21		
41	photometr.	1,70	-0,231	-2,33		
42	photometr.	1,92	-0,011	-0,11		
43	HPLC	1,96	0,029	0,29		
44	photometr.	1,96	0,029	0,29		
45	photometr.	1,96	0,029	0,29		
46	photometr.	2,10	0,169	1,71		
47	photometr.	2,05	0,119	1,20		
49	photometr.	2,05	0,119	1,20		
50	HPLC	1,80	-0,131	-1,32		
56	IC	1,82	-0,111	-1,12		
58	photometr.	1,70	-0,231	-2,33		
59	photometr.	1,75	-0,181	-1,83		
60	HPLC	2,06	0,129	1,31		
64	photometr.	1,79	-0,146	-1,47		
67	photometr.	1,69	-0,241	-2,43		
68	photometr.	2,01	0,079	0,80		
180	NMR	1,84	-0,091	-0,92		
181	NMR	1,70	-0,231	-2,33		
201	FTIR	2,27	0,348	3,54	1,53	
206	FTIR	2,60	0,678	6,88	2,99	
208	FTIR	2,59	0,668	6,78	2,94	
209	FTIR	2,65	0,728	7,39	3,21	
210	FTIR	2,25	0,328	3,33	1,45	
214	FTIR	1,81	-0,112	-1,13	-0,49	
215	FTIR	2,30	0,378	3,84	1,67	
220	FTIR	2,73	0,808	8,20	3,56	
221	FTIR	2,40	0,478	4,86	2,11	
222	FTIR	2,20	0,278	2,83	1,23	
225	FTIR	1,95	0,028	0,29	0,12	
228	FTIR	2,40	0,478	4,86	2,11	
229	FTIR	2,50	0,578	5,87	2,55	
230	FTIR	2,92	0,998	10,13	4,40	
237	FTIR	2,26	0,338	3,43	1,49	
241	FTIR	2,30	0,378	3,84	1,67	
243	FTIR	2,20	0,278	2,83	1,23	
245	FTIR	2,62	0,698	7,09	3,08	
248	FTIR	3,60	1,678	17,03	7,39	(*)
249	FTIR	1,76	-0,162	-1,64	-0,71	
251	FTIR	2,40	0,478	4,86	2,11	
258	FTIR	2,50	0,578	5,87	2,55	
259	FTIR	2,30	0,378	3,84	1,67	
261	FTIR	1,85	-0,072	-0,73	-0,32	
262	FTIR	2,55	0,628	6,38	2,77	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
264	FTIR	2,34	0,418	4,25	1,84	
266	FTIR	2,25	0,328	3,33	1,45	
329	FTIR	2,41	0,488	4,96	2,15	

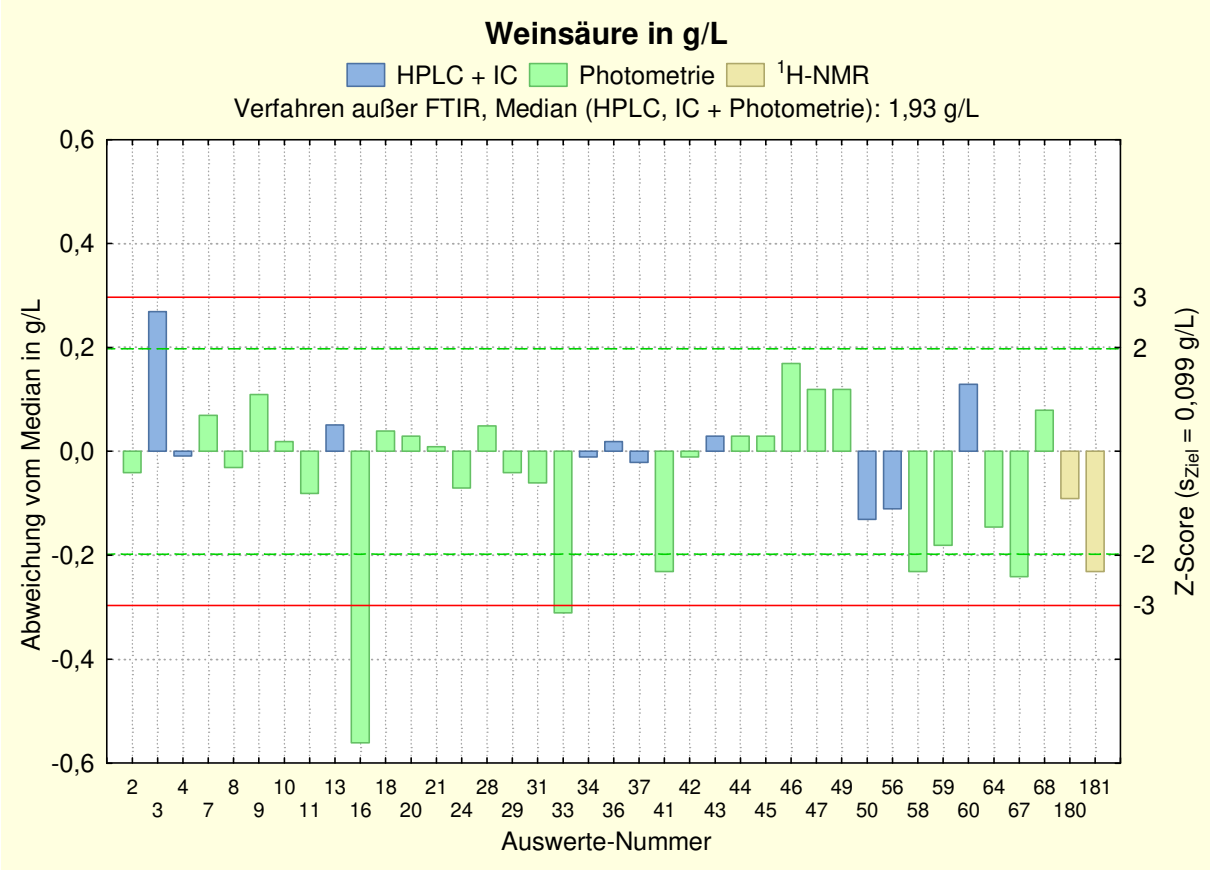
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

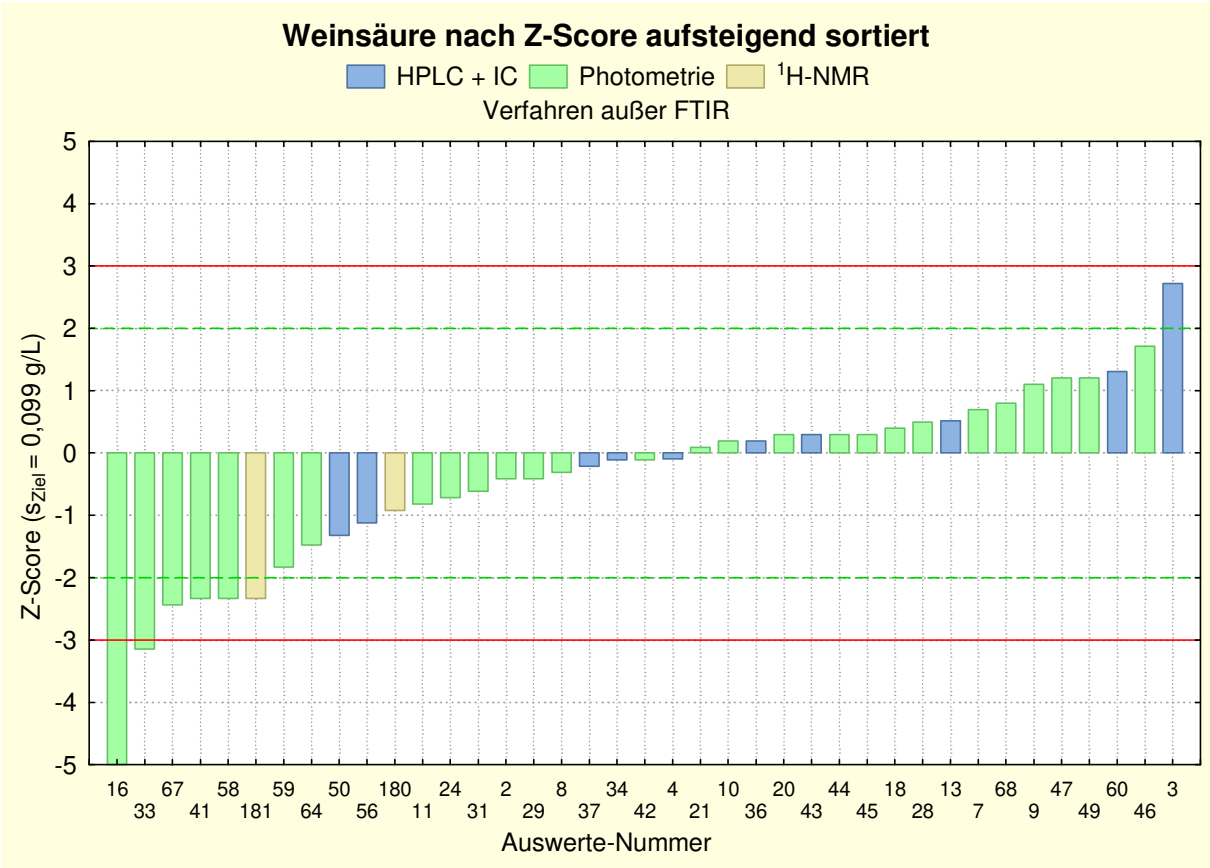
6.13.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Weinsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	37	36
Minimalwert	1,37	1,62
Mittelwert	1,900	1,914
Median	1,922	1,931
Maximalwert	2,20	2,20
Standardabweichung (s_L)	0,151	0,124
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,025	0,021
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,099	0,099
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,227	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,53	1,25
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,67	
Quotient (u_M/s_H)	0,25	0,21
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,11	

6.13.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	9	1,956	0,091
IC	Ionenchromatographie	1	1,820	
photometr.	photometrisch nach Rebelein	2	1,735	0,184
phot. autom.	photometrisch, automatisiert	25	1,906	0,136
	HPLC- , IC und photometrische Verfahren	37	2,068	0,132
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	2,372	0,269
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	2	1,770	0,112


Weinsäure in g/L
HPLC + IC
Photometrie
¹H-NMR
Verfahren außer FTIR, Median (HPLC, IC + Photometrie): 1,93 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (sZiel = 0,099 g/L)
0,6
0,4
0,2
0,0
-0,2
-0,4
-0,6
3
2
-2
-3
2 4 8 10 13 18 21 28 31 34 37 42 44 46 49 56 59 64 68 181
3 7 9 11 16 20 24 29 33 36 41 43 45 47 50 58 60 67 180
Auswerte-Nummer


Weinsäure nach Z-Score aufsteigend sortiert
HPLC + IC
Photometrie
¹H-NMR
Verfahren außer FTIR
Z-Score (sZiel = 0,099 g/L)
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
16 67 58 59 50 180 24 2 8 34 4 10 20 44 18 13 68 47 60 3
33 41 181 64 56 11 31 29 37 42 21 36 43 45 28 7 9 49 46
Auswerte-Nummer

6.14 Gesamte Äpfelsäure [g/L]

6.14.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Werte aus HPLC-Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	HPLC	2,50	-0,990	-6,05	-9,29	(**)
4	HPLC	3,57	0,083	0,51	0,78	
13	HPLC	4,49	1,000	6,11	9,39	(**)
31	HPLC	3,60	0,110	0,67	1,03	
34	HPLC	3,31	-0,180	-1,10	-1,69	
36	HPLC	3,52	0,030	0,18	0,28	
37	HPLC	2,61	-0,880	-5,38	-8,26	(**)
43	HPLC	3,46	-0,030	-0,18	-0,28	
50	HPLC	3,19	-0,300	-1,83	-2,82	
56	IC	3,34	-0,150	-0,92	-1,41	
60	HPLC	3,73	0,240	1,47	2,25	
180	NMR	3,17	-0,320	-1,96	-3,00	
181	NMR	3,10	-0,390	-2,38	-3,66	
201	FTIR	3,65	0,190	1,17	0,87	
206	FTIR	4,40	0,940	5,79	4,31	
208	FTIR	3,80	0,340	2,09	1,56	
209	FTIR	4,42	0,960	5,91	4,40	
210	FTIR	4,26	0,800	4,93	3,67	
214	FTIR	3,21	-0,250	-1,54	-1,15	
215	FTIR	3,70	0,240	1,48	1,10	
220	FTIR	4,63	1,170	7,21	5,37	(***)
221	FTIR	4,20	0,740	4,56	3,39	
222	FTIR	3,60	0,140	0,86	0,64	
225	FTIR	3,45	-0,010	-0,06	-0,05	
228	FTIR	3,80	0,340	2,09	1,56	
229	FTIR	4,53	1,070	6,59	4,91	
230	FTIR	3,96	0,500	3,08	2,29	
231	FTIR	3,06	-0,400	-2,46	-1,83	
237	FTIR	3,74	0,280	1,72	1,28	
241	FTIR	4,20	0,740	4,56	3,39	
243	FTIR	3,70	0,240	1,48	1,10	
245	FTIR	1,44	-2,020	-12,44	-9,27	(*)
248	FTIR	3,70	0,240	1,48	1,10	
249	FTIR	4,66	1,200	7,39	5,50	(***)
251	FTIR	3,70	0,240	1,48	1,10	
258	FTIR	3,90	0,440	2,71	2,02	
259	FTIR	4,20	0,740	4,56	3,39	
261	FTIR	3,90	0,440	2,71	2,02	
262	FTIR	3,63	0,170	1,05	0,78	
266	FTIR	2,52	-0,940	-5,79	-4,31	
329	FTIR	3,71	0,250	1,54	1,15	

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

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

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

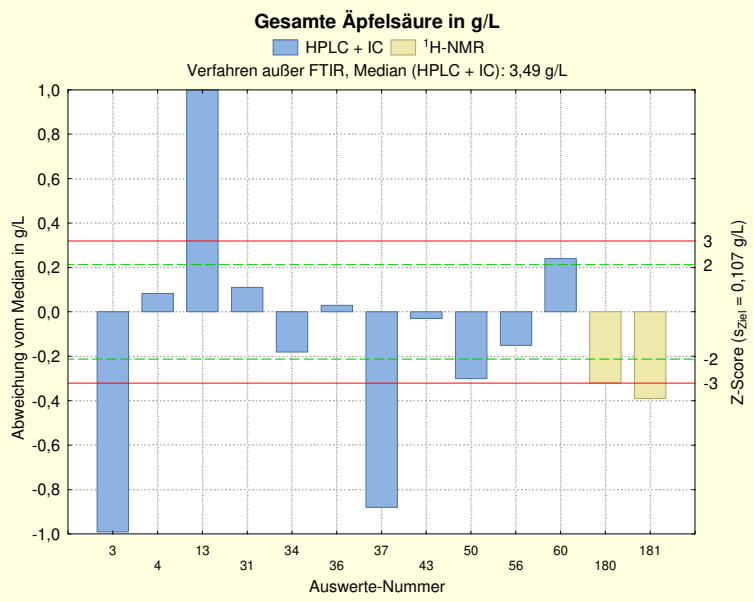
Mit (***) gekennzeichnete Werte weichen um mehr 5 Z-Score-Einheiten vom maßgeblichen Median ab.

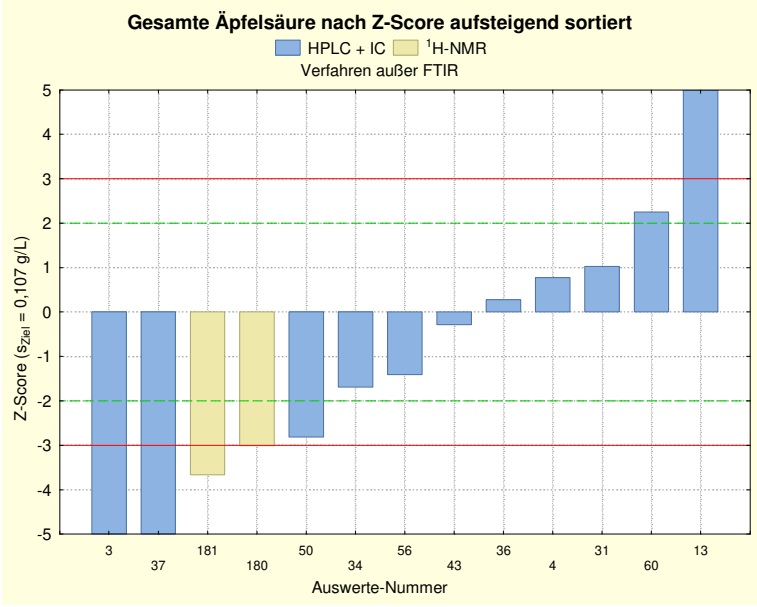
6.14.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	10	3,376	0,582
IC	Ionenchromatographie	1	3,340	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	3,847	0,489
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	2	3,135	0,056

6.14.3 Deskriptive Ergebnisse

HPLC Ergebnisse für Gesamte Äpfelsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	11	8
Minimalwert	2,50	3,19
Mittelwert	3,393	3,465
Median	3,460	3,490
Maximalwert	4,49	3,73
Standardabweichung (s_L)	0,536	0,177
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,162	0,062
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,162	0,164
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,106	0,107
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,218	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	3,30	1,08
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	5,07	1,66
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	2,46	
Quotient (u_M/s_H)	1,00	0,38
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	1,53	0,59
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,74	





6.15 L-Äpfelsäure [g/L]

6.15.1 Laborergebnisse

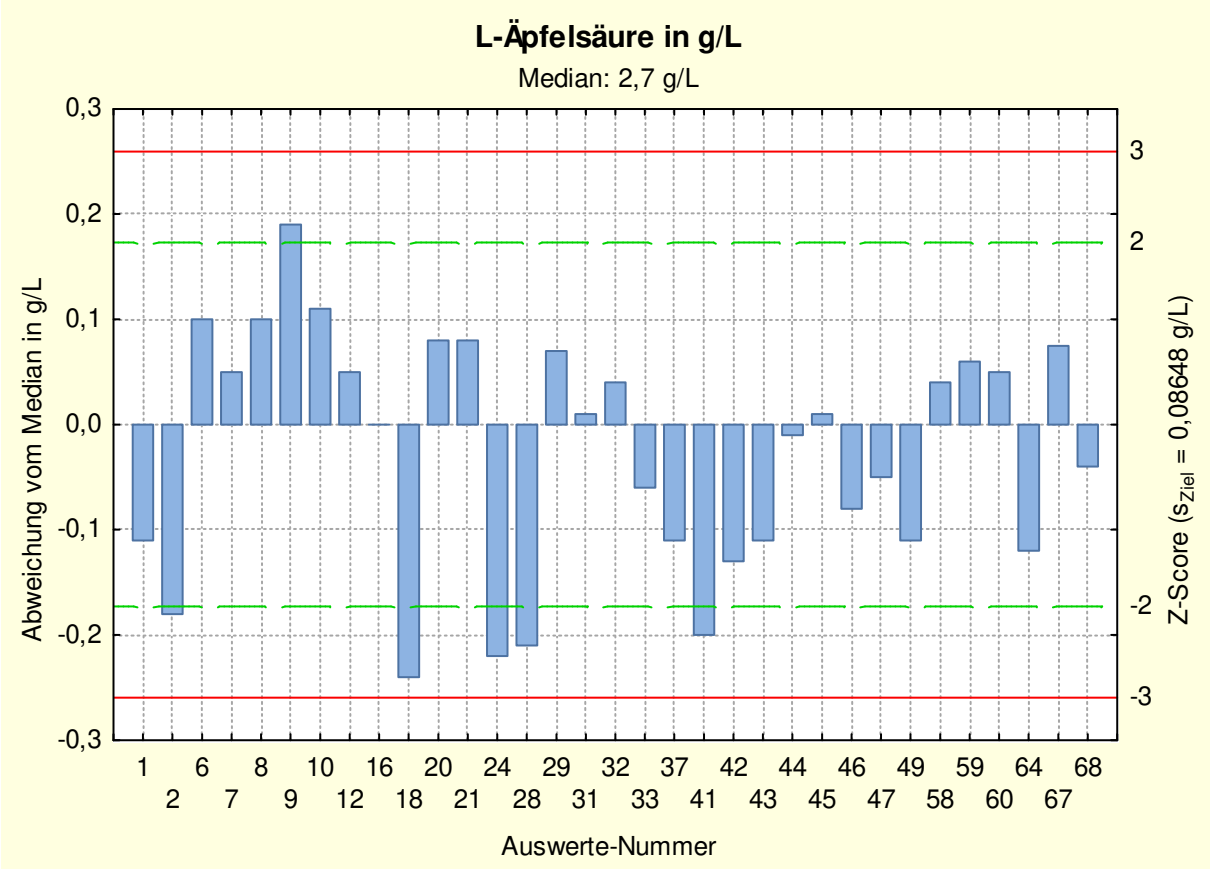
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebnis-wert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enz.(L-) autom.	2,59	-0,110	-0,84	-1,27	
2	enz.(L-) autom.	2,52	-0,180	-1,37	-2,08	
6	enz.(L-) autom.	2,80	0,100	0,76	1,16	
7	enz.(L-) autom.	2,75	0,050	0,38	0,58	
8	enz.(L-) autom.	2,80	0,100	0,76	1,16	
9	enz.(L-) autom.	2,89	0,190	1,44	2,20	
10	enz.(L-) autom.	2,81	0,110	0,84	1,27	
12	enz.(L-) autom.	2,75	0,050	0,38	0,58	
16	enz.(L-) autom.	2,70	0,000	0,00	0,00	
18	enz.(L-) autom.	2,46	-0,240	-1,82	-2,78	
20	enz.(L-) autom.	2,78	0,080	0,61	0,93	
21	enz.(L-) autom.	2,78	0,080	0,61	0,93	
24	enz.(L-) autom.	2,48	-0,220	-1,67	-2,54	
28	enz.(L-) autom.	2,49	-0,210	-1,60	-2,43	
29	enz.(L-) autom.	2,77	0,070	0,53	0,81	
31	enz.(L-) autom.	2,71	0,010	0,08	0,12	
32	enz.(L-) autom.	2,74	0,040	0,30	0,46	
33	enz.(L-) Hand	2,64	-0,060	-0,46	-0,69	
37	enz.(L-) autom.	2,59	-0,110	-0,84	-1,27	
41	enz.(L-) autom.	2,50	-0,200	-1,52	-2,31	
42	enz.(L-) autom.	2,57	-0,130	-0,99	-1,50	
43	enz.(L-) autom.	2,59	-0,110	-0,84	-1,27	
44	enz.(L-) autom.	2,69	-0,010	-0,08	-0,12	
45	enz.(L-) autom.	2,71	0,010	0,08	0,12	
46	enz.(L-) autom.	2,62	-0,080	-0,61	-0,93	
47	enz.(L-) autom.	2,65	-0,050	-0,38	-0,58	
49	enz.(L-) autom.	2,59	-0,110	-0,84	-1,27	
58	enz.(L-) autom.	2,74	0,040	0,30	0,46	
59	enz.(L-) autom.	2,76	0,060	0,46	0,69	
60	enz.(L-) autom.	2,75	0,050	0,38	0,58	
64	enz.(L-) autom.	2,58	-0,120	-0,91	-1,39	
67	enz.(L-) autom.	2,78	0,075	0,57	0,87	
68	enz.(L-) autom.	2,66	-0,040	-0,30	-0,46	

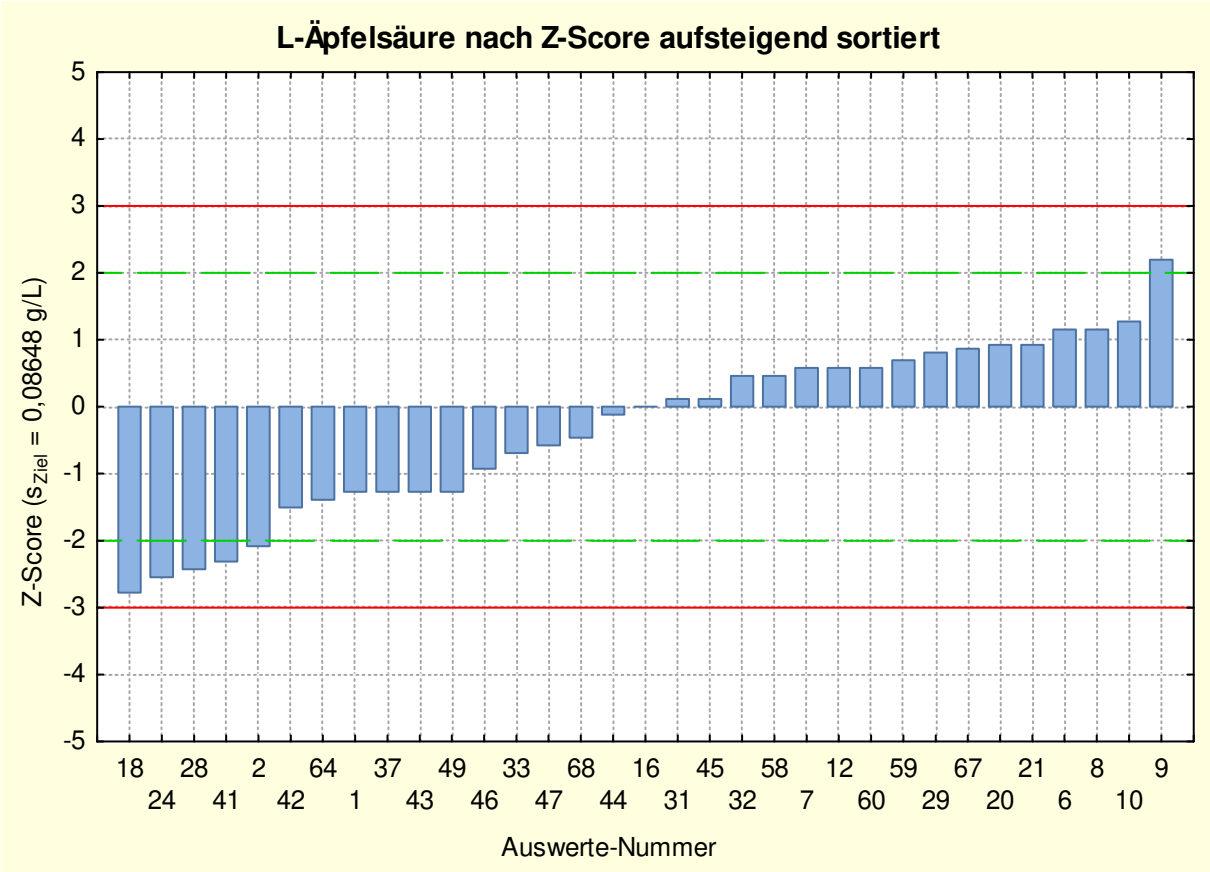
6.15.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Äpfelsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	33
Minimalwert	2,46
Mittelwert	2,674
Median	2,700
Maximalwert	2,89
Standardabweichung (s_L)	0,112
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,019
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,132
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,086
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,85
Quotient (s_L/s_{exp})	1,29
Quotient (u_M/s_H)	0,15
Quotient (u_M/s_{exp})	0,22

6.15.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-), autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	32	2,676	0,123
enz.(L-), Hand	enzymatisch nur L-Form n. Boehringer	1	2,640	
	alle Verfahren	33	2,674	0,121


L-Äpfelsäure in g/L
Median: 2,7 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (sZiel = 0,08648 g/L)
0,3
0,2
0,1
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
3
2
-2
-3
1 6 8 10 16 20 24 29 32 37 42 44 46 49 59 64 68
2 7 9 12 18 21 28 31 33 41 43 45 47 58 60 67
Auswerte-Nummer


L-Äpfelsäure nach Z-Score aufsteigend sortiert
Z-Score (sZiel = 0,08648 g/L)
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
18 28 2 64 37 49 33 68 16 45 58 12 59 67 21 8 9
24 41 42 1 43 46 47 44 31 32 7 60 29 20 6 10
Auswerte-Nummer

6.16 Gesamte Milchsäure [g/L]

6.16.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	HPLC	1,70	0,1400	1,70		
4	HPLC	1,55	-0,0137	-0,17		
13	HPLC	1,61	0,0500	0,61		
16	enzymat. autom.	1,59	0,0300	0,36		
18	enzymat. autom.	1,53	-0,0290	-0,35		
20	enzymat. autom.	1,53	-0,0300	-0,36		
24	enzymat. autom.	1,56	0,0000	0,00		
31	HPLC	1,51	-0,0500	-0,61		
34	HPLC	1,43	-0,1260	-1,53		
36	HPLC	1,64	0,0750	0,91		
37	enzymat. autom.	1,60	0,0400	0,48		
43	HPLC	1,51	-0,0500	-0,61		
49	enzymat. autom.	1,49	-0,0700	-0,85		
50	HPLC	1,00	-0,5600	-6,79		(**)
56	HPLC	1,64	0,0800	0,97		
60	HPLC	1,63	0,0700	0,85		
180	NMR	1,52	-0,0400	-0,48		
181	NMR	1,30	-0,2600	-3,15		
201	FTIR	1,07	-0,4831	-5,88	-2,31	
206	FTIR	0,90	-0,6531	-7,94	-3,13	
208	FTIR	1,80	0,2469	3,00	1,18	
209	FTIR	1,43	-0,1231	-1,50	-0,59	
210	FTIR	1,85	0,2969	3,61	1,42	
214	FTIR	1,31	-0,2431	-2,96	-1,16	
215	FTIR	1,70	0,1469	1,79	0,70	
220	FTIR	0,95	-0,6031	-7,34	-2,89	
221	FTIR	1,53	-0,0231	-0,28	-0,11	
222	FTIR	0,10	-1,4531	-17,67	-6,95	(*)
225	FTIR	1,30	-0,2531	-3,08	-1,21	
228	FTIR	1,40	-0,1531	-1,86	-0,73	
229	FTIR	1,17	-0,3831	-4,66	-1,83	
230	FTIR	1,54	-0,0131	-0,16	-0,06	
231	FTIR	1,02	-0,5331	-6,48	-2,55	
237	FTIR	2,20	0,6469	7,87	3,10	
241	FTIR	1,60	0,0469	0,57	0,22	
243	FTIR	1,60	0,0469	0,57	0,22	
245	FTIR	0,01	-1,5431	-18,77	-7,38	(*)
248	FTIR	1,80	0,2469	3,00	1,18	
249	FTIR	1,58	0,0269	0,33	0,13	
251	FTIR	1,70	0,1469	1,79	0,70	
258	FTIR	1,40	-0,1531	-1,86	-0,73	
259	FTIR	0,50	-1,0531	-12,81	-5,04	(*)
261	FTIR	1,55	-0,0031	-0,04	-0,01	
262	FTIR	1,50	-0,0531	-0,65	-0,25	
266	FTIR	1,78	0,2269	2,76	1,09	
329	FTIR	1,74	0,1869	2,27	0,89	

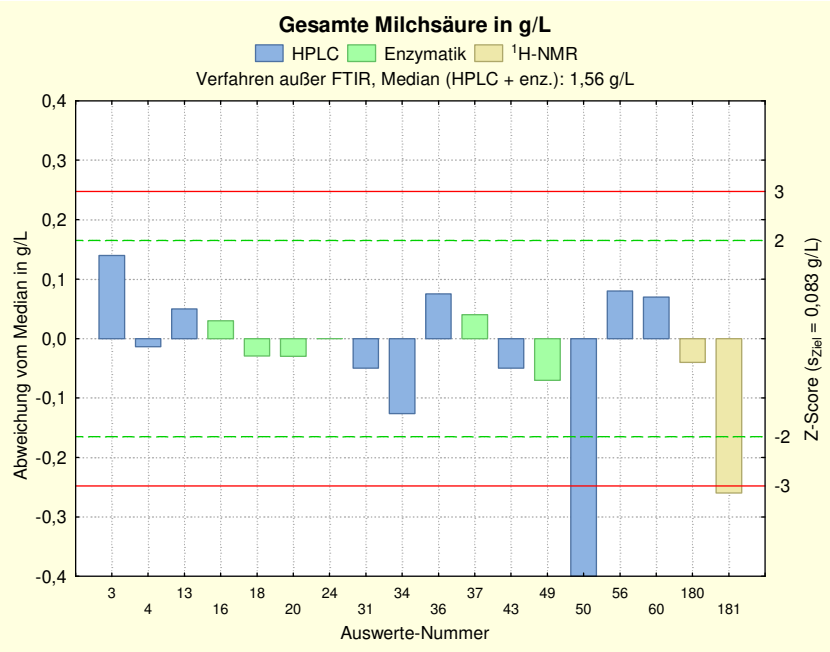
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

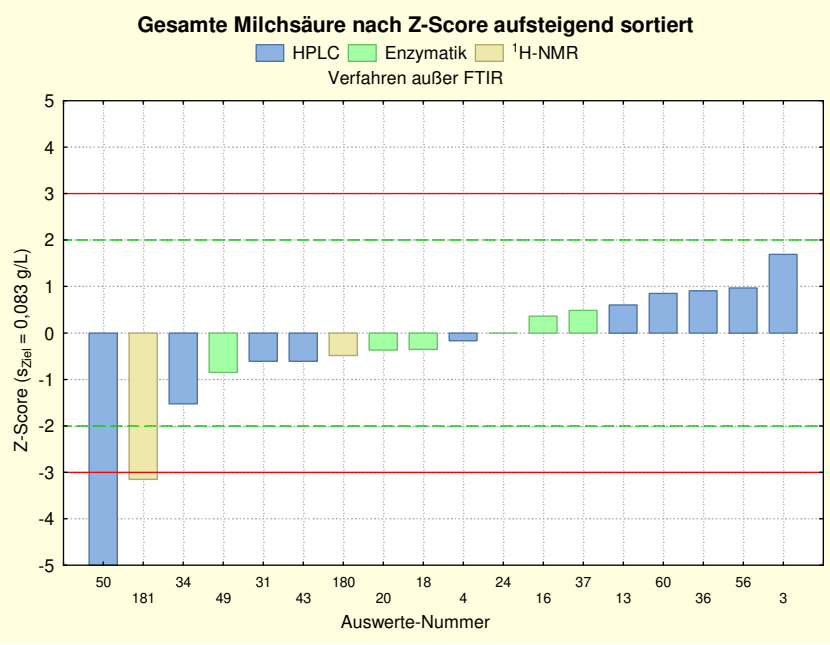
6.16.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	10	1,561	0,112
enzymat. autom.	D- und L-Milchsäure, enzymatisch, automatisiert	6	1,550	0,047
	herkömmliche Verfahren	16	1,558	0,083
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	1,423	0,382
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	2	1,410	0,176

6.16.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Milchsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	16	15
Minimalwert	1,000	1,434
Mittelwert	1,5323	1,5678
Median	1,5531	1,5600
Maximalwert	1,700	1,700
Standardabweichung (s_L)	0,157	0,070
Standardfehler des Mittelwertes	0,039	0,018
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,082	0,083
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,209	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,91	0,85
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,75	
Quotient (u_M/s_H)	0,48	0,22
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,19	





6.17 L-Milchsäure [g/L]

6.17.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enz.(L-) autom.	1,12	-0,0700	-1,07	-0,99	
2	enz.(L-) autom.	1,18	-0,0100	-0,15	-0,14	
6	enz.(L-) autom.	1,10	-0,0900	-1,37	-1,27	
7	enz.(L-) autom.	1,31	0,1200	1,83	1,70	
8	enz.(L-) autom.	1,90	0,7100	10,83	10,05	(*)
9	enz.(L-) autom.	1,12	-0,0700	-1,07	-0,99	
10	enz.(L-) autom.	1,31	0,1200	1,83	1,70	
12	enz.(L-) autom.	1,25	0,0600	0,91	0,85	
16	enz.(L-) autom.	1,28	0,0900	1,37	1,27	
18	enz.(L-) autom.	1,16	-0,0350	-0,53	-0,50	
20	enz.(L-) autom.	1,19	0,0000	0,00	0,00	
21	enz.(L-) autom.	1,16	-0,0300	-0,46	-0,42	
24	enz.(L-) autom.	1,19	0,0000	0,00	0,00	
28	enz.(L-) autom.	1,22	0,0300	0,46	0,42	
29	enz.(L-) autom.	1,04	-0,1530	-2,33	-2,16	
31	enz.(L-) autom.	1,18	-0,0100	-0,15	-0,14	
32	enz.(L-) autom.	1,45	0,2600	3,96	3,68	
33	enz.(L-) Hand	1,34	0,1500	2,29	2,12	
37	enz.(L-) autom.	1,22	0,0300	0,46	0,42	
41	enz.(L-) autom.	1,10	-0,0900	-1,37	-1,27	
42	enz.(L-) autom.	1,19	0,0000	0,00	0,00	
43	enz.(L-) autom.	1,10	-0,0900	-1,37	-1,27	
44	enz.(L-) autom.	1,22	0,0300	0,46	0,42	
45	enz.(L-) autom.	1,15	-0,0400	-0,61	-0,57	
46	enz.(L-) autom.	1,22	0,0300	0,46	0,42	
47	enz.(L-) autom.	1,29	0,1000	1,52	1,41	
49	enz.(L-) autom.	1,13	-0,0580	-0,88	-0,82	
58	enz.(L-) autom.	1,14	-0,0500	-0,76	-0,71	
59	enz.(L-) autom.	1,30	0,1100	1,68	1,56	
60	enz.(L-) autom.	1,32	0,1300	1,98	1,84	
64	enz.(L-) autom.	1,16	-0,0350	-0,53	-0,50	
67	enz.(L-) autom.	1,28	0,0900	1,37	1,27	
68	enz.(L-) autom.	1,15	-0,0370	-0,56	-0,52	

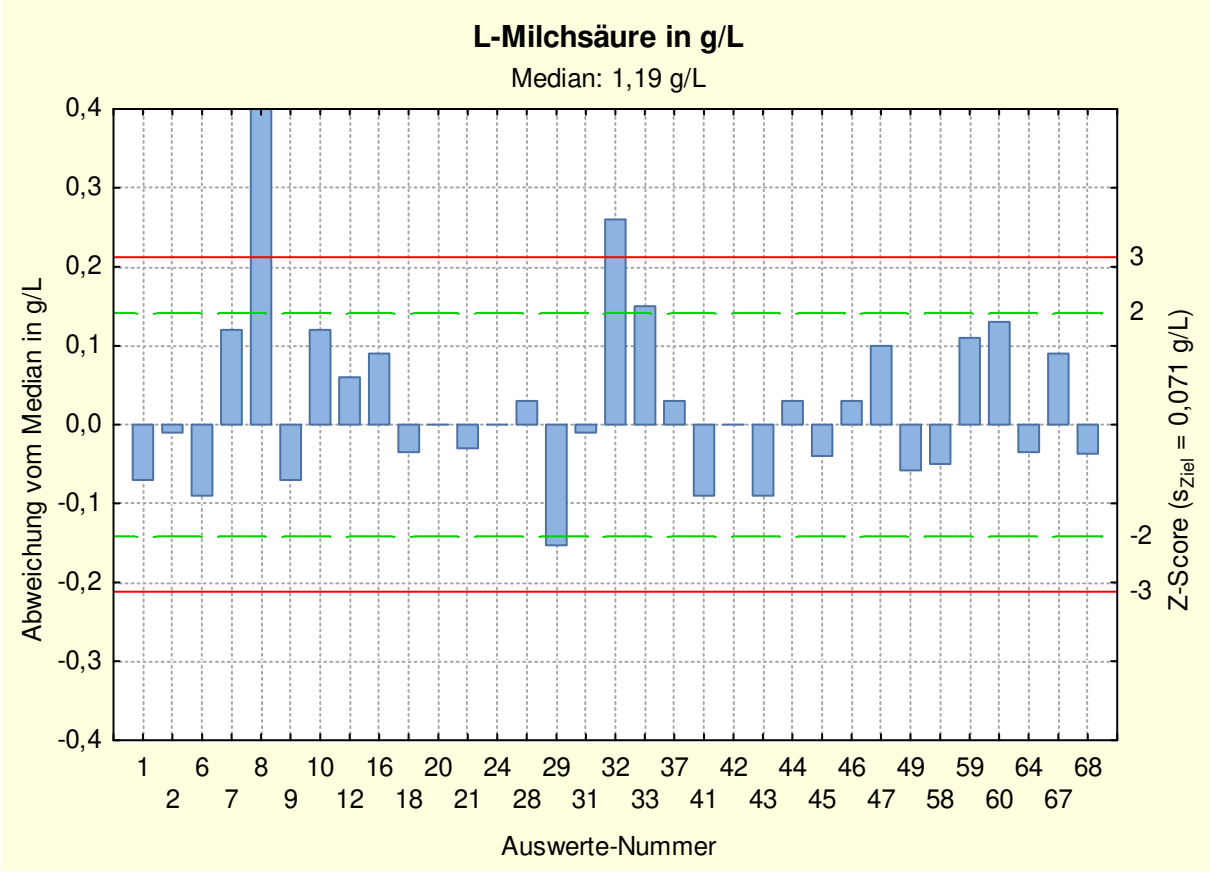
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

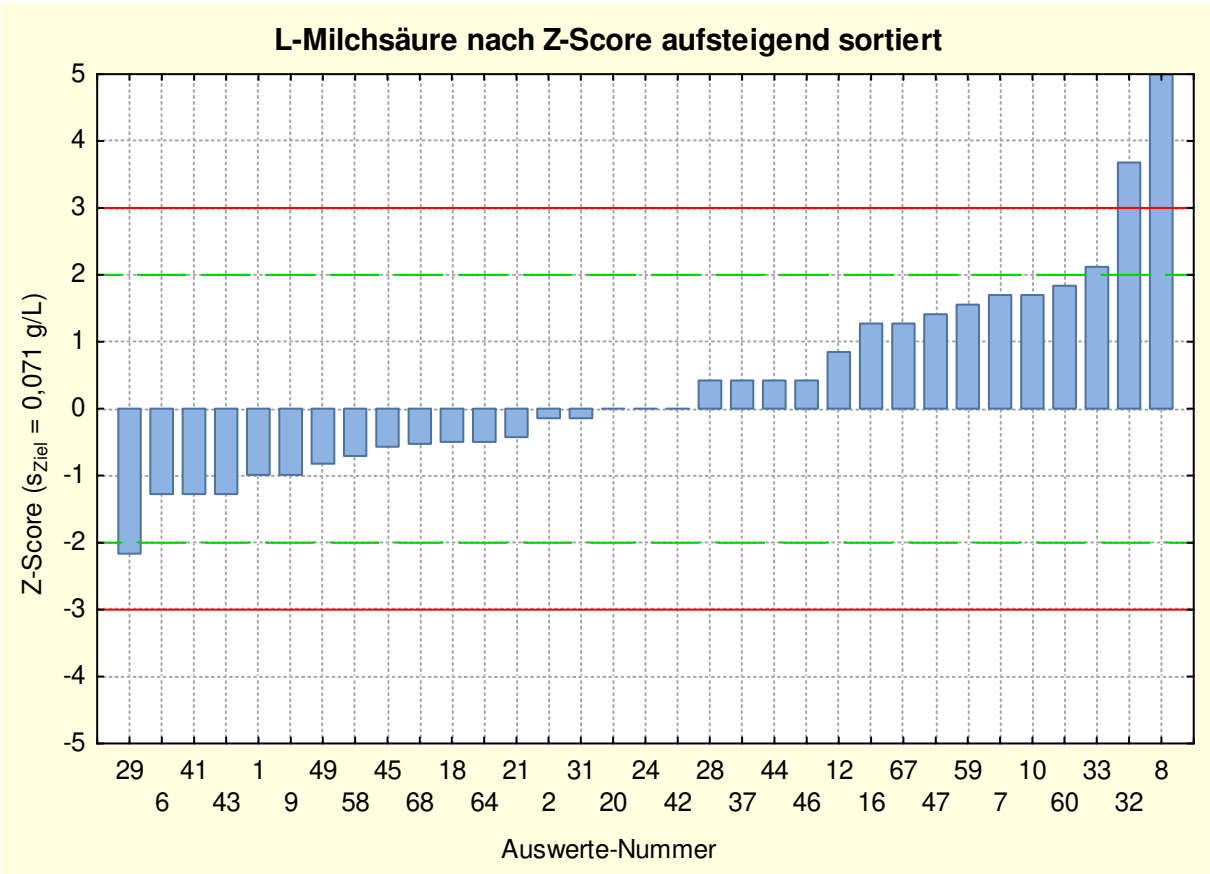
6.17.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Milchsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	32
Minimalwert	1,037
Mittelwert	1,2051
Median	1,1900
Maximalwert	1,450
Standardabweichung (s_L)	0,089
Standardfehler des Mittelwertes	0,016
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,066
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,071
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,35
Quotient (s_L/s_{exp})	1,26
Quotient (u_M/s_H)	0,24
Quotient (u_M/s_{exp})	0,22

6.17.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-) autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	32	1,202	0,089
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form, manuell	1	1,340	
	alle Verfahren	33	1,207	0,093


L-Milchsäure in g/L
Median: 1,19 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (s_{Ziel} = 0,071 g/L)
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
-0,4
3
2
-2
-3
1 6 8 10 16 20 24 29 32 37 42 44 46 49 59 64 68
2 7 9 12 18 21 28 31 33 41 43 45 47 58 60 67
Auswerte-Nummer


L-Milchsäure nach Z-Score aufsteigend sortiert
Z-Score (s_{Ziel} = 0,071 g/L)
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
29 41 1 49 45 18 21 31 24 28 44 12 67 59 10 33 8
6 43 9 58 68 64 2 20 42 37 46 16 47 7 60 32
Auswerte-Nummer

6.18 Citronensäure [mg/L]

6.18.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Werte aus HPLC- und enzymatischen Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	HPLC	1100	11,00	0,18	0,47	
4	HPLC	1036	-53,03	-0,87	-2,28	
13	HPLC	1144	55,39	0,91	2,39	
16	enzymat. autom.	1267	178,00	2,93	7,67	(**)
18	enzymat. autom.	1089	0,00	0,00	0,00	
36	HPLC	1012	-77,00	-1,27	-3,32	
37	enzymat. autom.	1075	-14,00	-0,23	-0,60	
43	HPLC	1096	6,50	0,11	0,28	
49	enzymat. autom.	1211	122,00	2,01	5,26	(**)
56	HPLC	1090	1,00	0,02	0,04	
58	enzymat. autom.	1050	-39,00	-0,64	-1,68	
180	NMR	1040	-49,00	-0,81	-2,11	
181	NMR	1000	-89,00	-1,46	-3,83	
220	FTIR	200	-889,00	-14,62	-38,30	(*)
225	FTIR	1	-1088,42	-17,90	-46,89	(*)
243	FTIR	1300	211,00	3,47	9,09	(***)
264	FTIR	1	-1088,24	-17,89	-46,88	(*)

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 220 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk.}$ berechnet.

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

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

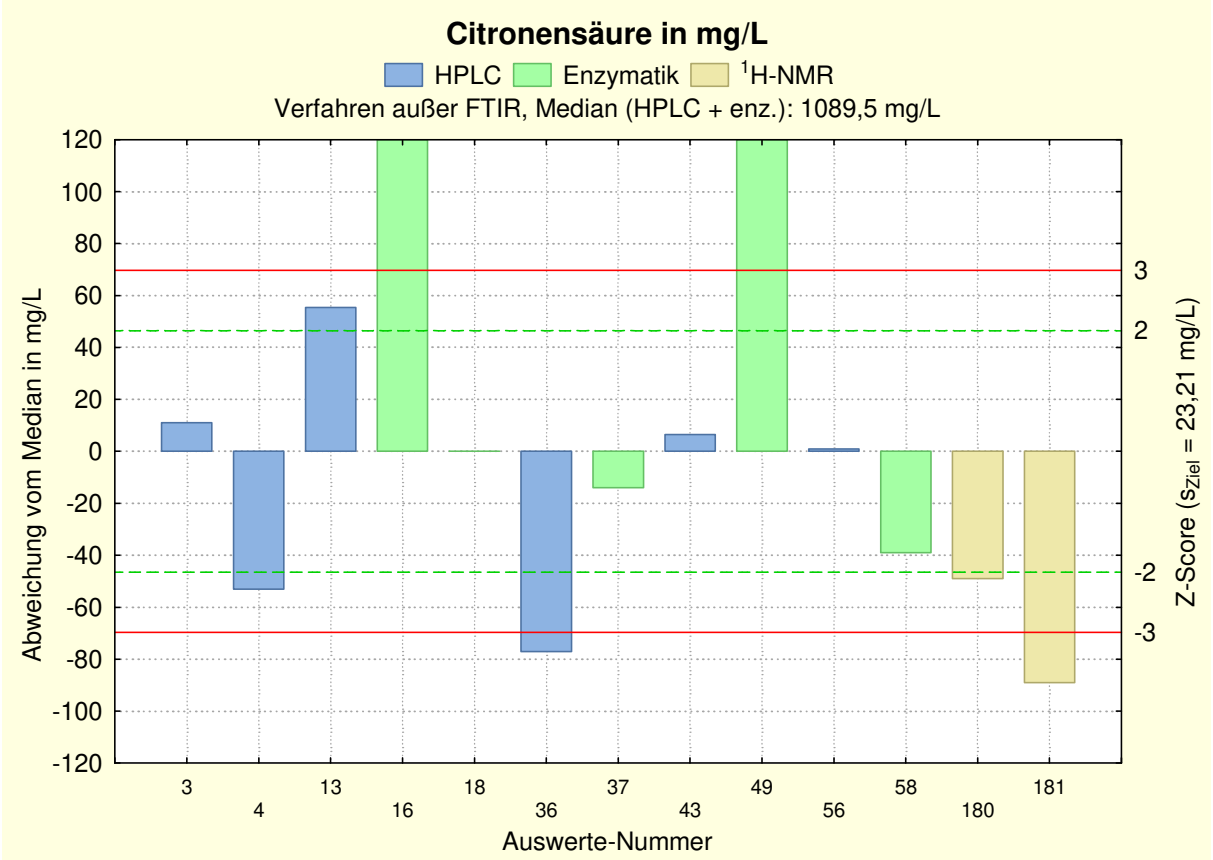
Mit (***) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom maßgeblichen Median ab.

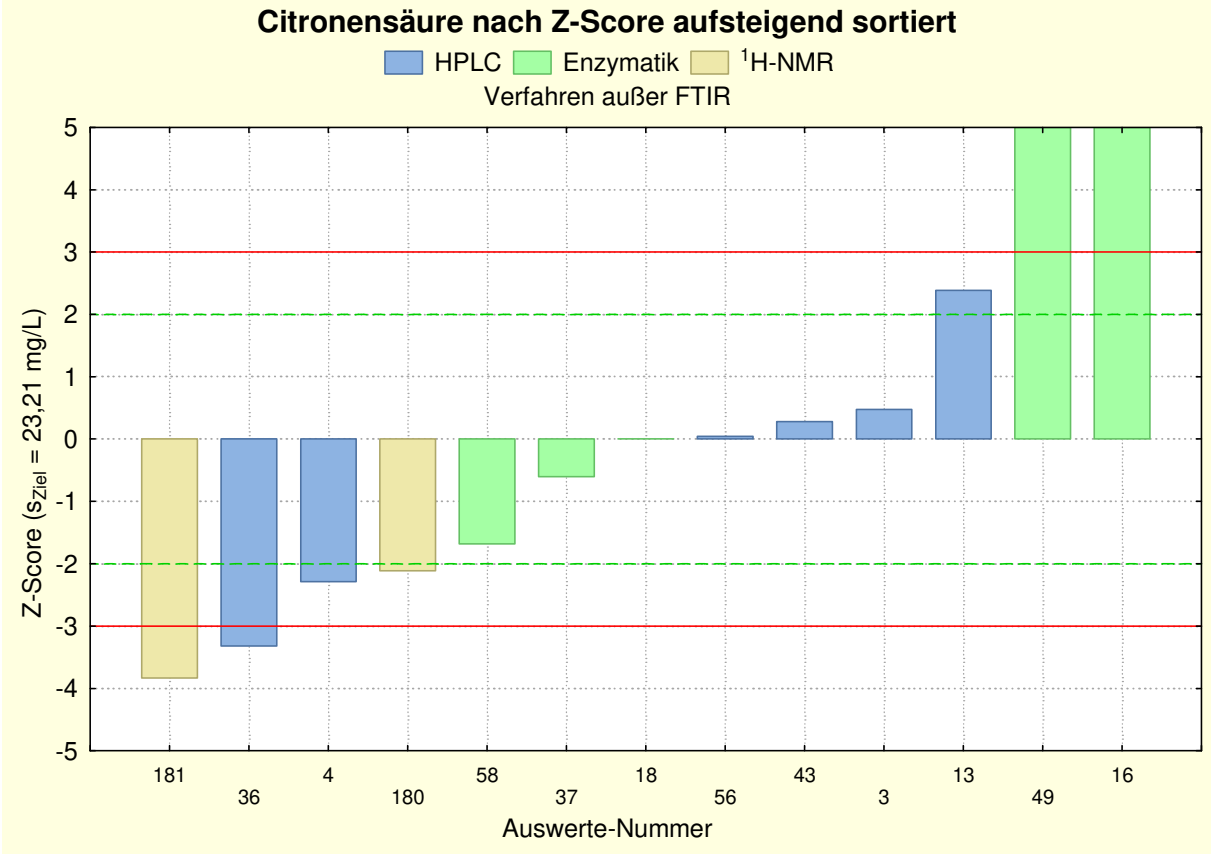
6.18.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Citronensäure [mg/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	11	9
Minimalwert	1012,0	1012,0
Mittelwert	1106,35	1076,87
Median	1090,00	1089,00
Maximalwert	1267,0	1144,4
Standardabweichung (s_L)	75,46	39,32
Standardfehler des Mittelwertes	22,75	13,11
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	60,87	60,82
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	23,21	23,21
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,24	0,65
Quotient ($s_L/ s_{exp\ herk.}$)	3,25	1,69
Quotient (u_M/s_H)	0,37	0,22
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,98	0,56

6.18.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	6	1082	49,64
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	5	1130	98,78
	HPLC- und enzymatische Verfahren	11	1101	73,34
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	4	356,26	664,39
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	2	1020	32,07


Citronensäure in mg/L
HPLC
Enzymatik
¹H-NMR
Verfahren außer FTIR, Median (HPLC + enz.): 1089,5 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (sZiel = 23,21 mg/L)
120
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
3
2
-2
-3
3
4
13
16
18
36
37
43
49
56
58
180
181
Auswerte-Nummer


Citronensäure nach Z-Score aufsteigend sortiert
HPLC
Enzymatik
¹H-NMR
Verfahren außer FTIR
Z-Score (sZiel = 23,21 mg/L)
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
181
36
4
180
58
37
18
56
43
3
13
49
16
Auswerte-Nummer

6.19 Sorbinsäure [mg/L]

6.19.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Werte aus HPLC- und photometrischen Verfahren

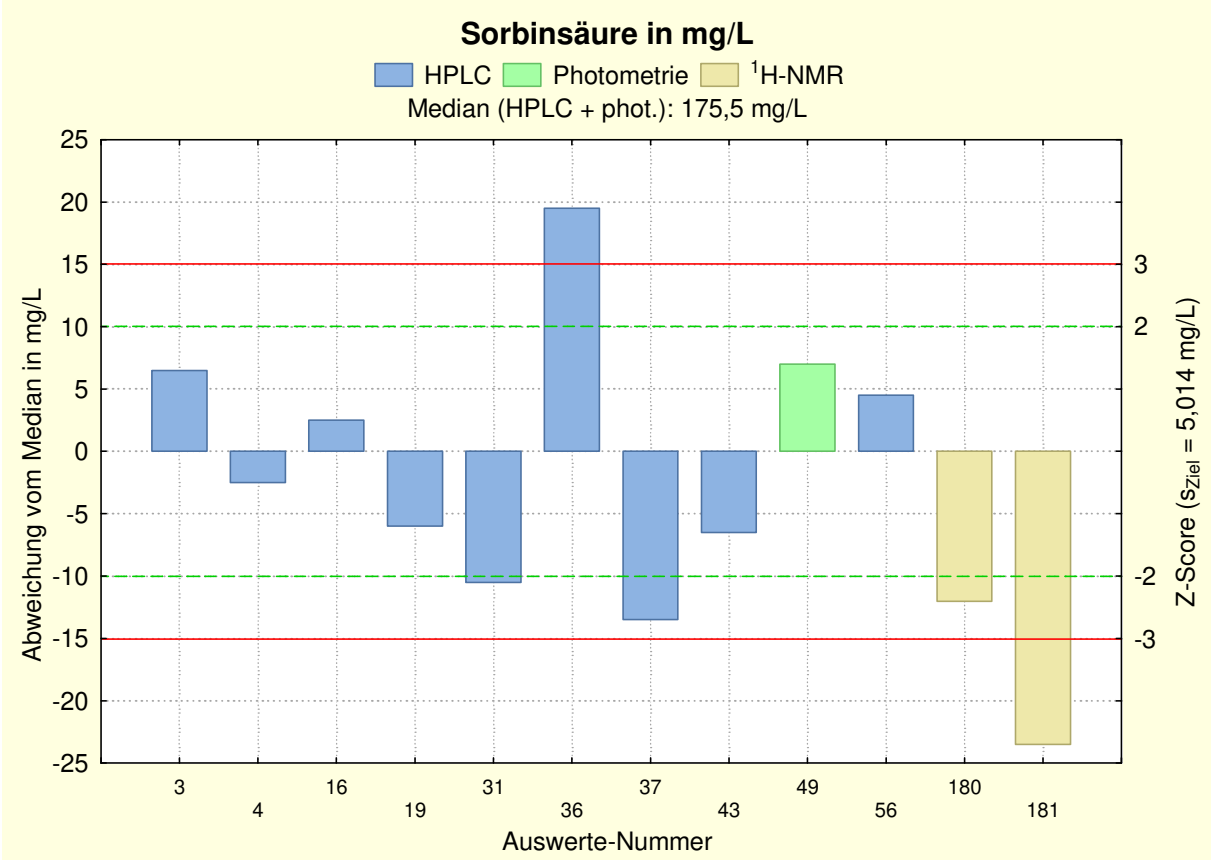
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper. herk.	Hinweis
3	HPLC (OIV)	182	6,5	0,50	1,30	
4	HPLC divers	173	-2,5	-0,19	-0,50	
16	HPLC (OIV)	178	2,5	0,19	0,50	
19	HPLC (OIV)	170	-6,0	-0,47	-1,20	
31	HPLC (OIV)	165	-10,5	-0,81	-2,09	
36	HPLC (OIV)	195	19,5	1,51	3,89	
37	HPLC divers	162	-13,5	-1,05	-2,69	
43	HPLC divers	169	-6,5	-0,50	-1,30	
49	phot.	183	7,0	0,54	1,40	
56	HPLC divers	180	4,5	0,35	0,90	
180	NMR	163	-12,0	-0,93	-2,40	
181	NMR	152	-23,5	-1,82	-4,69	

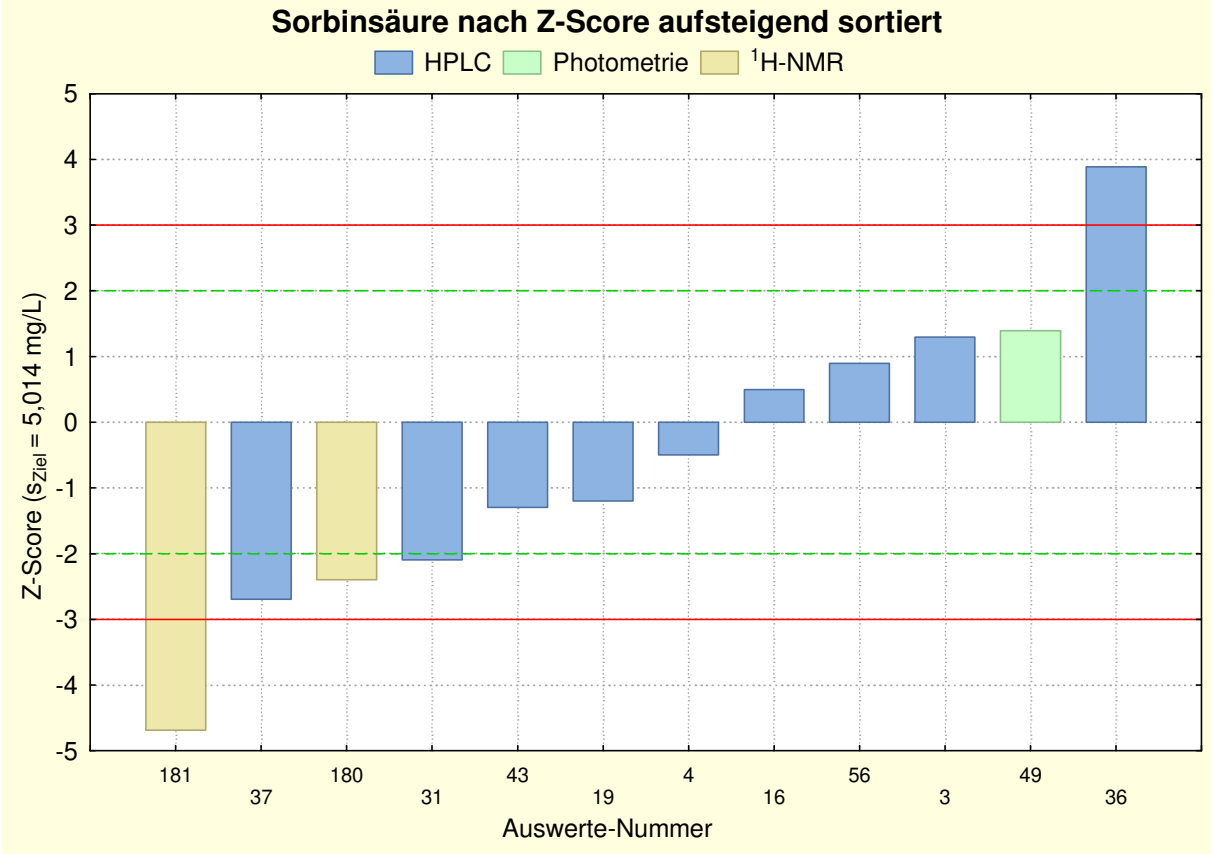
6.19.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Sorbinsäure [mg/L]	alle Daten
Gültige Werte	10
Minimalwert	162
Mittelwert	175,6
Median	175,5
Maximalwert	195
Standardabweichung (s_L)	9,9
Standardfehler des Mittelwertes	3,1
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	12,9
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	5,0
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,76
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,97
Quotient (u_M/s_H)	0,24
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,62

6.19.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC (OIV)	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	5	177,9	13,25
HPLC divers	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	4	171,0	8,54
photometrisch.	photometrisch	1	182,5	
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	2	157,7	9,21


Sorbinsäure in mg/L
HPLC
Photometrie
¹H-NMR
Median (HPLC + phot.): 175,5 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (sZiel = 5,014 mg/L)
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
3
2
-2
-3
3
4
16
19
31
36
37
43
49
56
180
181
Auswerte-Nummer


Sorbinsäure nach Z-Score aufsteigend sortiert
HPLC
Photometrie
¹H-NMR
Z-Score (sZiel = 5,014 mg/L)
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
181
37
180
31
43
19
4
16
56
3
49
36
Auswerte-Nummer

6.20 Acetat (als Essigsäure) [g/L]

6.20.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Werte aus HPLC- und enzymatischen Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
1	enzymat. autom.	1,110	0,120	2,14	
3	HPLC	1,100	0,110	1,96	
4	HPLC	0,871	-0,119	-2,12	
7	enzymat. autom.	1,330	0,340	6,06	(**)
8	enzymat. autom.	1,000	0,010	0,18	
9	enzymat. autom.	0,900	-0,090	-1,60	
10	enzymat. autom.	1,070	0,080	1,43	
12	enzymat. autom.	1,000	0,010	0,18	
13	HPLC	0,980	-0,010	-0,18	
18	enzymat. autom.	0,970	-0,020	-0,36	
20	enzymat. autom.	0,960	-0,030	-0,53	
21	enzymat. autom.	1,030	0,040	0,71	
24	enzymat. autom.	0,790	-0,200	-3,57	
29	enzymat. autom.	1,190	0,200	3,57	
31	enzymat. autom.	1,050	0,060	1,07	
32	enzymat. autom.	0,725	-0,265	-4,72	
37	enzymat. autom.	0,798	-0,192	-3,42	
41	enzymat. autom.	0,990	0,000	0,00	
42	enzymat. autom.	0,980	-0,010	-0,18	
43	enzymat. autom.	0,920	-0,070	-1,25	
44	enzymat. autom.	1,130	0,140	2,50	
45	enzymat. autom.	0,810	-0,180	-3,21	
46	enzymat. autom.	1,060	0,070	1,25	
47	enzymat. autom.	1,070	0,080	1,43	
49	enzymat. autom.	1,098	0,108	1,93	
58	enzymat. autom.	1,110	0,120	2,14	
59	enzymat. autom.	0,950	-0,040	-0,71	
60	enzymat. autom.	1,080	0,090	1,60	
64	enzymat. autom.	0,980	-0,010	-0,18	
68	enzymat. autom.	0,978	-0,012	-0,21	
180	NMR	0,790	-0,200	-3,57	
181	NMR	0,878	-0,112	-2,00	
214	FTIR	0,870	-0,120	-2,14	
243	FTIR	1,040	0,050	0,89	
249	FTIR	1,050	0,060	1,07	

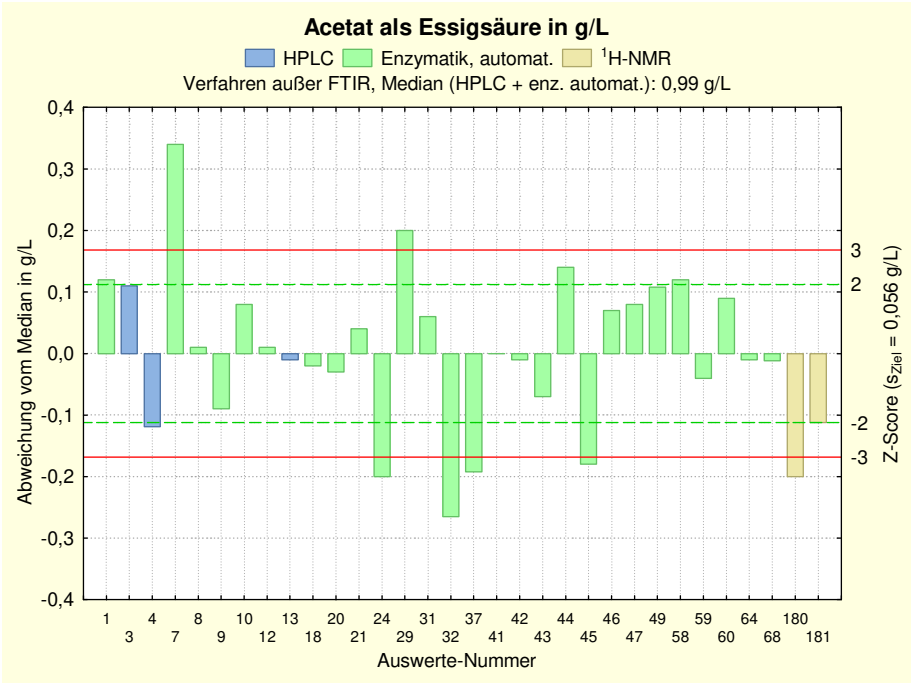
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 214 wurden mit der Zielstandardabweichung s_H berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

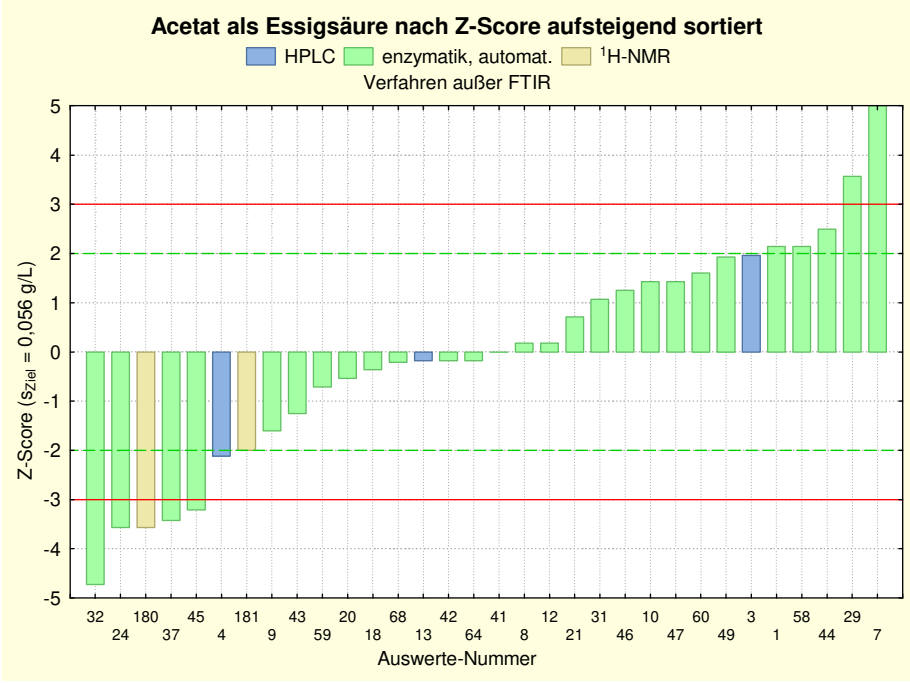
6.20.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	27	1,004	0,118
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	3	0,984	0,130
	HPLC- und enzymatische Verfahren	2	0,834	0,0706
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	2	0,834	0,0706
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	3	0,994	0,1002

6.20.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Acetat [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	30	29
Minimalwert	0,725	0,725
Mittelwert	1,001	0,990
Median	0,995	0,990
Maximalwert	1,330	1,190
Standardabweichung (s_L)	0,127	0,112
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,023	0,021
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,056	0,056
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,25	2,00
Quotient (u_M/s_H)	0,41	0,37





6.21 Flüchtige Säure [g/L]

6.21.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Werte aus Destillationsverfahren mit SO2-Korrektur

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
5	Gerhardt SO2 korr.	1,157	0,0000	0,00		
10	Gerhardt SO2 ausg.	1,300	0,1430	2,23		
11	Gerhardt SO2 korr.	1,170	0,0130	0,20		
16	OIV SO2-korr.	1,150	-0,0070	-0,11		
17	Halbmikro SO2 unber.	0,768	-0,3890	-6,08		(**)
18	Gerhardt SO2 korr.	1,285	0,1280	2,00		
19	Gerhardt SO2 ausg.	1,150	-0,0070	-0,11		
25	Gerhardt SO2 korr.	0,800	-0,3570	-5,58		(**)
28	Halbmikro SO2 korr.	1,200	0,0430	0,67		
29	Gerhardt SO2 korr.	1,190	0,0330	0,52		
32	Gerhardt SO2 korr.	0,720	-0,4370	-6,83		(**)
34	Gerhardt SO2 unber.	1,160	0,0030	0,05		
36	Halbmikro SO2 ausg.	1,160	0,0030	0,05		
37	Gerhardt SO2 korr.	1,140	-0,0170	-0,27		
44	Gerhardt SO2 korr.	1,152	-0,0050	-0,08		
46	Halbmikro SO2 korr.	1,190	0,0330	0,52		
47	Gerhardt SO2 korr.	1,200	0,0430	0,67		
48	Büchi SO2 korr.	1,020	-0,1370	-2,14		
49	Rentschler mod. korr.	1,098	-0,0590	-0,92		
52	Wädenswil SO2 unber.	0,990	-0,1670	-2,61		
56	Gerhardt SO2 korr.	1,150	-0,0070	-0,11		
58	Gerhardt SO2 korr.	1,200	0,0430	0,67		
61	Gerhardt SO2 korr.	1,010	-0,1470	-2,30		
64	Gerhardt SO2 ausg.	1,110	-0,0470	-0,73		
201	FTIR	0,880	-0,2720	-4,26	-3,05	
206	FTIR	0,980	-0,1720	-2,70	-1,93	
208	FTIR	0,810	-0,3420	-5,36	-3,84	
209	FTIR	0,800	-0,3520	-5,52	-3,95	
210	FTIR	0,910	-0,2420	-3,79	-2,72	
215	FTIR	0,820	-0,3320	-5,20	-3,73	
216	FTIR	1,180	0,0280	0,44	0,31	
220	FTIR	0,910	-0,2420	-3,79	-2,72	
221	FTIR	0,840	-0,3120	-4,89	-3,50	
222	FTIR	0,970	-0,1820	-2,85	-2,04	
225	FTIR	0,850	-0,3020	-4,73	-3,39	
228	FTIR	1,060	-0,0920	-1,44	-1,03	
229	FTIR	1,096	-0,0560	-0,88	-0,63	
230	FTIR	0,890	-0,2620	-4,11	-2,94	
231	FTIR	0,997	-0,1550	-2,43	-1,74	
237	FTIR	0,840	-0,3120	-4,89	-3,50	
241	FTIR	0,900	-0,2520	-3,95	-2,83	
242	FTIR	1,260	0,1080	1,69	1,21	
245	FTIR	0,860	-0,2920	-4,58	-3,28	
251	FTIR	0,870	-0,2820	-4,42	-3,16	
254	FTIR	0,930	-0,2220	-3,48	-2,49	
258	FTIR	0,830	-0,3220	-5,05	-3,61	
259	FTIR	0,790	-0,3620	-5,67	-4,06	
262	FTIR	0,950	-0,2020	-3,17	-2,27	
264	FTIR	0,930	-0,2220	-3,48	-2,49	
266	FTIR	1,040	-0,1120	-1,76	-1,26	
329	FTIR	0,967	-0,1850	-2,90	-2,08	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.21.2 Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Wiederfindung %	Destillatblindwert (als Essigsäure) g/L	SO2-Korrekturbetrag (als Essigsäure) g/L
5	Gerhardt SO2 korr.			
10	Gerhardt SO2 ausg.			
11	Gerhardt SO2 korr.	98,0	0,040	0,158
16	OIV SO2-korr.			
17	Halbmikro SO2 unber.		0,040	0,206
18	Gerhardt SO2 korr.	99,0		0,155
19	Gerhardt SO2 ausg.	103,0	0,024	
25	Gerhardt SO2 korr.			
28	Halbmikro SO2 korr.			
29	Gerhardt SO2 korr.			
32	Gerhardt SO2 korr.			0,150
34	Gerhardt SO2 unber.			
36	Halbmikro SO2 ausg.		0,020	
37	Gerhardt SO2 korr.	97,8	0,058	0,151
44	Gerhardt SO2 korr.	99,1	0,046	0,121
46	Halbmikro SO2 korr.	98,0	0,050	0,200
47	Gerhardt SO2 korr.	96,0	0,090	0,210
48	Büchi SO2 korr.		0,096	0,180
49	Rentschler mod. korr.	101,7	0,020	
52	Wädenswil SO2 unber.			
56	Gerhardt SO2 korr.	>95	0,100	0,158
58	Gerhardt SO2 korr.	98,0	0,080	0,154
61	Gerhardt SO2 korr.			
64	Gerhardt SO2 ausg.	97,0	0,030	

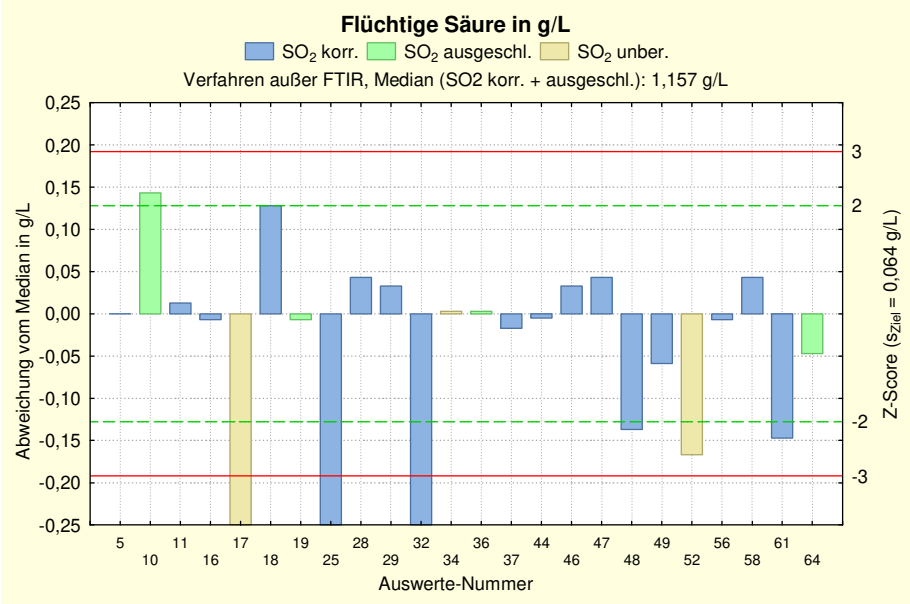
SO_2-Korrekturbetrag und Destillationsblindwert in g/L sollten als Essigsäure berechnet werden.
Bei den blau markierten Destillationsblindwerten erscheint dies nach dem Augenschein zweifelhaft.

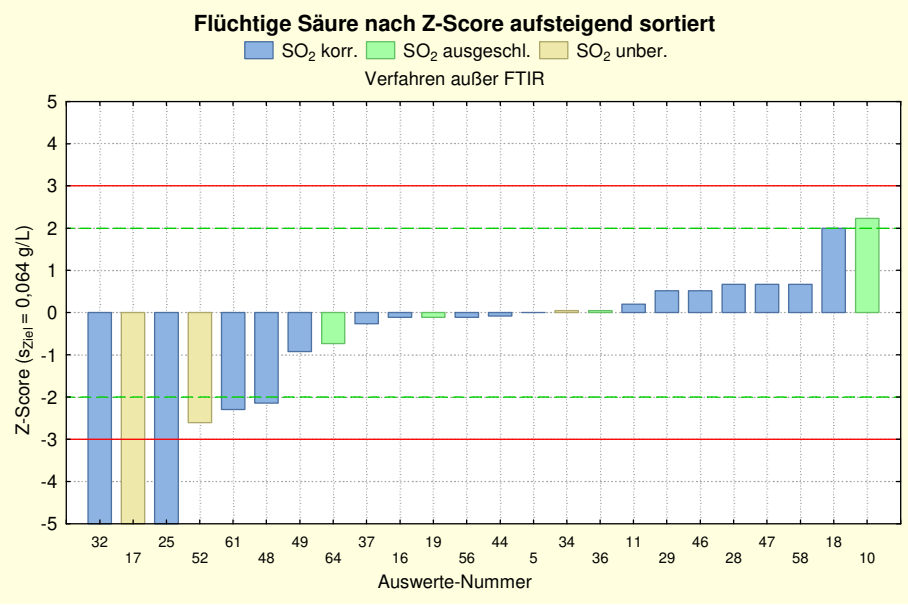
6.21.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Flüchtige Säure [g/L] SO_2-Einfluss korrigiert	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	21	19
Minimalwert	0,720	1,010
Mittelwert	1,1215	1,1596
Median	1,1520	1,1570
Maximalwert	1,300	1,300
Standardabweichung (s_L)	0,138	0,071
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,030	0,016
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,064	0,064
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,089	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,17	1,11
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	1,55	
Quotient (u_M/s_H)	0,47	0,25
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,34	

6.21.4 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
SO_2 korr.	Verfahren mit SO_2-Korrektur oder SO_2-Ausschluss			
- Halbmikro	Halbmikrodestillation n. AVV, SO_2-Ausschluss	1	1,160	
- Halbmikro	Halbmikrodestillation n. AVV, SO_2 korrigiert	2	1,195	0,0080
- Gerhardt	Destillationsapparat Gerhardt, SO_2-Ausschluss	3	1,180	0,0999
	SO_2 korrigiert	12	1,133	0,1116
- OIV	OIV-MA-AS-313-02, SO2 korrigiert	1	1,150	
- Rentschler	Verfahren n. Rentschler, modifiziert, SO_2-Ausschluss	1	1,098	
- Büchi	Destillationsapparat Büchi, SO_2-Einfluss korrigiert	1	1,020	
	herkömmliche Verfahren, SO_2-korrigiert/ausgeschl.	21	1,144	0,0875
SO_2 unber.	Verfahren ohne Berücksichtigung des SO_2-Einflusses			
- Halbmikro	Halbmikrodestillation n. AVV, ohne SO_2-Ausschluss	1	0,768	
- Wädenswill	Verfahren n. Rentschler(Wädenswil), ohne SO_2-Ausschluss	1	0,990	
- Gerhardt	Destillationsapparat Gerhardt, ohne SO_2-Ausschluss	1	1,160	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	27	0,920	0,1011





6.22 Reduktone [mg/L]

6.22.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebnis-wert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Reaktionszeit [min]	Hinweis
2	Glyoxal/Stärke	22,2	-1,80	-0,76	10	
3	Glyoxal/potent.	25,0	1,00	0,42	10	
4	Glyoxal/Stärke	38,0	14,00	5,88	5	(*)
5	Glyoxal/potent.	27,0	3,00	1,26	10	
6	Glyoxal/Stärke	20,0	-4,00	-1,68	20	
7	Glyoxal/potent.	25,0	1,00	0,42	15	
8	Glyoxal/Stärke	22,0	-2,00	-0,84	5	
9	Glyoxal/Stärke	24,0	0,00	0,00	10	
10	Glyoxal/Stärke	25,0	1,00	0,42	5	
11	Propionaldehyd/Stärke	17,0	-7,00	-2,94		
12	Glyoxal/potent.	27,0	3,00	1,26	5	
13	Glyoxal/potent.	22,0	-2,00	-0,84	5	
14	Glyoxal/Stärke	26,0	2,00	0,84	5	
17	Glyoxal/Stärke	26,0	2,00	0,84	5	
19	Glyoxal/potent.	25,0	1,00	0,42	2	
20	Glyoxal/potent.	29,2	5,20	2,18	10	
21	Glyoxal/Stärke	28,7	4,65	1,95		
22	Glyoxal/potent.	23,0	-1,00	-0,42	5	
23	Acetaldehyd/Stärke	25,0	1,00	0,42	5	
25	Glyoxal/Stärke	29,0	5,00	2,10	5	
26	Glyoxal/Stärke	24,0	0,00	0,00	15	
27	Acetaldehyd/Stärke	30,0	6,00	2,52	15	
28	Glyoxal/Stärke	25,0	1,00	0,42	10	
29	Glyoxal/Stärke	25,0	1,00	0,42	10	
31	Glyoxal/potent.	33,3	9,30	3,91	5	
32	Glyoxal/potent.	35,4	11,40	4,79		
33	Glyoxal/Stärke	17,1	-6,90	-2,90	5	
34	Glyoxal/potent.	23,0	-1,00	-0,42	15	
35	Acetaldehyd/Stärke	30,0	6,00	2,52	5	
36	Glyoxal/potent.	23,5	-0,50	-0,21	5	
37	Acetaldehyd/potent.	20,9	-3,10	-1,30	30	
38	Glyoxal/potent.	25,0	1,00	0,42		
39	Glyoxal/Stärke	24,0	0,00	0,00	5	
40	Glyoxal/Stärke	22,0	-2,00	-0,84	5	
41	Glyoxal/potent.	29,0	5,00	2,10	5	
42	Propionaldehyd/Stärke	25,0	1,00	0,42	5	
43	Acetaldehyd/potent.	21,5	-2,50	-1,05	5	
44	sonstige	19,0	-5,00	-2,10		
46	Glyoxal/Stärke	25,0	1,00	0,42	5	
47	Glyoxal/Stärke	28,0	4,00	1,68	5	
48	Acetaldehyd/Stärke	24,0	0,00	0,00	10	
49	Glyoxal/MTT	23,9	-0,10	-0,04	5	
50	Propionaldehyd/Stärke	22,0	-2,00	-0,84	5	
51	Glyoxal/Stärke	23,0	-1,00	-0,42	10	
52	Propionaldehyd/Stärke	26,0	2,00	0,84	20	
53	Acetaldehyd/Stärke	26,0	2,00	0,84	5	
54	Glyoxal/Stärke	24,0	0,00	0,00		
55	Glyoxal/potent.	38,0	14,00	5,88	10	(*)
58	Propionaldehyd/Stärke	20,0	-4,00	-1,68		
59	Glyoxal/Stärke	23,0	-1,00	-0,42		
60	Glyoxal/potent.	23,0	-1,00	-0,42		
61	Glyoxal/Stärke	22,0	-2,00	-0,84	10	
62	Propionaldehyd/Stärke	27,0	3,00	1,26	5	
63	Propionaldehyd/potent.	32,0	8,00	3,36	5	
64	Glyoxal/Stärke	21,0	-3,00	-1,26	5	
65	Glyoxal/Stärke	23,0	-1,00	-0,42	5	
67	Glyoxal/Stärke	18,0	-6,00	-2,52	5	
68	Glyoxal/potent.	21,2	-2,80	-1,18	5	

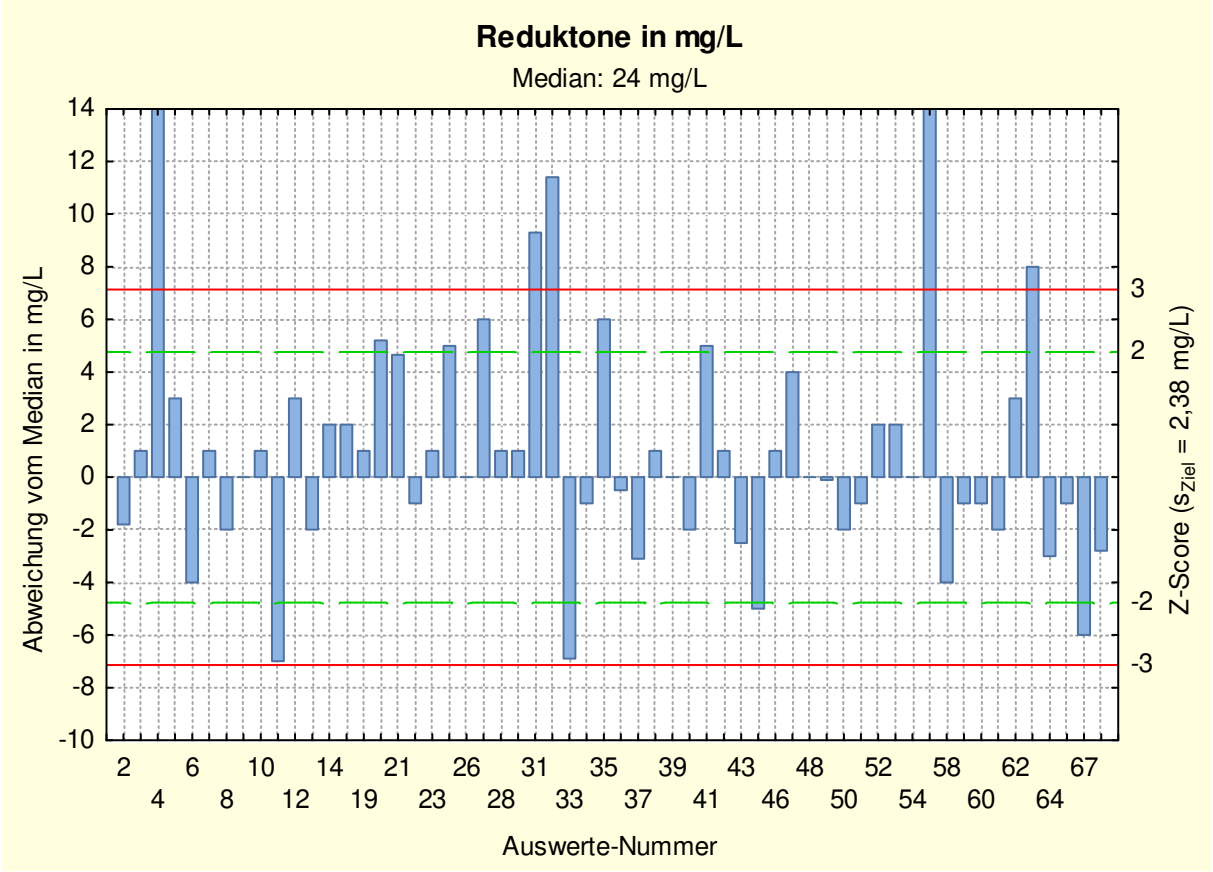
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

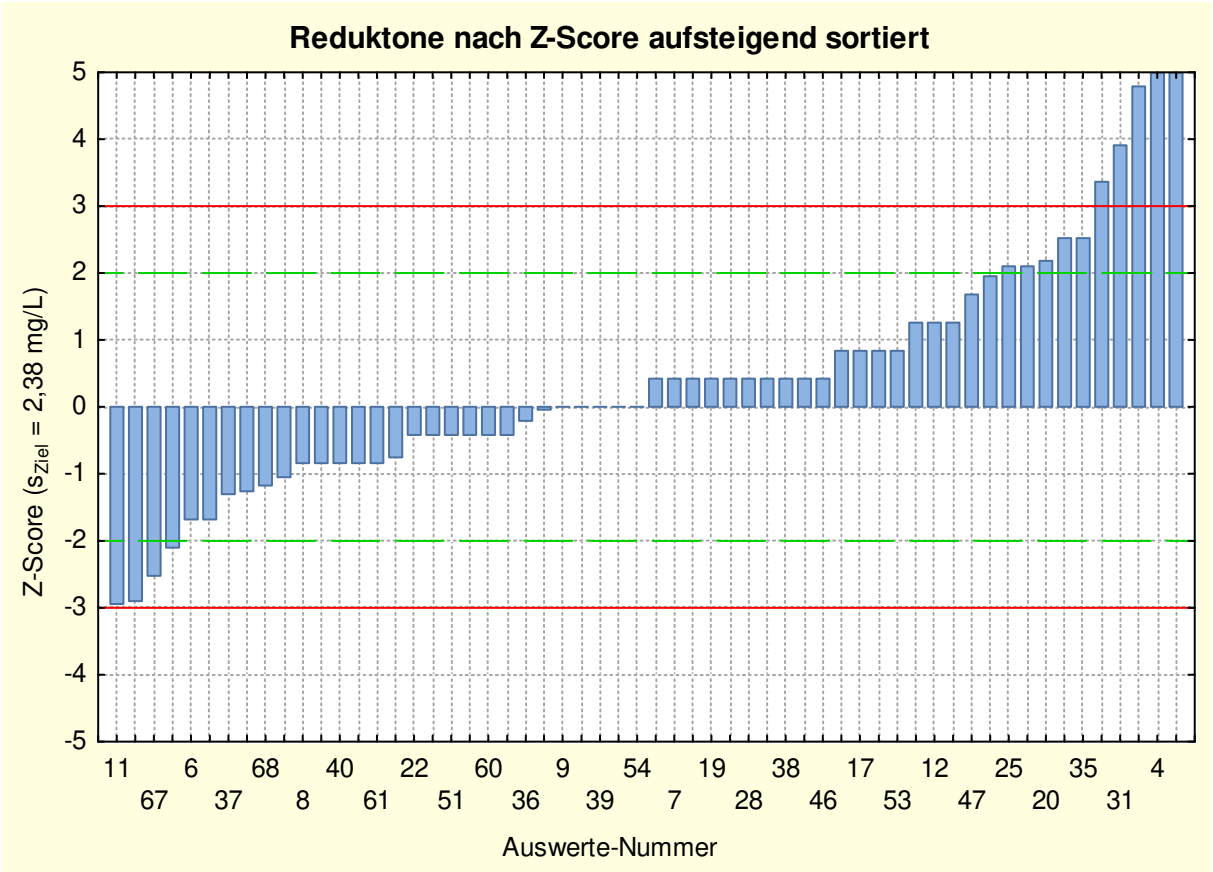
6.22.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Reduktone [mg/L]	alle Daten
Gültige Werte	56
Minimalwert	17,0
Mittelwert	24,52
Median	24,00
Maximalwert	35,4
Standardabweichung (s_L)	3,710
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,496
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,380
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,56
Quotient (u_M/s_H)	0,21

6.22.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
Acetaldehyd/Stärke	SO_2-Bindung mit Acetaldehyd; Stärke als Indikator	5	27,00	3,21
Acetaldehyd/potent.	SO_2-Bindung mit Acetaldehyd, Platinelektrode	2	21,20	0,48
Propionaldehyd/Stärke	SO_2-Bindung mit Propionaldehyd; Stärke als Indikator	6	22,83	4,39
Propionaldehyd/potent.	SO_2-Bindung mit Propionaldehyd; Platinelektrode	1	32,00	
Glyoxal/Stärke	SO_2-Bindung mit Glyoxal; Stärke als Indikator	25	23,94	3,08
Glyoxal/potentiometr.	SO_2-Bindung mit Glyoxal; Platinelektrode	17	26,23	4,30
Glyoxal/MTT	SO_2-Bindung mit Glyoxal; MTT als Farbreagenz (n. Beutler & Beinstingl)	1	23,90	
	sonstige	1	19,00	
	alle Verfahren	58	24,62	3,66


Reduktone in mg/L
Median: 24 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (sZiel = 2,38 mg/L)
Auswerte-Nummer


Reduktone nach Z-Score aufsteigend sortiert
Z-Score (sZiel = 2,38 mg/L)
Auswerte-Nummer

6.23 Freie Schweflige Säure [mg/L]

6.23.1 Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss

Bewertungsbasis: Werte aus Destillations-, photometrischen und FTIR-Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebnis-wert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
1	LwK 6.3	51,5	9,50	2,48	
6	LwK 6.4	43,0	1,00	0,26	
8	LwK 6.4	47,0	5,00	1,31	
9	LwK 6.3	43,5	1,50	0,39	
10	LwK 6.4	29,0	-13,00	-3,40	
16	LwK 6.2	38,4	-3,60	-0,94	
18	LwK 6.3	42,0	0,00	0,00	
21	LwK 6.3	45,0	3,00	0,78	
24	LwK 6.3	44,0	2,00	0,52	
37	LwK 6.2	35,8	-6,20	-1,62	
44	LwK 6.3	43,0	1,00	0,26	
45	LwK 6.3	48,3	6,30	1,65	
49	LwK 6.4	40,0	-2,00	-0,52	
57	LwK 6.3	42,0	0,00	0,00	
58	LwK 6.3	38,0	-4,00	-1,04	
60	LwK 6.3	39,0	-3,00	-0,78	
149	LwK 6.2	41,0	-1,00	-0,26	
214	LwK 6.5 (FTIR)	32,0	-10,00	-2,61	
215	LwK 6.5 (FTIR)	30,0	-12,00	-3,13	
221	LwK 6.5 (FTIR)	41,0	-1,00	-0,26	
225	LwK 6.5 (FTIR)	32,0	-10,00	-2,61	
237	LwK 6.5 (FTIR)	24,0	-18,00	-4,70	
254	LwK 6.5 (FTIR)	43,0	1,00	0,26	
262	LwK 6.5 (FTIR)	36,0	-6,00	-1,57	
329	LwK 6.5 (FTIR)	39,0	-3,00	-0,78	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 214 wurden auch mit der Zielstandardabweichung nach Horwitz berechnet.

6.23.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren

a) Bewertungsbasis: jodometrische Verfahren inclusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
2	LwK 6.1 (incl.Red.)	63,8	-0,20	-0,04	
5	LwK 6.1 (incl.Red.)	60,5	-3,50	-0,64	
13	LwK 6.1 (incl.Red.)	66,0	2,00	0,37	
17	LwK 6.1 (incl.Red.)	66,0	2,00	0,37	
23	LwK 6.1 (incl.Red.)	65,0	1,00	0,18	
28	LwK 6.1 (incl.Red.)	67,0	3,00	0,55	
29	LwK 6.1 (incl.Red.)	63,0	-1,00	-0,18	
33	LwK 6.1 (incl.Red.)	58,0	-6,00	-1,10	
36	LwK 6.1 (incl.Red.)	66,0	2,00	0,37	
40	LwK 6.1 (incl.Red.)	68,0	4,00	0,73	
42	LwK 6.1 (incl.Red.)	65,0	1,00	0,18	
51	LwK 6.1 (incl.Red.)	64,0	0,00	0,00	
52	LwK 6.1 (incl.Red.)	64,0	0,00	0,00	
53	LwK 6.1 (incl.Red.)	62,0	-2,00	-0,37	
55	LwK 6.1 (incl.Red.)	79,0	15,00	2,74	
62	LwK 6.1 (incl.Red.)	64,0	0,00	0,00	
64	LwK 6.1 (incl.Red.)	61,0	-3,00	-0,55	
65	LwK 6.1 (incl.Red.)	62,5	-1,50	-0,27	
67	LwK 6.1 (incl.Red.)	58,0	-6,00	-1,10	
68	LwK 6.1 (incl.Red.)	61,1	-2,90	-0,53	

b) Bewertungsbasis: jodometrische Verfahren exclusive Reduktone

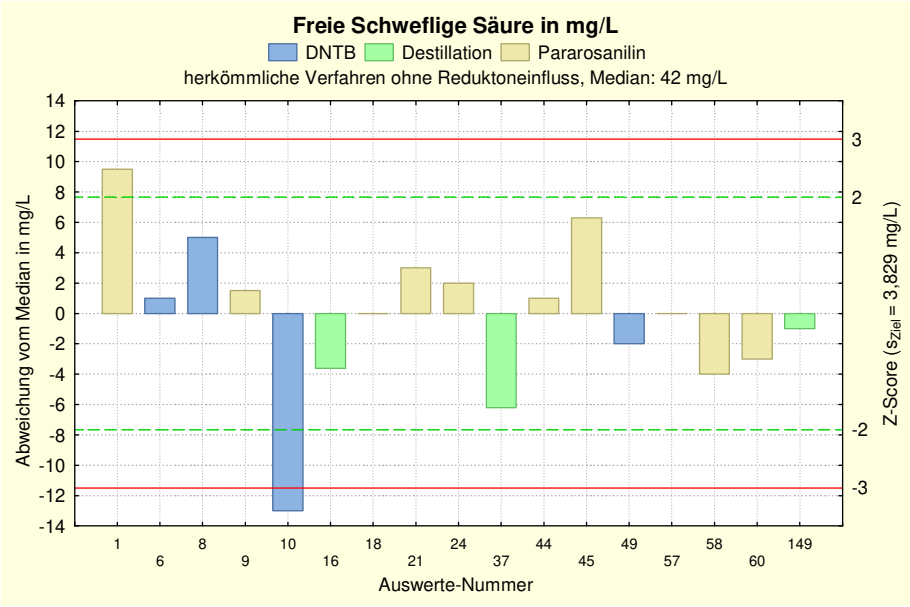
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score s_H incl.	Hinweis
3	LwK 6.1 (excl.Red.)	38,0	-1,50	-0,41	-0,27	
4	LwK 6.1 (excl.Red.)	42,0	2,50	0,69	0,46	
7	LwK 6.1 (excl.Red.)	38,0	-1,50	-0,41	-0,27	
11	LwK 6.1 (excl.Red.)	46,0	6,50	1,79	1,19	
12	LwK 6.1 (excl.Red.)	41,0	1,50	0,41	0,27	
19	LwK 6.1 (excl.Red.)	44,0	4,50	1,24	0,82	
20	LwK 6.1 (excl.Red.)	40,5	1,00	0,28	0,18	
22	LwK 6.1 (excl.Red.)	48,0	8,50	2,34	1,55	
25	LwK 6.1 (excl.Red.)	42,0	2,50	0,69	0,46	
26	LwK 6.1 (excl.Red.)	39,5	0,00	0,00	0,00	
27	LwK 6.1 (excl.Red.)	35,0	-4,50	-1,24	-0,82	
31	LwK 6.1 (excl.Red.)	33,4	-6,10	-1,68	-1,11	
32	LwK 6.1 (excl.Red.)	33,3	-6,17	-1,70	-1,13	
34	LwK 6.1 (excl.Red.)	42,0	2,50	0,69	0,46	
35	LwK 6.1 (excl.Red.)	31,0	-8,50	-2,34	-1,55	
38	LwK 6.1 (excl.Red.)	41,0	1,50	0,41	0,27	
39	LwK 6.1 (excl.Red.)	38,0	-1,50	-0,41	-0,27	
41	LwK 6.1 (excl.Red.)	36,0	-3,50	-0,96	-0,64	
43	LwK 6.1 (excl.Red.)	43,5	4,00	1,10	0,73	
46	LwK 6.1 (excl.Red.)	38,0	-1,50	-0,41	-0,27	
47	LwK 6.1 (excl.Red.)	36,0	-3,50	-0,96	-0,64	
48	LwK 6.1 (excl.Red.)	41,0	1,50	0,41	0,27	
50	LwK 6.1 (excl.Red.)	39,0	-0,50	-0,14	-0,09	
56	LwK 6.1 (excl.Red.)	37,0	-2,50	-0,69	-0,46	
59	LwK 6.1 (excl.Red.)	42,0	2,50	0,69	0,46	
61	LwK 6.1 (excl.Red.)	41,0	1,50	0,41	0,27	
63	LwK 6.1 (excl.Red.)	38,0	-1,50	-0,41	-0,27	

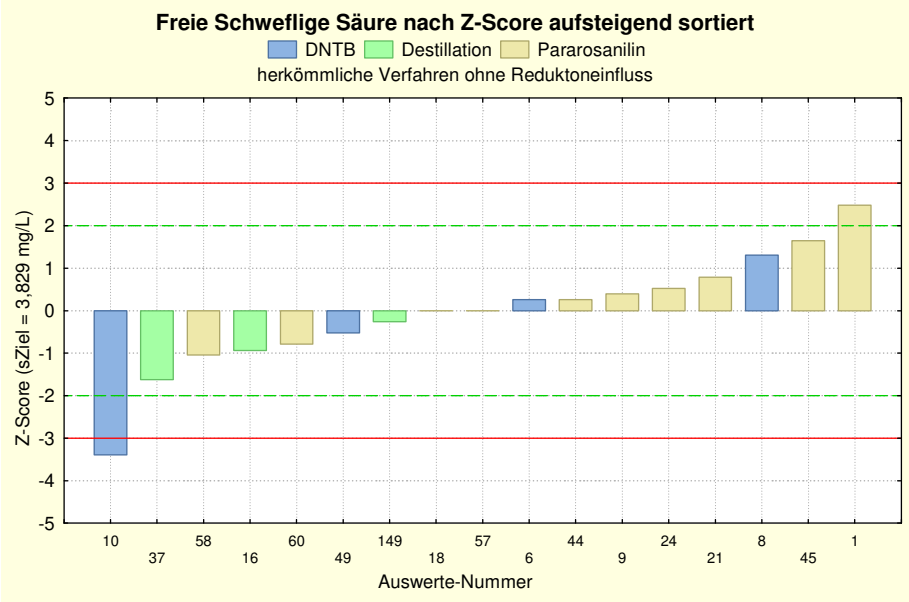
6.23.3 Deskriptive Ergebnisse

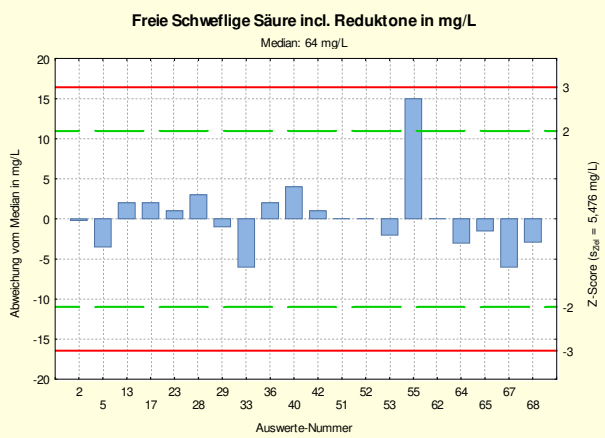
Ergebnisse für Freie Schweflige Säure [mg/L]	Destillation etc.	Jodometrie	
	alle Daten	incl. Reduktone. alle Daten	excl. Reduktone alle Daten
Gültige Werte	17	20	27
Minimalwert	29,0	58,0	31,0
Mittelwert	41,79	64,20	39,42
Median	42,00	64,00	39,50
Maximalwert	51,5	79,0	48,0
Standardabweichung (s_L)	5,135	4,426	3,901
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	1,245	0,990	0,751
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	3,829	5,476	3,634
Zielstandardabweichung incl. Reduktone ($s_{Hincl.}$)			5,476
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,34	0,81	1,07
Quotient ($s_L/s_{Hincl.}$)			0,71
Quotient (u_M/s_H)	0,33	0,18	0,21
Quotient ($u_M/s_{Hincl.}$)			0,14

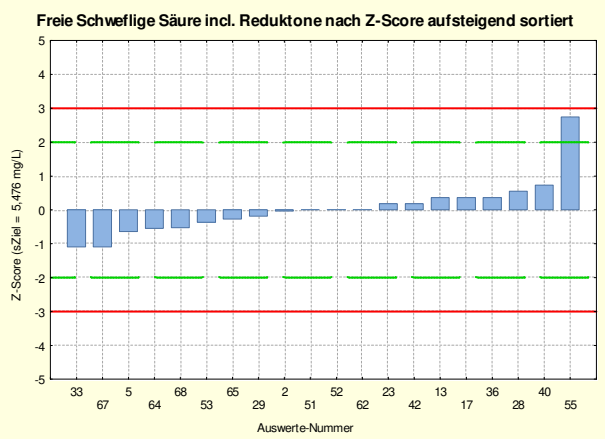
6.23.4 Methodenübersicht

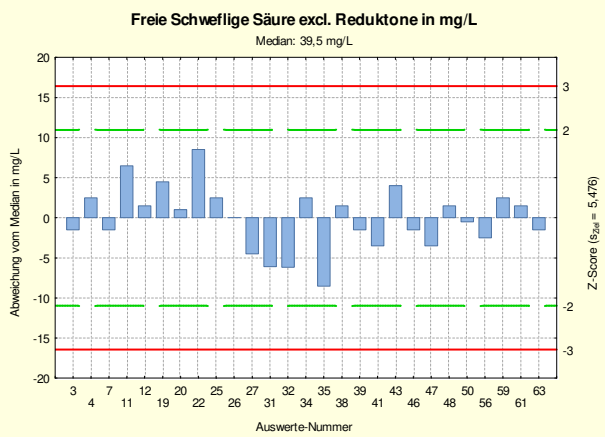
Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 6.1	Direkte jodometrische Titration OIV-MA-AS323-04B			
- incl. Red.	- ohne Abzug der Reduktone	20	63,78	3,098
- excl. Red.	- mit Abzug der Reduktone	27	39,40	3,873
LwK 6.2	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	3	38,40	2,948
LwK 6.3	Pararosanilinmethode	10	43,45	3,901
LwK 6.4	DNTB-Verfahren	4	39,77	8,704
LwK 6.5	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	8	34,63	7,170
	alle Verfahren ohne Reduktoneinfluss	17	42,0	4,534

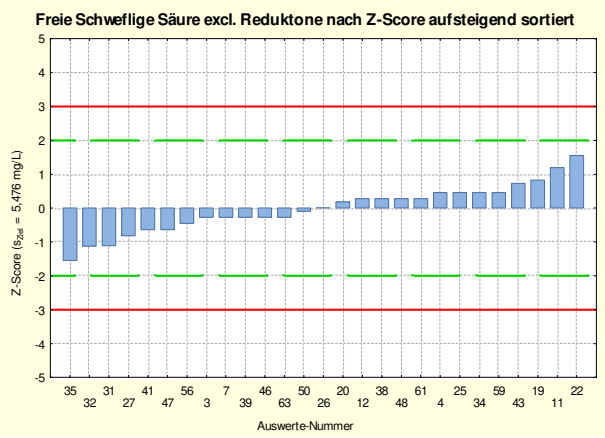





Freie Schweflige Säure incl. Reduktone in mg/L
Median: 64 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (sZiel = 5,476 mg/L)
Auswerte-Nummer


Freie Schweflige Säure incl. Reduktone nach Z-Score aufsteigend sortiert
Z-Score (sZiel = 5,476 mg/L)
Auswerte-Nummer


Freie Schweflige Säure excl. Reduktone in mg/L
Median: 39,5 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (sZiel = 5,476)
Auswerte-Nummer


Freie Schweflige Säure excl. Reduktone nach Z-Score aufsteigend sortiert
Z-Score (sZiel = 5,476 mg/L)
Auswerte-Nummer

6.24 Gesamte Schweflige Säure [mg/L]

6.24.1 Laborergebnisse

a) Bewertungsbasis: Werte aus Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 7.6	139	-15,00	-1,30	-2,80	
3	LwK 7.5.2 (excl. Red.)	158	4,00	0,35	0,75	
4	LwK 7.4.2 mod.	162	8,00	0,69	1,49	
5	LwK 7.4.2	149	-5,00	-0,43	-0,93	
6	LwK 7.7	153	-1,00	-0,09	-0,19	
7	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	154	0,00	0,00	0,00	
8	LwK 7.7	133	-21,00	-1,82	-3,92	
9	LwK 7.6	154	0,00	0,00	0,00	
10	LwK 7.7	151	-3,00	-0,26	-0,56	
11	LwK 7.4.1	158	4,00	0,35	0,75	
16	LwK 7.3	144	-10,00	-0,87	-1,87	
12	LwK 7.4.1	155	1,00	0,09	0,19	
17	LwK 7.4.2	154	0,00	0,00	0,00	
18	LwK 7.4.2	155	1,00	0,09	0,19	
19	LwK 7.4.1	156	2,00	0,17	0,37	
20	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	167	12,50	1,08	2,33	
21	LwK 7.4.2	152	-2,00	-0,17	-0,37	
22	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	165	11,00	0,95	2,05	
24	LwK 7.7	165	11,00	0,95	2,05	
25	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	158	4,00	0,35	0,75	
26	LwK 7.5.2 (excl. Red.)	157	3,00	0,26	0,56	
27	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	150	-4,00	-0,35	-0,75	
28	LwK 7.4.1	160	6,00	0,52	1,12	
29	LwK 7.4.1	156	2,00	0,17	0,37	
31	LwK 7.4.2	152	-2,00	-0,17	-0,37	
32	LwK 7.4.2	157	3,00	0,26	0,56	
34	LwK 7.4.2	166	12,00	1,04	2,24	
35	LwK 7.2	141	-13,20	-1,14	-2,46	
37	LwK 7.3	154	0,00	0,00	0,00	
38	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	168	14,00	1,21	2,61	
39	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	156	2,00	0,17	0,37	
40	LwK 7.4.1	155	1,00	0,09	0,19	
41	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	166	12,00	1,04	2,24	
42	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	170	16,00	1,39	2,99	
43	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	172	18,00	1,56	3,36	
44	LwK 7.4.1	151	-3,00	-0,26	-0,56	
45	LwK 7.7	147	-6,90	-0,60	-1,29	
46	LwK 7.7	147	-7,00	-0,61	-1,31	
47	LwK 7.7	153	-1,00	-0,09	-0,19	
48	LwK 7.4.2	152	-2,00	-0,17	-0,37	
49	LwK 7.7	150	-3,80	-0,33	-0,71	
50	LwK 7.3	149	-4,60	-0,40	-0,86	
55	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	165	11,00	0,95	2,05	
56	LwK 7.4.2	158	4,00	0,35	0,75	
57	LwK 7.6	145	-9,00	-0,78	-1,68	
58	LwK 7.4.2	154	0,00	0,00	0,00	
59	LwK 7.3	149	-5,00	-0,43	-0,93	
60	LwK 7.7	160	6,00	0,52	1,12	
61	LwK 7.5.3 (excl. Red.)	162	8,00	0,69	1,49	
63	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	141	-13,00	-1,13	-2,43	
64	LwK 7.4.1	154	-0,50	-0,04	-0,09	
67	LwK 7.4.2	152	-2,00	-0,17	-0,37	
68	LwK 7.7	151	-3,30	-0,29	-0,62	
149	LwK 7.3	157	3,00	0,26	0,56	

Fortsetzung Laborergebnisse

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

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
214	LwK 7.8 (FTIR)	161	7,00	0,61		
215	LwK 7.8 (FTIR)	192	38,00	3,29		
221	LwK 7.8 (FTIR)	159	5,00	0,43		
225	LwK 7.8 (FTIR)	151	-3,00	-0,26		
237	LwK 7.8 (FTIR)	169	15,00	1,30		
254	LwK 7.8 (FTIR)	152	-2,00	-0,17		
262	LwK 7.8 (FTIR)	160	6,00	0,52		
329	LwK 7.8 (FTIR)	136	-18,00	-1,56		

Die FTIR-Werte ab Auswertenummer 214 wurden mit der Zielstandardabweichung nach Horwitz bewertet.

c) Bewertungsbasis: jodometrische Verfahren inclusive Reduktone

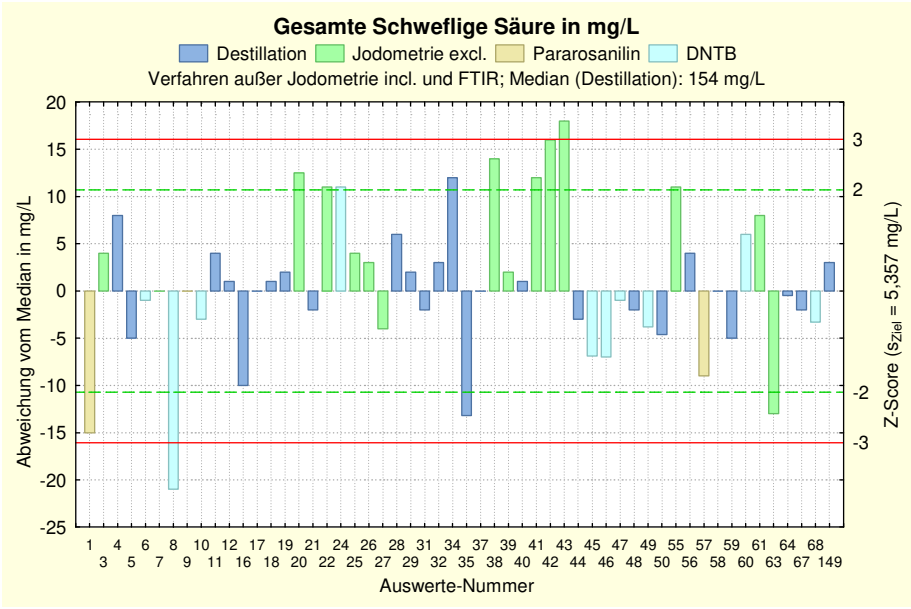
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
2	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	192	13,60	1,04	2,54	
13	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	162	-16,00	-1,23	-2,99	
23	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	191	13,00	1,00	2,43	
33	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	173	-5,00	-0,38	-0,93	
36	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	185	6,70	0,51	1,25	
51	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	182	4,00	0,31	0,75	
52	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	158	-20,00	-1,53	-3,73	
53	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	163	-15,00	-1,15	-2,80	
62	LwK 7.5.2 (incl. Red.)	178	0,00	0,00	0,00	
65	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	187	8,50	0,65	1,59	
129	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	176	-2,00	-0,15	-0,37	

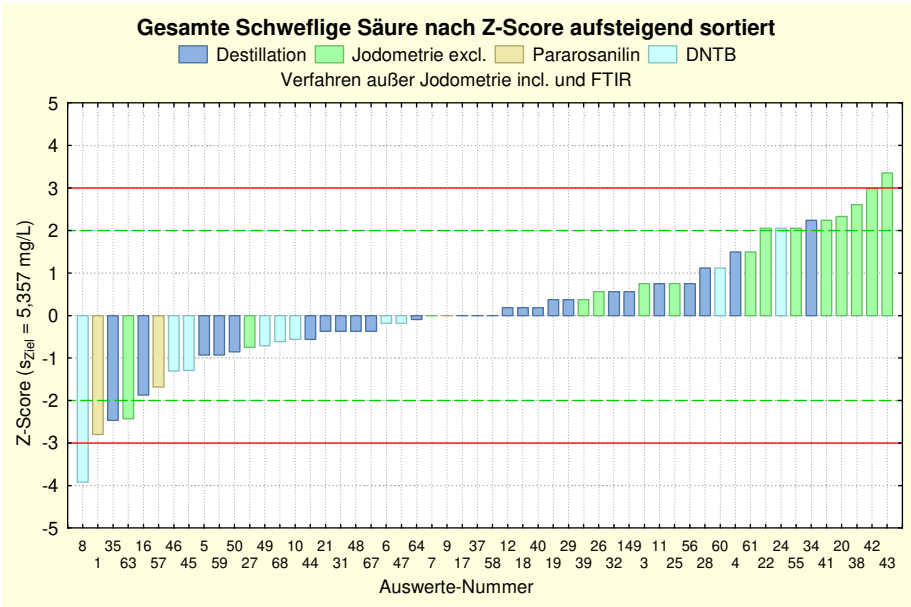
6.24.2 Methodenübersicht

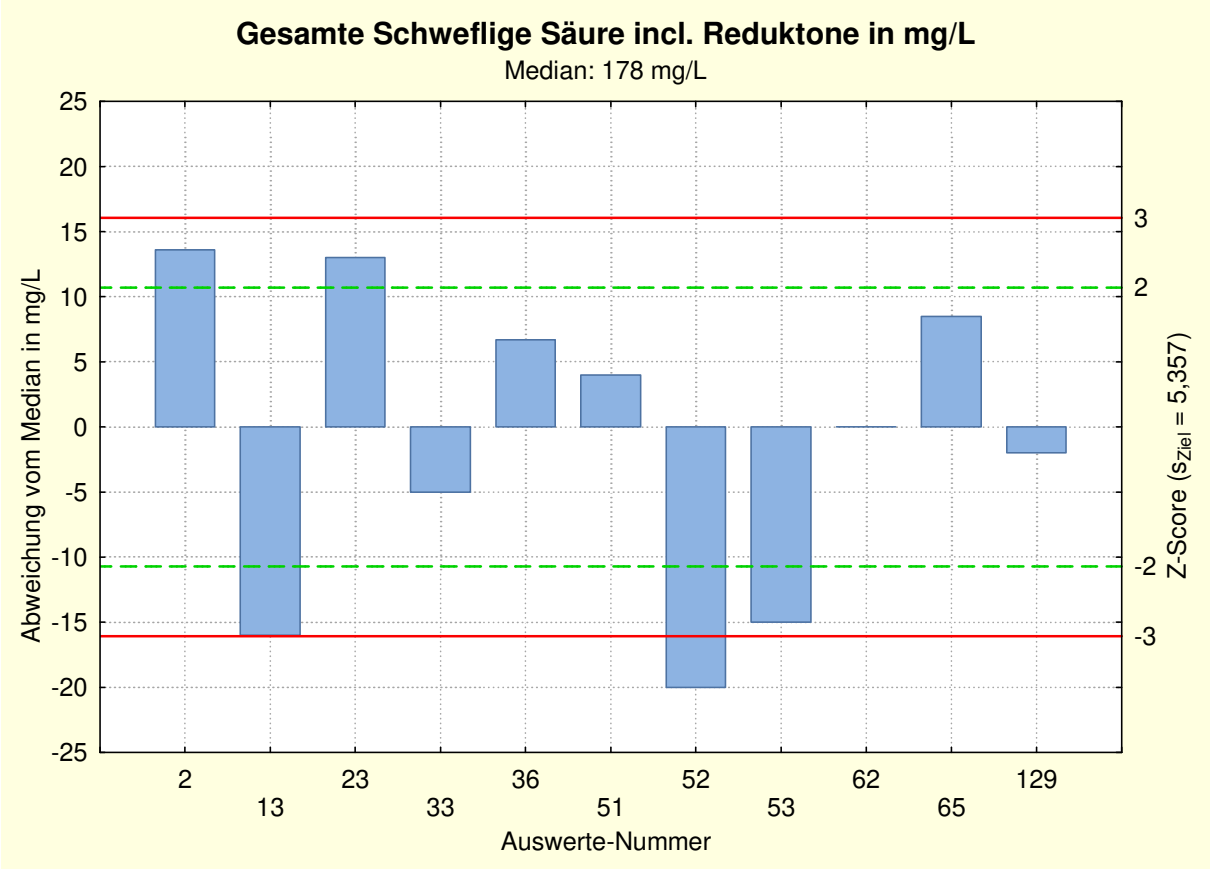
Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 7.3	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	5	150,7	5,671
LwK 7.4.1	Destillationsmethode n. Dr. Jakob	8	155,6	3,069
LwK 7.4.2	Destillationsmethode n. Dr. Rebelein	11	154,0	3,453
LwK 7.4.2m	modifizierte Destillationsmethode nach Dr. Rebelein	1	162,0	
	alle Destillationsverfahren	26	154,0	4,245
LwK 7.5.1 excl.	jodometrisch unter Abzug der Reduktone			
	- nach einfacher Hydrolse	12	161,7	8,756
LwK 7.5.2 excl.	- n. doppelter Hydrolyse	2	157,5	0,802
LwK 7.5.3 excl.	- Hydrolyse n. Dr. Rebelein	1	162,0	
LwK 7.5.1 incl.	jodometrisch ohne Abzug der Reduktone			
	- nach einfacher Hydrolyse	10	176,8	14,05
LwK 7.5.2 incl.	- nach doppelter Hydrolyse	1	178,0	
	- alle Verfahren ohne Abzug der Reduktone	11	177,0	13,14
LwK 7.6	Pararosanilinmethode	3	146,0	8,562
LwK 7.7	DNTB-Verfahren	10	151,4	6,562
LwK 7.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	8	158,7	15,11

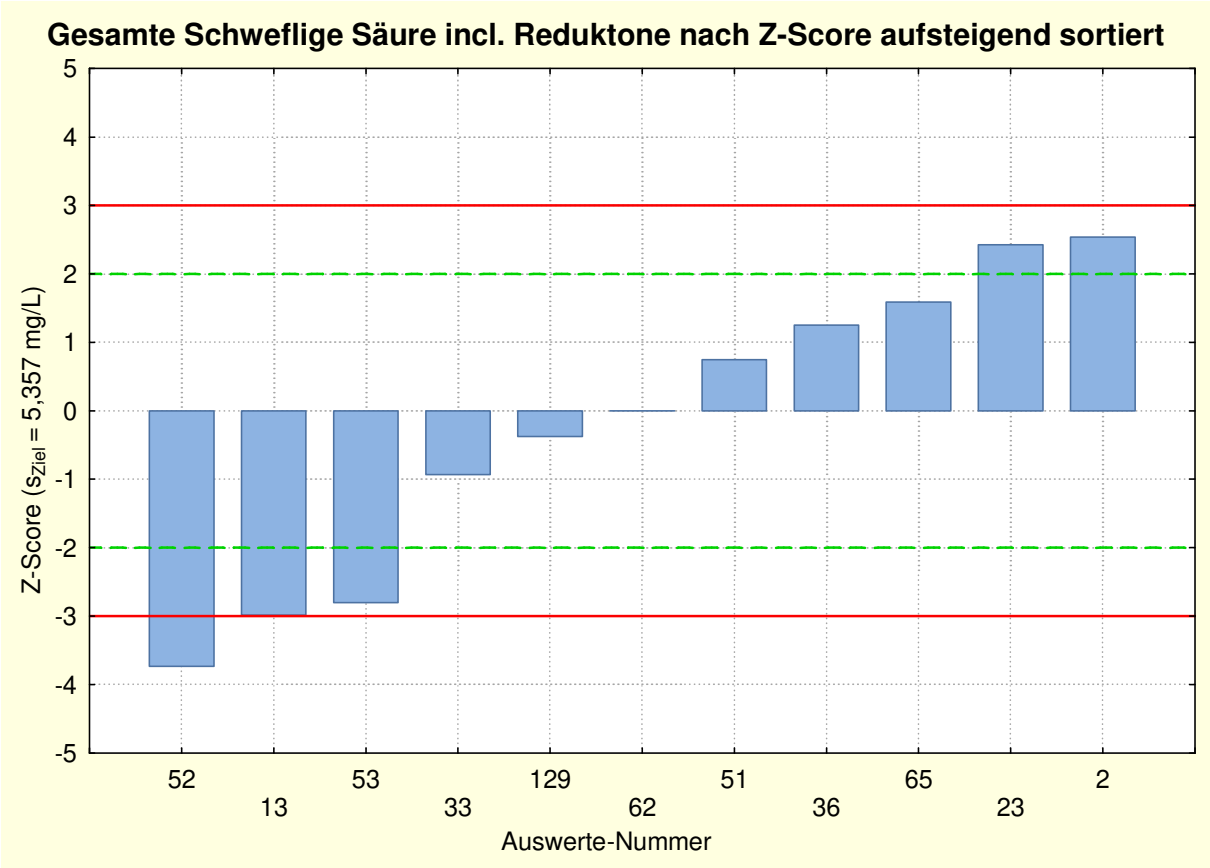
6.24.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	Destillation alle Daten	jodometrisch incl. Reduktone alle Daten
Gültige Werte	26	11
Minimalwert	140,8	158,0
Mittelwert	153,91	176,89
Median	154,00	178,00
Maximalwert	166,0	191,6
Standardabweichung (s_L)	5,198	11,763
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	1,019	3,547
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	11,545	13,056
Zielstandardabweichung experim. ($s_{exp\ herk.}$)	5,357	5,357
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,45	0,90
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,97	2,20
Quotient (u_M/s_H)	0,09	0,27
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,19	0,66






Gesamte Schweflige Säure incl. Reduktone in mg/L
Median: 178 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (sZiel = 5,357)
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
3
2
-2
-3
2
13
23
33
36
51
52
53
62
65
129
Auswerte-Nummer


Gesamte Schweflige Säure incl. Reduktone nach Z-Score aufsteigend sortiert
Z-Score (sZiel = 5,357 mg/L)
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
52
13
53
33
129
62
51
36
65
23
2
Auswerte-Nummer

7 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

ABC-Labor GmbH	D 54486	Mülheim
Analytisches Labor Link GmbH	D 67551	Worms-Pfeddersheim
Analytisches Labor Link GmbH	D 67256	Weisenheim/Sand
Anton Paar Germany GmbH	D 73760	Ostfildern
Bataillard AG	CH-6023	Rothenburg
Breko GmbH	D 28217	Bremen
Briegel Oenologie e.K.	D 67146	Deidesheim
Das Weinlabor Carl Klein GmbH	D 97318	Kitzingen
Deutsches Weintor	D 76831	Ilbesheim
Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Rheinhessen-Nahe-Hunsrück	D 55276	Oppenheim
Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Rheinpfalz	D 67435	Neustadt/Weinstr.
Domaines Vinsmoselle Centrallaboratoire	L 5404	Bech-Kleinmacher
Felsengartenkellerei Besigheim eG	D 74394	Hessigheim
Henkell & Söhnlein Sektkellerei KG	D 65187	Wiesbaden
Hochschule Geisenheim University	D 65366	Geisenheim
Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau	A 3400	Klosterneuburg
Institut Heidger KG	D 54518	Osann-Monzel
Jacques‘ Wein-Depot Wein-Einzelhandel GmbH	D 40219	Düsseldorf
Jordan Analytik	D 97246	Eibelstadt
Kost GmbH & Co. KG	D 55459	Aspisheim
Kost GmbH & Co. KG	D-56856	Zell (Mosel)
Kunzmann Weinkellerei - Mineralbrunnen - Fruchtsaft GmbH & Co. KG	D 86453	Dasing
Laboratorium Lacher	D 79238	Ehrenkirchen
Marco Köninger Oenologie	D 77876	Kappelrodeck
PK-Weinlabor	D 67273	Weisenheim/Berg
Rotkäppchen Mumm Sektkellereien GmbH	D 65343	Eltville/Rhein
Scherer & Bühler AG	CH-6045	Meggen
Schöller Wein & Analytik	D 55294	Bodenheim
Sektkellerei Schloß Wachenheim AG	D 67157	Wachenheim
Tophi GmbH	D 04749	Ostrau
Tröndlin Önologie GmbH	D 79418	Schliengen
Vinocare GmbH & Co. KG - Weinlabor	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinlabor Vier Jahresszeiten	D 67098	Bad Dürkheim
Weinkellerei Reh Kendermann	D 55411	Bingen
Weinkellerei Zimmermann-Graeff & Müller GmbH	D 56856	Zell
Weinlabor Baumann GmbH & Co. KG	D 67483	Edesheim
Weinlabor Wolfgang Bergmann	D 91478	Markt Nordheim
Weinlabor Karl-Josef Bollig	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Braun e.K.	D 67435	Neustadt-Mußbach
Weinlabor Emmel	D 67483	Edesheim
Weinlabor Hans-Jürgen Franzen	D 56814	Bremm
Weinlabor Geissel	D 67169	Kallstadt
Weinlabor B. Höfer GmbH	D 65375	Oestrich-Winkel
Weinlabor Thomas Kaufmann	D 54536	Kröv
Weinlabor Edith Kessler GmbH	D 76829	Landau-Wollmesheim
Weinlabor Kiefer	D 67487	Maikammer
Weinlabor Simone Klös	D 67578	Gimbsheim
Weinlabor Krauß	D 55291	Saulheim
Weinlabor Beate Lex	D 54340	Klüsserath
Weinlabor R. Meyer	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Möndel-Börtzler	D 67487	Maikammer
Weinlabor Christine Müller	D 72070	Tübingen
Weinlabor Neumann	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinlabor Peitz	D 55595	Wallhausen
Weinlabor Beate Pfitzenmaier	D 76831	Birkweiler
Weinlabor Karl Porn	D 54518	Osann-Monzel
Weinlabor Porten	D 56814	Bruttig
Weinlabor Matthias Schreml	D 55444	Waldlaubersheim
Weinlaboratorien Dr. Kleinknecht	D 55232	Alzey
Weinlaboratorien Dr. Kleinknecht	D 55543	Bad Kreuznach
Wein- und Bodenlabor Dr. Nilles	D 97332	Volkach

Wein- und Bodenlabor Rebholz	D 55237	Flonheim
Wein- und Sektgut Christel Currle	D 70329	Stuttgart-Uhlbach
Wine Analytics	D 54346	Mehring
Witowski GmbH & Co. KG - Zentrallabor	D 55232	Alzey
Witowski GmbH & Co. KG - Zentrallabor	D 67595	Bechtheim
WLV Weinanalytik GmbH	D 65366	Geisenheim
WSB Labor Ruzycki	D 55278	Hahnheim