

Analytik von Wein (2017) Standardparameter

**Relative Dichte 20 °C/20 °C,
Gesamtalkohol,
Vorhandener Alkohol,
Gesamtextrakt,
Vergärbare Zucker,
Glucose, Fructose,
Gesamtsäure, Weinsäure,
Äpfelsäure (gesamt),
L-Äpfelsäure
Milchsäure (gesamt),
L-Milchsäure
Flüchtige Säure, Acetat,
Citronensäure,
Reduktone,
Freie Schweflige Säure,
Gesamte Schweflige Säure**

Inhaltsverzeichnis

Seite

1	Einleitung	5
2	Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung	5
2.1	Untersuchungsmaterial und Homogenitätsprüfung	5
2.2	Ergebnisübermittlung	6
2.3	Angaben zu den Analysemethoden	7
3	Auswertung	7
3.1	Median – wahrer Wert	8
3.2	Standardabweichung der Labormittelwerte	8
3.3	Standardfehler	9
3.4	Zielstandardabweichung – Leistungskriterium	9
3.4.1	Zielstandardabweichung nach Horwitz	9
3.4.2	Zielstandardabweichung aus der Vergleichsstandardabweichung von Methoden	10
3.5	Z-Score	11
3.6	Hinweise zur Bewertung der Ergebnisse mittels Z-Score – Horrat-Wert	11
3.7	Erläuterungen zu den Ergebnistabellen	12
3.7.1	Datenbereich	12
3.7.2	Ergebnisbereich	12
3.8	Tabellen der verwandten Methoden	13
3.9	Bewertung des Gesamtergebnisses dieser Laborvergleichsuntersuchung	13
3.10	Näheres zu einzelnen Parametern	15
3.10.1	Relative Dichte 20 °C/20 °C	15
3.10.2	Vorhandener Alkohol und Gesamtsäure	15
3.10.3	Gesamte Äpfelsäure	16
3.10.4	L-Äpfelsäure	16
3.10.5	Flüchtige Säure und Acetat	16
3.10.6	Reduktone und Schweflige Säure	18
4	Erläuterungen zu den Graphiken	19
5	Ergebnisse	20
5.1	Relative Dichte 20 °C/20 °C	20
5.2	Gesamtalkohol [% vol]	22
5.3	Vorhandener Alkohol [% vol]	24
5.4	Gesamtextrakt [g/L]	26
5.5	Vergärbare Zucker [g/L]	28
5.6	Glucose [g/L]	30
5.7	Fructose [g/L]	32
5.8	Gesamtsäure [g/L]	34
5.9	Weinsäure [g/L]	36

	Seite	
5.10	Äpfelsäure, gesamt [g/L]	38
5.11	L-Äpfelsäure [g/L]	40
5.12	Milchsäure, gesamt [g/L]	42
5.13	L-Milchsäure, [g/L]	44
5.14	Flüchtige Säure [g/L]	46
5.15	Acetat (als Essigsäure) [g/L]	48
5.16	Citronensäure [mg/L]	50
5.17	Freie Schweflige Säure [mg/L]	52
5.18	Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	54
5.19	Reduktone	56
6	Verzeichnis der verwendeten Verfahren	57
6.1	Relative Dichte 20 °C/20 °C	57
6.2	Gesamtalkohol [% vol]	57
6.3	Vorhandener Alkohol [% vol]	57
6.4	Gesamtextrakt [g/L]	58
6.5	Vergärbare Zucker [g/L]	58
6.6	Glucose [g/L] und Fructose [g/L]	58
6.7	Gesamtsäure [g/L]	59
6.8	Weinsäure [g/L]	59
6.9	Äpfelsäure, gesamt [g/L]	59
6.10	L-Äpfelsäure [g/L]	59
6.11	Milchsäure, gesamt [g/L]	60
6.12	L-Milchsäure [g/L]	60
6.13	Flüchtige Säure [g/L]	60
6.14	Acetat (als Essigsäure) [g/L]	60
6.15	Citronensäure [mg/L]	61
6.16	Reduktone	61
6.17	Freie Schweflige Säure [mg/L]	61
6.18	Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	61
7	Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer	62

1 Einleitung

Laborvergleichsuntersuchungen stellen einen wesentlichen Bestandteil von Maßnahmen zur Sicherung der Qualität von Analysenergebnissen dar. Laboratorien, die an Laborvergleichsuntersuchungen teilnehmen, sind in der Lage, die von ihnen erarbeiteten Analysendaten selbst zu überprüfen. Bei festgestellten Abweichungen der Laborwerte kann die angewandte Methode einer kritischen Überprüfung unterzogen werden. Gleichzeitig werden Schwachstellen bei der Übermittlung der Ergebnisdaten aufgezeigt.

Bei der Laborvergleichsuntersuchung „Analytik von Wein (2017), Standardparameter¹“ konnte auf folgende Parameter untersucht werden:

Relative Dichte 20 °C/20 °C	Gesamtalkohol	Vorhandener Alkohol	Gesamtextrakt
Vergärbare Zucker	Glucose	Fructose	Gesamtsäure
Weinsäure	Äpfelsäure (gesamt)	L-Äpfelsäure	Milchsäure (gesamt)
L-Milchsäure	Flüchtige Säure	Acetat (als Essigsäure)	Citronensäure
Reduktone (als SO ₂)	Freie Schweflige Säure	Gesamte Schweflige Säure	

Der vorliegende Bericht beschreibt die Durchführung und die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung „Wein, Standardparameter“, die zwischen dem 30. Mai 2017 und dem 23. Juli 2017 durchgeführt worden war. Von 33 teilnehmenden Laboratorien teilten 31 ihre Untersuchungsergebnisse mit.

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung

Die Durchführung und die Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung „Wein“ 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. Für die Durchführung dieser Laborvergleichsuntersuchung wurde kein zertifiziertes Material mit bekannten Inhaltsstoffgehalten verwendet, da dies nicht erforderlich ist. Es ist ausreichend, wenn gewährleistet ist, dass homogenes Probenmaterial eingesetzt wird (siehe Ziffer 2.1).

Laborvergleichsuntersuchungen sollen den daran teilnehmenden Laboratorien Kenntnisse über die Qualität der eigenen Analytik geben. Daher waren alle Teilnehmer angehalten, die Untersuchung der Proben mit denjenigen Verfahren durchzuführen, die üblicherweise im eigenen Labor verwendet werden. Im Gegensatz zu einem methodenprüfenden Ringversuch wurden spezielle Analysenverfahren nicht vorgegeben. Es ist aber Aufgabe des Laboratoriums nach rechtlichen und fachlichen Gesichtspunkten zulässige bzw. geeignete Methoden auszuwählen und diese i.S. von Ziffer 2.3 so präzise zu charakterisieren, dass sie eindeutig identifiziert und die Ergebnisse zutreffend bewertet werden können.

2.1 Untersuchungsmaterial und Homogenitätsprüfung

Für die Durchführung der Untersuchungen wurde ein Weißwein eingesetzt. Dieses Prüfgut ist als zukünftige Standardlösung für die Weinanalytik vorgesehen. Damit wurde die langjährige Zusammenarbeit zwischen dem Verband Deutscher Weinanalytiker und der LVU bei der Ermittlung der Bezugswerte fortgesetzt. Die neue Standardlösung soll voraussichtlich ab 2018 für mehrere Jahre als Referenzwein zur Verfügung stehen. Der Verband der Deutschen Weinanalytiker hat deshalb bereits 2016 eine entsprechende Menge des Produktes hergestellt, dessen Zusammensetzung so eingestellt wurde, dass 37 Parameter in analytisch relevanten Konzentrationen vorliegen und sinnvoll bestimmt werden können.

¹ künftig kurz „Wein“

Zur Prüfung der Homogenität wurde während der Füllung jede zwanzigste Flasche als Probe entnommen und fortlaufend nummeriert. Insgesamt wurden 960 Proben gezogen, aus denen 48 zufällig für die Homogenitätsprüfung ausgewählt wurden. An Teilvolumina dieser Proben wurden durch Doppelbestimmung unter Wiederholbedingungen bei jeweils eigener Zufallsfolge mit elektronischem Densitometer (Biegeschwinger) die Dichte, mittels Nahinfrarotspektroskopie Vorhandener Alkohol und mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtsäure, pH-Wert, Glucose, Fructose, Gesamtzucker, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure und Flüchtige Säure ermittelt. Enzymatisch wurden mit Photometerautomat Glucose, Fructose und L-Äpfelsäure sowie photometrisch Freie und Gesamte Schweflige Säure und mit Atomabsorptionsspektroskopie Eisen und Kupfer bestimmt. Die Auswertung der Messungen erfolgte unter graphischer Prüfung auf Anomalitäten, Varianzanalyse und Prüfung auf ausreichende Homogenität nach Fearn und Thompson (A New Test for Sufficient Homogeneity, Analyst 126 (2001), 1414-1417). Diese Prüfungen zeigten einen ausreißenden Messwert bei dem Parameter Relative Dichte, wobei jedoch der zweite Messwert im Zentralbereich der Streuung lag. Entsprechendes traf für andere stärker abweichende Messwerte zu, ohne dass die Wiederholstandardabweichung einen zu großen Wert erreichte, d.h. der Quotient s_r/s_{Ziel} lag unter 0,5. Nur bei dem Parameter L-Äpfelsäure lag der Wert dieses Quotienten infolge des Auftretens mehrerer stark abweichender Messwerte deutlich über 0,5. Daher trugen die Messergebnisse dieses Parameters nicht zur Entscheidung über die ausreichende Homogenität bei. Die bei Einhalten eines Wertes unter 0,5 für den Quotienten s_r/s_{Ziel} gültige Varianzanalyse zeigte für keinen der anderen Parameter einen signifikanten Befund. Somit ergab die statistische Prüfung eine ausreichende Homogenität. Jeweils 6 Flaschen à 0,25 L wurden an die Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung „Wein“ versandt. Die Proben konnten von allen Teilnehmern auf die oben aufgeführten Parameter untersucht werden. Es waren zwei vollständige, getrennte Analysengänge mit Probematerial aus verschiedenen Probeeinheiten durchzuführen. Die laufenden Flaschennummern der zur wiederholten Untersuchung eingesetzten Probeflaschen bzw. der zu Laborproben zusammengefassten Flaschen sollten zu den Ergebnissen mitgeteilt werden.

2.2 Ergebnisübermittlung

Die Ergebnisse sind elektronisch mitzuteilen. Für diese Form der Ergebnisübermittlung wurde eine vordefinierte Tabelle im Excelformat an die Ansprechpartner in den Laboratorien per E-Mail versandt und zusätzlich auf der LVU-Homepage bereitgestellt. Als Arbeitshilfe im Labor waren allen Teilnehmern außerdem Formblätter zugesandt worden.

Um einheitliches Datenmaterial zu erhalten, waren sowohl die Maßeinheiten als auch die Anzahl der signifikanten (gültigen) Stellen vorgegeben. Ausgangspunkt waren – soweit sinnvoll – die Vorgaben der OIV-Methoden bzw. die Üblichkeit bei der Ergebnismitteilung von Weinuntersuchungen. Jedoch sollten grundsätzlich die Angaben so erfolgen, dass jeweils mindestens 3 gültige Ziffern übermittelt werden. Soweit es aufgrund der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen aus vorherigen Laborvergleichsuntersuchungen zweckmäßig erschien, wurde die Anzahl signifikanter Stellen erhöht. Es wurde ferner ausdrücklich darauf hingewiesen, dass nach ISO 13258 die Ergebnisse nicht stärker gerundet werden sollen, als dem halben Betrag der Wiederholstandardabweichung entspricht. Diese Forderung hat Vorrang vor laborinternen Regelungen, da sie der hinreichenden Erfüllung der mathematisch-statistischen Anforderung dient, dass die verarbeiteten Daten einem Wertekontinuum entstammen. Auf den Formularen wurden die vorgezeichneten Felder so gewählt, dass in den Grenzen der produkttypischen Spannbreite der Zusammensetzung ein Hinweis auf die Größenordnung des Ergebnisses möglichst vermieden wurde. Hierdurch sollten die Teilnehmer angehalten werden, bei der Eintragung der Ergebnisse unter Anwendung der laborüblichen Kontrollmaßnahmen sorgfältig zu verfahren.

Mit Ausnahme der Zusatzangaben, die bei den Parametern Flüchtige Säure, Freie und Gesamte Schweflige Säure gefordert wurden, erfolgte die Ergebnisübermittlung weitgehend problemlos. Am Beispiel der Flüchtigen Säure werden typische Mängel im Abschnitt 3.10.5 angesprochen, weil die Auswirkung auf die Ergebnisqualität dort deutlich wird. Wie stets wurden aber einzelne auffällige Fehlangaben beobachtet. Typisch und chronisch für derartige Fehlangaben ist in drei Fällen die Mitteilung von Ergebnissen zur Citronensäure in der Einheit g/L anstelle der geforderten Angabe in der

Einheit mg/L. Insbesondere bei dem Parameter Relative Dichte finden sich mehrere auffällige Fehlergebnisse. Sie werden im Abschnitt 3.10.1 besprochen. Die Daten wurden wie mitgeteilt bewertet, da sie auf mangelnde Sorgfalt bei der laborinternen Ergebniskontrolle bzw. Ergebnismitteilung hinweisen. Zur Vermeidung solcher Fehler ist es hilfreich, die Ergebnistabelle vor dem Versand auszudrucken und durch eine hinreichend fachkundige, unbeteiligte Person Korrektur lesen zu lassen.

2.3 Angaben zu den Analysemethoden

In der elektronischen Tabelle waren gängige Analyseverfahren zur Auswahl vordefiniert. Zur Unterstützung der Teilnehmer waren eine Gegenüberstellung früherer und jetziger Texte der Methoden-Auswahlvorschläge sowie Kurzbeschreibungen der Kernpunkte der Methoden auf einem eigenen Tabellenblatt in der Tabellenmappe integriert. Die Kurzbeschreibungen der Methoden sollen den Teilnehmern insbesondere eine einfachere Zuordnung der im eigenen Labor angewandten zu den vorgegebenen Standardmethoden erleichtern. Durch eine Bezugnahme auf diese wird eine – oft unnötige – Vielfalt der Methodenangaben reduziert. Zusätzlich wurden Aufforderungen zu ergänzenden Angaben hinterlegt, um präzise und aussagekräftige Methodenangaben zu erhalten. Daneben bestand die Möglichkeit nicht vorbeschriebene Methoden anzugeben. Anregungen zur Weiterentwicklung der Methodenabfrage sind stets willkommen.

Die Hilfestellungen werden nach wie vor unzureichend genutzt. In einigen Fällen war eine Änderung der Kodierung von "sonstigen" Methodenangaben oder Modifikationen auf in der Vorschlagsliste vorhandene Methodenangaben sinnvoll bzw. notwendig, um – nur scheinbar – unterschiedliche Arbeitsweisen zusammenzufassen. Vorgenommene Änderungen der Methodenanzuordnung wurden in den Datentabellen durch blaue Farbe der Methodennummer kenntlich gemacht. In anderen Fällen erschien aufgrund der Angaben die Berücksichtigung als eigene Methodenangabe – auch zur Ansprache fehlerhafter Methoden bzw. -angaben – sinnvoll. Bei derartigen Angaben ist wichtig, dass das chemisch-physikalische Bestimmungsprinzip unmittelbar eindeutig erkennbar ist und hinsichtlich Trennungs-, Reaktions- und Detektionsprinzipien nachvollziehbar beschrieben wird. Dies gilt auch für Fundstellenangaben aus der wissenschaftlichen Literatur. Dazu gehört bei photometrischen Verfahren die Angabe des farbgebenden Stoffes. Nicht ausreichend sind daher Angaben wie z.B. „Photometrie“ oder Fundstellenangaben mit Abkürzungen, die im Teilnehmerkreis nicht allgemein verständlich sind. Weitere Beispiele sind im Abschnitt 5.19 bei den jeweiligen Methodenangaben angesprochen. In Einzelfällen wurde die Methodenangabe ganz unterlassen. Unzureichende Beschreibungen sind für andere Teilnehmer nutzlos und können im Falle der Notwendigkeit einer nach Bestimmungsverfahren differenzierenden Auswertung nicht eingeordnet und daher bei der Berechnung der Bezugsgröße nicht berücksichtigt werden. Dies kann für den Teilnehmer zu einem unbefriedigenden z-Score führen.

3 Auswertung

Bei der Auswertung einer Laborvergleichsuntersuchung wird die Abweichung der Laborergebnisse vom „wahren Gehalt“ mit einem Leistungskriterium, der Zielstandardabweichung, verglichen. Das Ergebnis des Vergleichs wird als Z-Score dargestellt.

Ein „wahrer Gehalt“ der einzelnen Untersuchungsparameter mit vorgegebenem Vertrauensbereich war zum Zeitpunkt des Probenversands noch nicht bekannt. Der „**wahre Gehalt**“ in den Proben wurde aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen ermittelt. Zur Schätzung des "wahren Gehaltes" wurde nicht der Mittelwert, sondern der **Median** aus den berücksichtigten Laborergebnissen verwendet.

3.1 Median – wahrer Wert

Der Median ist der mittlere Wert der nach der Größe geordneten Messwerte. Bei einer geraden Anzahl von Daten entspricht er dem arithmetischen Mittel der beiden in der Mitte liegenden Messwerte.

Während einzelne, abweichende Ergebnisse in der Regel kaum Einfluss auf den Median haben, kann im Gegensatz dazu der Mittelwert stark beeinflusst werden. Für die Standardabweichung trifft dies stets zu. Erfahrungsgemäß weichen in einer Laborvergleichsuntersuchung einzelne Ergebnisse deutlich von den anderen Ergebnissen ab. Der Median ist daher zur Schätzung des „wahren Gehaltes“ eines Parameters besser geeignet als der Mittelwert. Daher wurde als „wahrer Wert“ und damit als Bezugsgröße für die Bewertung der Laborergebnisse immer der Median verwendet.

Zunächst wurden alle eingesandten Ergebnisse ausgewertet. Hiervon ausgenommen wurden Ergebnisse, die

- offensichtlich in fehlerhaften Einheiten angegeben wurden,
- zu denen keine ausreichend beschriebene Bestimmungsmethode angegeben wurde,
- die um mehr als 50 % vom Medianwert abwichen.

Anschließend wurden 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.

Werden infolge einer Veränderung des Median bei der Wiederholungsberechnung solche Laborergebnisse unauffällig oder andere stark abweichende Laborergebnisse auffällig, bleibt dies unberücksichtigt.

Bei symmetrischen, eingipfligen Verteilungen wie der Normalverteilung stimmen nach Elimination von Ausreißern Median und Mittelwert nahezu überein.

Vom Prinzip des Einbeziehens aller nach Anwendung dieser Regeln verbleibenden Ergebnisse zu einem Parameter in die für die Bewertung der Laborleistung maßgebliche Auswertung kann abgewichen werden, wenn hierdurch eine zutreffende Bewertung korrekt charakterisierter Untersuchungsergebnisse erreicht werden kann. Dies gilt insbesondere für die Berücksichtigung systematischer, methodenbedingter Unterschiede zwischen Ergebnisgruppen, wie z.B. bei der Bestimmung des Gehaltes an Gesamter Schwefliger Säure durch jodometrische Titration oder der Anwendung eines Destillationsverfahrens. Auf derartige Ausnahmefälle wird bei der Ergebnisbesprechung in den Abschnitten 3.9 bzw. 3.10 hingewiesen.

3.2 Standardabweichung der Labormittelwerte

Die Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L) wurde grundsätzlich zunächst unter Einbeziehen aller mittleren Analyseergebnisse der Laboratorien berechnet, die nicht in offensichtlich fehlerhaften Einheiten angegeben wurden oder um mehr als 50 % vom Median abwichen. Diese Standardabweichung ist oft deutlich größer als die Zielstandardabweichung (siehe unten), da bei vielen Parametern die Ergebnisse einzelner Laboratorien deutlich vom Median abweichen. Um den Einfluss der abweichenden Laborergebnisse zu verringern, wurden unter Anwendung der im Abschnitt 3.1 genannten Ausschlussregeln Zweitberechnungen durchgeführt.

3.3 Standardfehler

Der Standardfehler (u_M) liefert eine Aussage über die Zuverlässigkeit des Mittelwertes. Er wird wie folgt berechnet:

$$u_M = s_L / N^{1/2} \quad \text{bzw.} \quad u_M = s_L / \sqrt{N} \text{ mit:}$$

Variable	Bezeichnung
u_M	Standardfehler bzw. einfache Unsicherheit (u) des Mittelwertes
s_L	Standardabweichung der Labormittelwerte
N	Anzahl der jeweils berücksichtigten Laboratorien

Je mehr Einzelwerte vorliegen, desto robuster ist der Mittelwert und desto kleiner der Standardfehler. Gemäß der Norm ISO 13528 sind Auswertungen uneingeschränkt gültig, bei denen der Quotient aus Standardfehler und Zielstandardabweichung (u_M/s_{Ziel}) nicht über 0,3 liegt. Dann ist gewährleistet, dass die Unsicherheit des Bezugswertes die Beurteilung der Laborleistung nicht beeinträchtigt. 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.

3.4 Zielstandardabweichung – Leistungskriterium

Die Bewertung der Laborergebnisse erfolgt mit Hilfe eines Leistungskriteriums, das die Form einer Standardabweichung hat. Hierfür ist jedoch die Standardabweichung der Laborergebnisse nicht geeignet, da sie stark von den jeweils vorliegenden Laborergebnissen abhängt. Sie ist aufgrund des Berechnungsverfahrens immer so groß, dass 68,3 % der Werte, auf denen die Berechnung beruht, im Bereich des Mittelwertes \pm einer Standardabweichung liegen. Daher werden von den vorliegenden Laborergebnissen möglichst unabhängige Zielstandardabweichungen verwendet.

3.4.1 Zielstandardabweichung nach Horwitz

Horwitz hat auf der Grundlage zahlreicher methodenprüfender Ringversuche eine Funktion abgeleitet (Analytical Chemistry 54, 67A-76A (1982)), mit der in Abhängigkeit von der Konzentration des gesuchten Analyten eine relative Zielstandardabweichung berechnet werden kann:

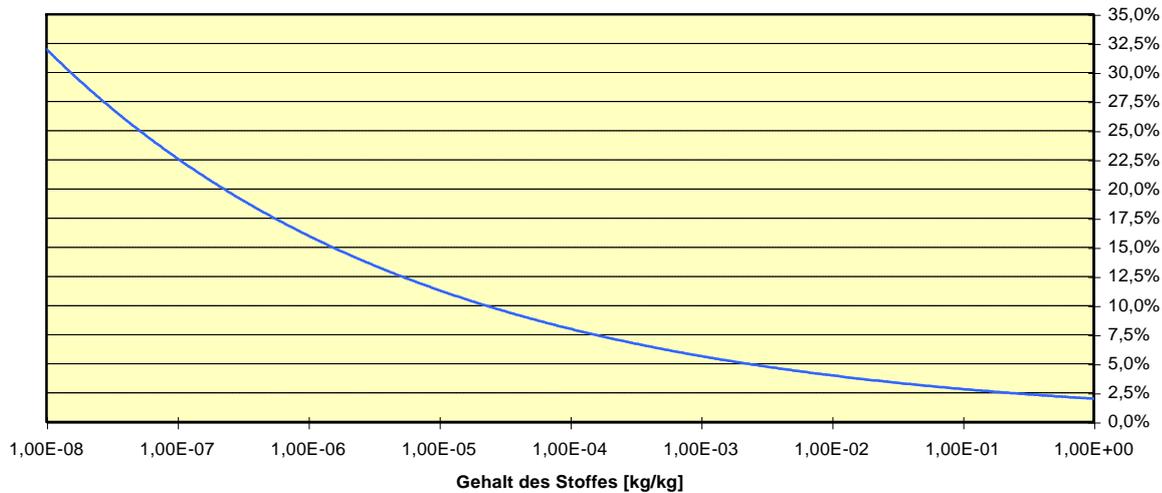
$$\%s_H = 2^{(1 - 0,5 \log(M_r))} \text{ mit:}$$

Variable	Bezeichnung
$\%s_H$	Relative Zielstandardabweichung nach Horwitz
M_r	Median oder Gesamtmittelwert, eingesetzt als relative Konzentration (z.B. 1 g/kg entsprechen einer relativen Konzentration von 0,001 kg/kg)

Die nachfolgende Graphik zeigt auf, dass bei kleineren Konzentrationen deutlich höhere relative Zielstandardabweichungen zu erwarten sind als im Bereich höherer Konzentrationen. Dies stimmt mit der Praxis überein, wo zunehmende analytische Schwierigkeiten bei abnehmender Stoffkonzentration alltäglich sind.

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

Relative Zielstandardabweichung, berechnet nach Horwitz



Der Wert einer Zielstandardabweichung wird folgendermaßen berechnet:

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

mit:

Variable	Bezeichnung
s_H	Zielstandardabweichung nach Horwitz
$\%s_H$	Relative Zielstandardabweichung nach Horwitz
M	Median oder Gesamtmittelwert, eingesetzt in üblichen Konzentrationseinheiten

3.4.2 Zielstandardabweichung aus der Vergleichsstandardabweichung von Methoden

Die Vergleichsgrenze ist ein Parameter, mit dem sich die Präzision einer gegebenen Methode beschreiben lässt. Ihr Wert entspricht der maximalen absoluten Differenz zweier Analysenergebnisse, die man bei Anwendung der identischen Methode zur Untersuchung von identischem Material unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Mitarbeiter, Geräte, Laboratorien oder Aufarbeitungszeiten) bei vorgegebener statistischer Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Sofern bei Analysenverfahren nichts anderes vermerkt wird, beträgt diese Wahrscheinlichkeit 95 %.

Die Vergleichsgrenze R oder auch die Vergleichsstandardabweichung s_R von in Ringversuchen getesteten Methoden werden normalerweise in der Methodenbeschreibung angegeben. Experimentell ermittelte Vergleichsstandardabweichungen² können als Zielstandardabweichungen zur Bewertung verwendet werden. Sie sind zu bevorzugen, da sie nach praktischen Erfahrungen besonders bei höheren Konzentrationen und bei verbreiteten, gut trainierten Standardverfahren deren Leistungsfähigkeit in der Regel zutreffender widerspiegeln als die Berechnung der Zielstandardabweichung über die allgemeinere, empirische Horwitzfunktion.

Im Gegensatz zu Methoden prüfenden Ringversuchen wurde bei dieser Laborvergleichsuntersuchung zwar nicht unter Vergleichsbedingungen gearbeitet, da Analysenmethoden nicht vorgeschrieben werden. Die Rechtsvorschriften der Europäischen Union bestimmten aber, dass bei der Analytik von Wein für geschäftliche und amtliche Zwecke nur Methoden verwendet werden durften, deren Präzision mit den in der VO(EWG) Nr. 2676/90 aufgeführten Referenzmethoden bzw. mit der Präzision von OIV-Methoden vergleichbar ist. Die darauf gestützte Berechnung von Z-Score über diese Präzisionsdaten hat sich in der Regel in der Praxis bewährt und ist daher auch hierdurch gerechtfertigt.

² Die bevorzugte Berechnung von Z-Scores über die experimentell ermittelten Daten der amtlichen Methoden wurde auch von der Arbeitsgruppe Wein und Spirituosen des ALS empfohlen.

3.5 Z-Score

Der Z-Score bewertet das Analyseergebnis des Laboratoriums. Er wird aus der Abweichung der Labormittelwerte vom Median und der Zielstandardabweichung (s_{Ziel}) folgendermaßen berechnet:

$$Z = (\mathbf{m} - \mathbf{M}) / s_{\text{Ziel}} \text{ mit:}$$

Variable	Bezeichnung
Z	Wert des Z-Scores
m	Labormittelwert
M	Median oder Gesamtmittelwert
s_{Ziel}	Zielstandardabweichung

Der Z-Score gibt somit wieder, um welches Vielfache der Zielstandardabweichung sich der Labormittelwert vom Median der berücksichtigten Ergebnisse unterscheidet.

Der Betrag des Z-Score wird zur Beurteilung der Analysenergebnisse wie folgt herangezogen:

Bereich	Bewertung
0 bis ≤ 2	Die Analytik entspricht den Anforderungen
> 2 bis < 3	Die Analytik sollte überprüft werden
≥ 3	Die Analytik entspricht nicht den Anforderungen

3.6 Hinweise zur Bewertung der Ergebnisse mittels Z-Score – Horrat-Wert

Die Bewertung der einzelnen Analysenergebnisse über den Z-Score bedarf, um als Basis sachlich korrekter Schlussfolgerungen dienen zu können, grundsätzlich der fachlich-kritischen Betrachtung. So kann die Bewertung durch den Z-Score im Einzelfalle unzutreffend sein, wenn der Labormittelwert aus Einzelwerten erhalten wurde, die um mehr als die Wiederholgrenze verschieden sind. Zusätzlich sind insbesondere die Zuverlässigkeit des Bezugswertes (s. Ziffer 3.3) und 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 ein Ringversuchsergebnis 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 (Journal of AOAC International 80, 676-679(1997)) haben bei ihrer Überprüfung der Horwitz-Funktion festgestellt, dass in 95 % aller ausgewerteten Fälle der Horrat-Wert unter 1,5 zu erwarten ist. Auch Horwitz hat in einer Publikation (W. Horwitz, P. Britton u. St. J. Chirtel, J of AOAC International 81, 1257-1265(1998)) die Anwendung des HORRAT-Wertes von 1,5 für die Bewertung methodenprüfender Ringversuche empfohlen.

Für die Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung bedeutet dies, dass im allgemeinen die Eignung der Zielstandardabweichung sowie die Eignung und Beherrschung der eingesetzten Untersuchungsmethoden angenommen werden darf, wenn nach Ausschluss von weniger als 22 % der Laborergebnisse der Quotient aus der Stan-

dardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung im Bereich zwischen 0,67 und 1,5 bzw. ungünstigsten Falls im Bereich zwischen 0,5 und 2,0 liegt. Die Bewertung der erzielten Laborleistung durch die Z-Score ist dann bei gültigem Labormittelwert aussagekräftig, wenn zugleich eine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes (siehe Abschnitt 3.3) gegeben ist.

3.7 Erläuterungen zu den Ergebnistabellen

Die Ergebnistabellen sind in der Regel gleich aufgebaut: Die Tabellen sind unterteilt in einen Datenbereich und einen Ergebnisbereich. Im Datenbereich sind alle Werte aufgeführt, die einzelne Laboratorien betreffen. Zeilen ohne Ergebniseintrag werden in der Regel gelöscht. Im Ergebnisbereich werden die aus allen Laborwerten berechneten statistischen Kennzahlen angegeben. In besonders erläuterten Einzelfällen können zusätzliche Spalten oder Zeilen in die Tabellen aufgenommen sein.

3.7.1 Datenbereich

Spalte 1:	Auswerte-Nummer des Laboratoriums
Spalte 2:	Messwert des 1. Analysenganges
Spalte 3:	Messwert des 2. Analysenganges
Spalte 4:	Mittelwert beider Analysengänge
Spalte 5:	Abweichung des Labormittelwertes vom Median
Spalte 6 ³ :	Z-Score nach Horwitz (falls berechenbar)
Spalte 7 ³ :	Z-Score berechnet über die experimentell ermittelte Vergleichsstandardabweichung (sofern Daten aus Ringversuchen mit vergleichbarem Material existieren)
Spalte 8:	Kennziffer der angewandten Analysenmethode in den Tabellen nach Abschnitt 3.8
Spalte 9:	Anmerkungen, z.B. (**), falls das Labor bei Zweitberechnungen unberücksichtigt bleibt

3.7.2 Ergebnisbereich

Zeile 1:	Anzahl der Laboratorien, deren Ergebnisse in die jeweilige Berechnung eingingen
Zeile 2:	kleinster Mittelwert aus den mitgeteilten einzelnen Analysewerten der einbezogenen Laboratorien
Zeile 3:	Gesamtmittelwert
Zeile 4:	Median
Zeile 5:	größter Mittelwert aus den mitgeteilten einzelnen Analysewerten der einbezogenen Laboratorien
Zeile 6:	Standardabweichung aus allen einbezogenen Labormittelwerten (s_L)
Zeile 7:	Standardfehler des Mittelwertes (u_M):
Zeile 8:	Zielstandardabweichung, berechnet nach Horwitz (s_H), soweit der Median in Konzentrationseinheiten angegeben wird
Zeile 9:	Vergleichsstandardabweichung nach der OIV-Methodensammlung oder aus Ringversuchen nationaler oder internationaler Institutionen (z.B. IFU) mit vergleichbaren Materialien, soweit existent (s_R)
Zeile 10:	Horrat-Wert
Zeile 11:	Quotient (s_L/s_R): Quotient aus Standardabweichung und Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen nationaler oder internationaler Institutionen mit vergleichbaren Materialien
Zeile 12:	Quotient (u_M/s_H): Quotient aus dem Standardfehler des Gesamtmittelwertes und der Zielstandardabweichung, berechnet nach Horwitz
Zeile 13:	Quotient (u_M/s_R): Quotient aus dem Standardfehler des Gesamtmittelwertes und der Vergleichsstandardabweichung gemäß Zeile 9

³ Zur Information aufgeführte Bewertungen über Z-Score werden mit heller (grauer) Schrift aufgeführt.

3.8 Tabellen der verwandten Methoden

Im Abschnitt 5.19 werden die von den Teilnehmern eingesetzten Methoden aufgeführt, um allen einen Überblick über die in der Routine verwandten Methoden zu geben. Die Anzahl der Laboratorien, die die jeweilige Methode verwenden, ist in Spalte 3 aufgeführt. Bei der Auswertung wurden Angaben zu Modifikationen der angewandten Methoden geprüft. Die Modifikationen werden allerdings nur separat aufgeführt, wenn auf Grund der durchgeführten Modifikationen Abweichungen bei den Ergebnissen vermutet werden.

Bitte beachten Sie, dass wir über die Methoden nicht verfügen und somit keine Kopien an einzelne Teilnehmer weitergeben können. Aus Gründen der Anonymität geben wir auch nicht Adressen von Teilnehmern weiter, die die jeweilige Analysenmethode anwenden.

3.9 Bewertung des Gesamtergebnisses dieser Laborvergleichsuntersuchung

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind für die geprüften Parameter jeweils die Zahl der abgegebenen Wertepaare (alle Werte) und die Zahl der Wertepaare angegeben, die nach der Elimination von Ergebnissen verbleiben (gültige Werte, betragsmäßige Abweichungen vom Median weniger als 5 Z-Score-Einheiten). Es folgen die Mittelwerte und die Standardabweichung der Labormittelwerte jeweils nach der Elimination (Labor Stdabw, s_L) sowie die jeweils verwendete Zielstandardabweichung (s_{Ziel}). Auf die doppelte Darstellung der möglichen Zielstandardabweichungen nach Horwitz (s_H) und der experimentellen Zielstandardabweichung (s_{exp}) wurde verzichtet. Die beiden letzten Spalten enthalten die Quotienten der Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung (Quotient s_L/s_{Ziel}) sowie den Quotienten aus dem Standardfehler des Mittelwertes und der Zielstandardabweichung (Quotient u_M/s_{Ziel} ; siehe Abschnitt 3.3). Soweit zu einem Parameter mehrere Ergebniszeilen aufgeführt werden, erfolgt eine Erläuterung in der nachfolgenden Diskussion. Bei Vorliegen erhöhter Ausschlussquoten oder Quotienten aus der Standardabweichung der Laborergebnisse (s_L) und der Zielstandardabweichung (s_{Ziel}) sind die Werte blau bzw. bei Überschreitung von Höchstwerten rot markiert. In letzterem Fall werden die weiteren Daten und im Abschnitt 5 die Z-Score grau dargestellt.

Ausgehend von der jeweiligen Zielstandardabweichung (in der Regel die experimentelle Zielstandardabweichung) teilen abgesehen von grob fehlerhaften Werten in der zur endgültigen Bewertung verwendeten Auswertungsvariante bei 18 der 19 bewerteten Parameter nicht mehr als ein Labor deutlich abweichende Ergebnisse mit. Aufgrund von Z-Score im absoluten Betrag über 5 wurden lediglich bei den Parametern Relative Dichte und Gesamtsäure mehr als zwei Laborergebnisse ausgeschlossen. Die kritische Eliminationsquote von 22 % wurde bei dem Parameter Flüchtige Säure bei Bewertung mit der experimentellen Zielstandardabweichung überschritten.

Bei 13 der 19 Parameter lag der Quotient aus der Laborstandardabweichung und der Zielstandardabweichung bei der für die Bewertung des Gesamterfolges maßgeblichen Berechnungsvariante unter 1,5. Das spricht für die Anwendung geeigneter und beherrschter Methoden zur Bestimmung dieser Parameter. Bei allen Parametern mit Quotienten über 1,5 wurde auf besondere Einflüsse, insbesondere auf Methodenabhängigkeiten der Ergebnisse und einzelne auffällig abweichende Ergebnisse mit Z-Score im Absolutbetrag zwischen 4 und 5 geprüft. **Mäßig erhöhte Quotienten aus Laborstandardabweichung und Zielstandardabweichung und damit ein nicht voll befriedigendes Gesamtergebnis liegen – gegebenenfalls nur bei einer von mehreren Auswertungsvarianten – bei den Parametern **Vorhandener Alkohol, Gesamtsäure, Gesamte und L-Äpfelsäure, Flüchtige Säure und Acetat**, sowie bei der **der Gesamten Schwefligen Säure** vor. Der Höchstwert des Quotienten von 2,0 für die Ermittlung gültiger Z-Score wurde für einzelne Auswertungsvarianten bei den Parametern **Flüchtige Säure** und **Freie Schweflige Säure** sowie bei dem Parameter **Reduktone** überschritten. Soweit sich aus den vorliegenden Daten oder fachlichen Erfahrungen Hinweise auf mögliche Ursachen ergeben, wird auf die Ergebnisse für diese Parameter im nachfolgenden Abschnitt 3.10 näher eingegangen.**

Tabelle 1: Deskriptiv-statistische Ergebnisse für alle Parameter

	Alle Werte ^{*)}	Gültige Werte N	Mittel- Werte	Labor Stdabw. s _L	Zielstdabw s _{Ziel}	Quotient s _L /s _{Ziel}	Quotient u _M /s _{Ziel}
Relative Dichte 20 °C/20 °C	31	27	1,01875	0,000177	0,000132	1,34	0,26
Gesamtalkohol (% vol)	23	22	15,29	0,134	0,135	0,99	0,21
Vorhandener Alkohol (% vol)	31	30	11,90	0,122	0,068	1,79	0,33
Gesamtextrakt (g/L)	29	27	89,18	0,705	0,594	1,19	0,23
Vergärbare Zucker (g/L), nur enz.+HPLC	17 (1)	17	57,03	1,198	1,58	0,76	0,18
Glucose (g/L)	27	27	27,23	0,906	0,775	1,17	0,23
Fructose (g/L)	26	25	29,84	0,537	0,850	0,63	0,13
Gesamtsäure (g/L)	27	23	11,54	0,176	0,107	1,64	0,34
Weinsäure (g/L)	19 (1)	19	2,239	0,143	0,112	1,28	0,29
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	14	13	3,291	0,170	0,0996	1,71	0,47
L-Äpfelsäure (g/L)	18	18	2,336	0,121	0,0768	1,57	0,37
L-Äpfelsäure (g/L), z _{Max} = 4,5	18	17	2,317	0,0901	0,0764	1,18	0,29
Gesamte Milchsäure (g/L)	22	22	3,135	0,186	0,149	1,25	0,27
L-Milchsäure (g/L)	20 (1)	20	2,005	0,111	0,108	1,03	0,23
Flüchtige Säure (g/L), SO ₂ -korr., s _{Ziel exp}	14 (1)	9	1,134	0,0699	0,0286	2,45	0,82
Flüchtige Säure (g/L), SO ₂ -korr., s _{Ziel Horw}	14 (1)	13	1,159	0,104	0,0630	1,65	0,46
Acetat (als Essigsäure) (g/L)	10	9	0,9082	0,0888	0,0495	1,79	0,60
- ohne enzymatisch automatisiert	6	6	0,8507	0,0194	0,0492	0,39	0,16
Citronensäure (mg/L)	18 (4)	18	1178	29,9	23,2	1,29	0,30
Reduktone als SO ₂ (mg/L)	12 (1)	12	8,366	2,58	0,965	2,68	0,77
Freie Schweflige Säure (mg/L), alle Verf.	20 (1)	20	62,63	11,5	5,46	2,10	0,47
- nur Destillationsverfahren	9	9	64,77	12,4	5,96	2,08	0,69
- wie vorstehend bei z _{Max} = < 4,0	9	7	70,69	4,59	6,05	0,76	0,29
- nur jodometrische Verfahren	11 (1)	10	58,35	7,38	5,15	1,43	0,45
Gesamte Schweflige Säure (mg/L)							
- alle Verfahren	25 (1)	22	263,7	10,46	5,36	1,95	0,42
- nur Destillationsverfahren	22	20	264,3	9,50	5,36	1,77	0,40

^{*)} Laborergebnisse, die in fehlerhafter Einheiten angegeben waren, ohne Methodenangabe mitgeteilt wurden oder um mehr als 50 % vom Median abwichen, wurden nicht berücksichtigt. Ihre Anzahl ist in Klammern angegeben.

Das Ergebnis der nachstehenden Diskussionen vorwegnehmend kann für die meisten Parameter geschlossen werden, dass die Untersuchungsergebnisse trotz notwendiger Einschränkungen hinsichtlich der Sorgfalt der Ergebnisermittlung und -mitteilung zumindest eine im Allgemeinen ausreichende Beherrschung und Eignung der eingesetzten Analyseverfahren anzeigen. **Unter Berücksichtigung der Ausführungen im nachfolgenden Abschnitt 3.10 ist die Bewertung der erzielten Laborleistung durch die Z-Score auf der Basis der jeweiligen Zielstandardabweichung in der Regel uneingeschränkt aussagekräftig. Bei den Parametern Gesamte Äpfelsäure, L-Äpfelsäure, Flüchtige Säure, jodometrisch bestimmter Freier Schweflicher Säure und Gesamte Schweflige Säure ist die mäßig eingeschränkte Sicherheit des Bezugswertes zu berücksichtigen. Nur bei dem Parameter Reduktone liegen keine aussagekräftigen Z-Score vor.**

3.10 Näheres zu einzelnen Parametern

3.10.1 Relative Dichte 20 °C/20 °C

Der Parameter „Relative Dichte 20 °C/20 °C“ wird von vielen Laboratorien unter Einsatz der elektronischen Densitometrie (Biegeschwinger) bestimmt. Die Eignung der elektronischen Densitometrie wurde bereits in einigen Laborvergleichsuntersuchungen gezeigt. Daher ist ein Anteil von rund 13 % (4 von 31) ausgeschlossenen Ergebnissen auffällig hoch. Eine nähere Betrachtung der ausgeschlossenen Werte führt jedoch in drei der vier Fälle zu fachlich plausiblen Hypothesen, dass in Wirklichkeit keine fehlerhaften Messungen sondern Fehler bei der Datenbehandlung vorliegen. Sie zeigen damit zugleich typische Fehlermöglichkeiten bei der Ergebnisübermittlung auf wie sie im Abschnitt 2.2 angesprochen wurden. So liegt bei dem mit einem Mittelwert von 1,01690 ausgeschlossenen Laborergebnis nahe, dass irrtümlich das Messergebnis nicht als Relative Dichte sondern als absolute Dichte bezogen auf Wasser von 4 °C mitgeteilt wurde. Die Division durch die Dichte des Wassers bei 20 °C von 0,998203 führt zu einem korrigierten Wert von 1,01879, der nur eine Abweichung von 0,00004 vom Median 1,01875 aufweist, was einem Z-Score von 0,31 entspricht. Bei einem weiteren ausgeschlossenen Laborergebnis beträgt die Differenz der beiden mitgeteilten Werte 0,0003 und überschreitet damit eindeutig die Wiederholbarkeitsgrenze des als Bestimmungsmethode angegebenen densitometrischen Verfahrens. Schon allein aus diesem Grund (siehe Abschnitt 3.6) kann kein gültiger Z-Score erhalten werden. Darüber hinaus legt der aus den mitgeteilten Werten folgende Mittelwert 1,017040 ebenfalls nahe, dass irrtümlich Messergebnisse der absoluten Dichte mitgeteilt wurden. Im dritten Fall liegt bei mitgeteilten Einzelmessergebnissen von 1,01874 und 1,10876 vermutlich ein Zahlendreher vor.

3.10.2 Vorhandener Alkohol und Gesamtsäure

Beide Parameter zeigen abweichend vom Gesamtergebnis der vorjährigen Laborvergleichsuntersuchung einen signifikant erhöhten Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} . Außerdem liegt bei dem Parameter Gesamtsäure mit rund 15 % ein erhöhter Anteil (4 von 27) Laborergebnisse vor, die wegen eines Z-Scorebetrages $> |5|$ bei der wiederholten Berechnung der Kenngrößen des Gesamtergebnisses ausgeschlossen wurden. Beide Parameter zeigen damit ein schlechteres Gesamtergebnis, das auf eine allgemein geringere Qualität der Laborergebnisse deutet. Eine Überprüfung der angewandten Analysemethoden lässt keinen darauf zurückführbaren Störeinfluss erkennen. Es liegt auch kein wesentlicher Einfluss einzelner Ergebnisse mit einem absoluten Betrag des Z-Score über 4 aber unter 5 vor, da bei dem Parameter Vorhandener Alkohol der zusätzliche Ausschluss eines Laborergebnisses mit diesem Merkmal nicht zu einem Wert des Quotienten unter 1,5 führt und bei dem Parameter Gesamtsäure derartige Laborergebnisse nicht auftreten. Es bleibt auch ohne Auswirkung, dass in jeweils einem Laboratorium das Verfahren der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) angewendet wurde. Das angewandte Analyseverfahren ist bekanntermaßen empfindlich gegenüber vom Labor nicht beeinflussbaren Matrixeffekten, die zu einer erhöhten Streuung bzw. systematischen Unterschieden gegenüber den Ergebnissen spezifischer Untersuchungsmethoden führen. Daher werden zur Berücksichtigung dieser Einflüsse in FTIR-Laborvergleichsuntersuchungen spezielle Zielstandardabweichungen eingesetzt, die in der Regel einen höheren Betrag, hier $\pm 0,112$ % vol bzw. 0,145 g/L gegenüber $\pm 0,068$ % vol bzw. $\pm 0,107$ g/L für die spezifischen Untersuchungsverfahren, aufweisen. Die für das FTIR-Verfahren zu "strenge" Zielstandardabweichung führt im vorliegenden Fall zu einem nicht befriedigenden Z-Score für das Laborergebnis des Parameters Vorhandener Alkohol, während tatsächlich kein für das Verfahren untypisches Ergebnis vorliegt, d.h. es wird bei Berücksichtigung der Matrixabhängigkeit ein unauffälliger Z-Score im Betrag von $-1,3$ und damit unter 2,0 erreicht. Bei dem FTIR-Laborergebnis für den Parameter Gesamtsäure bleibt der Z-Score aber auch bei Anwendung der größeren Zielstandardabweichung mit $-4,4$ unbefriedigend. Die stärkere Streuung der FTIR-Ergebnisse macht sich in beiden Fällen für das Gesamtergebnis nicht mit einem erhöhten Quotienten s_L/s_{Ziel} nachteilig bemerkbar, weil im ersten Fall die Abweichung nicht wesentlich größer als bei den Ergebnissen herkömmlicher Methoden ist und im zweiten Fall ein Ausschluss des Laborergebnisses bei der wiederholten Berechnung der statistischen Kennzahlen für die Qualität des Gesamtergebnisses erfolgt. Wie in diesen Fällen wurden auch bei den anderen Parametern mittels FTIR bestimmte Laborergebnisse stets durch Z-Score bewertet und darauf geprüft, ob sie

einen nachteiligen Einfluss auf den Gesamterfolg haben. Die **Z-Score** für Vorhandenen Alkohol und Gesamtsäure sind somit **uneingeschränkt gültig**.

3.10.3 Gesamte Äpfelsäure

Nach Ausschluss eines Laborergebnissen wegen eines Z-Score $> |5|$ ergibt sich für diesen Parameter ein erhöhter Quotient s_L/s_Z von 1,7 und bei insgesamt nur 13 gültigen Laborergebnissen zugleich ein auf knapp 0,5 erhöhter Wert des Quotienten u_M/s_{Ziel} und damit eingeschränkter Zuverlässigkeit des Bezugswertes. Bei etwa gleicher Häufigkeit des Einsatzes von HPLC und enzymatischen Bestimmungsverfahren ist bei der HPLC-Gruppe eine gegenüber den Ergebnissen enzymatischer Bestimmungen größere Streuung und eine Häufung erhöhter Ergebnisse mit einem Z-Score > 2 auffällig. Diese Werte prägen das Gesamtergebnis und führen zu dem erhöhten Wert des Quotienten s_L/s_Z . Zusammenfassend sind die **Z-Score** bei Berücksichtigung der eingeschränkten Zuverlässigkeit des Bezugswertes **noch gültig**.

3.10.4 L-Äpfelsäure

Bei Berücksichtigung aller Laborergebnisse ergibt sich für diesen Parameter ein geringfügig erhöhter Quotient s_L/s_Z von knapp 1,6 bei zugleich auf rund 0,4 erhöhtem Wert des Quotienten u_M/s_{Ziel} und damit eine leicht eingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes. Es liegt ein Laborergebnis vor, bei dem die Differenz des ersten und des zweiten Wertes mit 0,36 bei dem vorliegenden Median von 2,305 g/L die Wiederholgrenze des enzymatischen Bestimmungsverfahrens nach der Methode OIV MA AS313-11 von 0,108 g/L deutlich überschreitet. Der formal berechnete Z-Score des Mittelwertes liegt mit über 4,5 nahe an der Ausschlussgrenze. Der Ausschluss dieses Laborergebnisses führt zu einem unauffälligen Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} von 1,2 und bei einem Wert des Quotienten u_M/s_{Ziel} von 0,29 zu einer Bestätigung des Zuverlässigkeit des Bezugswertes. Die **Z-Score** für diesen Parameter sind somit **uneingeschränkt gültig**.

3.10.5 Flüchtige Säure und Acetat

Die **Flüchtige Säure** ist ein konventioneller, d.h. durch die Bestimmung unter speziell beschriebenen Untersuchungsbedingungen (OIV-Methode des Typs I) definierter Parameter, der neben der Hauptkomponente Essigsäure auch weitere Stoffe umfasst. Die einzuhaltenden Bedingungen werden in der Methode OIV-MA-AS313-02 genau beschrieben.

In der Mappe für die elektronische Ergebnisübermittlung waren zum Parameter Flüchtige Säure Hinweise auf die bei diesem Verfahren besonders zu beachtenden Punkte gegeben und Felder für die Mitteilung der erforderlichen Zusatzinformationen vorgegeben. Wie stets kann die Vielfalt der Informationen sowie deren Qualität der zu diesem Zweck erweiterten Tabelle im Datenbereich (Abschnitt 5.14) entnommen werden. Unterlassene Angaben sind rot markiert; besteht ein Widerspruch zur angegebenen Methode sind die Angaben blau markiert. Obwohl die Zusatzangaben in jedem Falle erforderlich sind, kann im Einzelfalle die Auffassung bestanden haben kann, dass sich die Zusatzangaben aus der Bezeichnung der angegebenen Methode ergeben. Dennoch wird deutlich, dass die Angaben teilweise unvollständig und/oder widersprüchlich waren. So haben z.B. **nur 11 von 19** Teilnehmern, die ein Destillationsverfahren benutzten, eine Angabe zur **Wiederfindung** gemacht. Es war nicht gefordert, diesen Wert speziell für diese Laborvergleichsuntersuchung zu bestimmen. Es besteht jedoch ein hohes Risiko von Fehlergebnissen, wenn dieser Wert nicht bekannt ist und regelmäßig überprüft wird. Die Angaben zur Ablesepräzision wurden ebenfalls nur in **11 Fällen** gemacht. Obwohl sie eindeutig in % des Verbrauchs (selbstverständlich bei der untersuchten Probe) erbeten wurden, wurden sie in **6 Fällen** in einer anderen Einheit eingetragen. Die mangelhafte Qualität der Zusatzangaben legt die Vermutung nahe, dass der diffizilen Bestimmung und der exakten Dokumentation der Ergebnisse nicht die notwendige Aufmerksamkeit zuteilwird. Die angestrebte, sinnvolle Gruppierung der Laborergebnisse war daher wiederum erschwert.

Insgesamt lagen zur Flüchtigen Säure 20 Laborergebnisse vor, von denen eines mittels FTIR erhalten wurde. Bei 4 Laborergebnissen wurde nach der ausgewählten Methodenangabe keine Korrektur für die in das Destillat übergegangene Schweflige Säure durchgeführt. In einem Fall wurde darauf hingewiesen, dass die Korrektur nur im Falle einer Überschreitung des rechtlichen Höchstwertes durchgeführt wird. Dies entspricht zwar den Hinweisen zur Durchführung des

Halbmikroverfahrens nach der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift, erscheint aber in Anbetracht des Gehaltes im Bereich der Höchstwertes analytisch nicht korrekt. Auf der Grundlage der Methodenangabe waren somit nur 15 Laborergebnisse als Grundlage der Auswertung geeignet, da eine Korrektur des Einflusses der Schwefligen Säure Bestandteil der Begriffsdefinition ist. Jedoch wich ein Laborergebnis um deutlich mehr als 50 % vom Median dieser Laborergebnisse ab. Lediglich zur Information enthält Tabelle 1 als erste Zeile zu diesem Parameter deskriptive Daten, die sich für die zur Auswertung geeigneten Daten auf der Basis der experimentellen Zielstandardabweichung errechnen. Die resultierende Ausschlussquote von 40,0 % (6 von 15 einschließlich 1 Abweichung um mehr als 50 %) ist der höchste Wert aller Parameter. Der Quotient s_L/s_Z von 2,45 überschreitet ebenso wie der Wert des Quotienten u_M/s_{Ziel} mit 0,8 den jeweiligen Höchstwert erheblich. Letztlich ist aber dieser Befund für die Bewertung des Gesamterfolges nicht ausschlaggebend.

Unveröffentlichte Ringuntersuchungen der Deutschen Weinanalytiker haben gezeigt, dass die Vergleichsstandardabweichung bei einer OIV-konformen Bestimmung der Flüchtigen Säure konzentrationsabhängig ist und etwa dem nach Horwitz berechneten Betrag entspricht. Bei dem im OIV-Ringversuch gegebenen mittleren Konzentrationsniveaus von 0,44 g/L ist die aus der OIV-Methode abgeleitete Vergleichsstandardabweichung von $\pm 0,0286$ g/L praktisch identisch mit dem zu dieser Konzentration nach Horwitz von $\pm 0,0282$ g/L berechneten Wert. Daher ist es sachgerecht, bei höheren Konzentrationen die nach Horwitz berechnete Standardabweichung als Zielstandardabweichung zu verwenden. Bei Anwendung der nach Horwitz berechneten Zielstandardabweichung bleiben insgesamt zwei Laborergebnisse unberücksichtigt. Der Quotient s_L/s_{Ziel} sinkt auf den mäßig erhöhten Wert 1,65. Der Quotient u_M/s_{Ziel} weist mit 0,46 einen Betrag auf, der erhöht ist und eine eingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes anzeigt. Zusammenfassend folgt somit, dass die **Z-Score** für den Parameter Flüchtige Säure **nur eingeschränkt gültig** sind.

Von den insgesamt nur 10 Laborergebnissen beim Parameter **Acetat** wird eines wegen eines Z-Score > 5 ausgeschlossen. Die verbleibenden 9 Laborergebnisse können nur dann zu einer uneingeschränkten Zuverlässigkeit des Bezugswertes führen, wenn die für diesen Parameter nach Horwitz zu berechnende Zielstandardabweichung unterschritten wird. Es ergibt sich jedoch ein Quotient s_L/s_{Ziel} von rund 1,8 und ein Quotient u_M/s_{Ziel} von 0,60. Trotz des noch akzeptablen Quotient s_L/s_{Ziel} ist keine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes gegeben. Mithin könnten keine gültigen Z-Score erhalten werden. Die graphische Darstellung der Abweichungen vom Median aller Laborergebnisse unter Differenzierung nach den eingesetzten Untersuchungsmethoden im Abschnitt 5.15 zeigt einen deutlichen Einfluss der Untersuchungsmethoden. Insbesondere die Ergebnisse der manuellen und der automatisierten enzymatischen Bestimmungen, bei denen unterschiedliche Reaktionsabläufe und Auswertungsmethoden eingesetzt werden, unterscheiden sich systematisch, was durch eine Varianzanalyse der Labormittelwerte gesichert nachgewiesen werden kann. Dahingegen weisen die nach Ausschluss der automatisiert enzymatisch erhaltenen Laborergebnisse verbleibenden Daten – nach fachlicher Erfahrung eher zufällig – eine überraschend geringe Streuung auf. Für diese resultiert ein Quotient s_L/s_{Ziel} von rund 0,39 und ein Quotient u_M/s_{Ziel} von 0,16, sodass die Zielstandardabweichung nach Horwitz eher zu großzügig gewählt erscheint. Da auch weitere mittels ^1H -Kernresonanzspektroskopie außerhalb dieser Laborvergleichsuntersuchung erhaltene Ergebnisse auf dem Niveau der verbliebenen sechs Laborergebnisse liegen, erscheint die Bewertung der Laborergebnisse auf dieser Basis sachgerecht und führt **zu gültigen Z-Score**. Bekannte Ursachen für Überbefunde, sind bei der automatisiert enzymatischen Bestimmung die Verwendung zu alter Kalibrierstandards und eine unzureichende Berücksichtigung der Nichtlinearität der Kalibrierfunktion. Können diese Fehlerquellen ausgeschlossen werden, ist bei der abschließenden Bewertung der Z-Score für die automatisiert enzymatisch erhaltenen Laborergebnisse zu berücksichtigen, dass ein grundsätzlicher Methodeneffekt, z.B. infolge eines Einflusses der Art und Konzentration weiterer Säuren vorliegt.

3.10.6 Reduktone und Schweflige Säure

Nach Feststellungen im Rahmen der Voruntersuchungen des Prüfgutes hat dieses während der Herstellung einen Zusatz von Ascorbinsäure erhalten. Daher erschien die Bestimmung der **Reduktone** sinnvoll und wurde angeregt. Dies gilt insbesondere im Fall der jodometrischen Bestimmung der Schwefligen Säure. In 13 Fällen wurde ein Ergebnis mitgeteilt, wobei in 11 Fällen zugleich ein jodometrisches Bestimmungsverfahren für Freie Schweflige Säure angegeben wurde. Allerdings wurde in einem Fall der fachlich fehlerhafte Wert Null mitgeteilt, der in der Datentabelle der Laborergebnisse als ≤ 0 kodiert wurde, weil davon auszugehen ist, dass der Wert allenfalls unter der laboreigenen Bestimmungsgrenze lag. Dies Ergebnis hätte korrekt als " $>$ Nachweisgrenze (Wert)" oder " $<$ Bestimmungsgrenze (Wert)" mitgeteilt werden müssen. Es weicht zugleich auch um mehr als 50 % vom Median 8,29 mg/L der anderen Werte ab und bleibt auch aus diesem Grund bei den Berechnungen unberücksichtigt. Ohne weitere Ausschlüsse ergab sich ein Quotient s_L/s_{Ziel} von 2,68 und in der Folge – auch wegen der geringen Ergebnisanzahl – ein Quotient u_M/s_{Ziel} von 0,77. Bei geringen Reduktionwerten – wie hier vorliegend – wird, in Laborvergleichsuntersuchungen regelmäßig beobachtet, dass keine Standardabweichung der Laborergebnisse erreicht wird, wie sie nach der Regel von Horwitz für ein geeignetes und beherrschtes Analysenverfahren zu erwarten ist. Beide Quotienten überschreiten den jeweiligen Höchstwert. Es können daher für diesen Parameter **keine gültigen Z-Score** ermittelt werden.

Für den Parameter **Freie Schweflige Säure** ergibt die gemeinsame Auswertung aller nach Ausschluss eines Ausreißers verbleibenden 20 Laborergebnisse einen deutlich erhöhten Quotienten s_L/s_{Ziel} von rund 2,1 sowie einen Wert des Quotienten u_M/s_{Ziel} von 0,47. Der Höchstwert 2,0 für den Quotienten s_L/s_{Ziel} ist überschritten und die Zuverlässigkeit des Bezugswertes ist merklich eingeschränkt, da der Höchstwert von 0,5 fast erreicht wird. Eine Gültigkeit der Z-Score wäre nicht gegeben. Die Graphiken im Abschnitt 5.17 beruhen unter nach Methoden differenzierender Darstellung auf dieser gemeinsamen Auswertung aller Laborergebnisse. Als Untersuchungsmethoden wurden Destillationsverfahren (9 Laborergebnisse) und jodometrische Verfahren (12 Laborergebnisse einschließlich eines Ausreißers) angegeben. Zu einem dieser Laborergebnisse fehlten eine Angabe zum Reduktionabzug und ein Reduktionwert.

Eine getrennte Auswertung nach den beiden angegebenen Bestimmungsprinzipien zeigt für die Ergebnisse der Destillationsverfahren mit einem Medianwert von 70,65 mg/L und einem Mittelwert von 64,77 mg/l eine auffällig große Differenz dieser beiden Werte, was auf eine ungewöhnliche Datenstruktur hinweist. Bei einer Standardabweichung der Laborergebnisse von $\pm 12,41$ mg/l ergibt sich ein Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} von 2,1 und des Quotienten u_M/s_{Ziel} von 0,69 und damit ebenfalls ein unbefriedigendes Gesamtergebnis. Die Graphiken im Abschnitt 5.17 lassen aber erkennen, dass zwei Ergebnisse von Destillationsverfahren vorliegen, die deutlich von den anderen Destillationsergebnissen abweichen. Sie weisen, bezogen auf den Median aller Destillationsergebnisse, einen Z-Score unter $-4,0$ auf. Sie werden auch in einem Grubbs-Test der Ergebnisse aus Destillationsverfahren als Ausreißer gekennzeichnet. Nach Ausschluss dieser Laborergebnisse verbessert sich Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} erheblich auf 0,76 und der des Quotienten u_M/s_{Ziel} auf 0,29. Damit ergibt sich ein befriedigendes Gesamtergebnis. Somit werden auf dieser Basis für die Ergebnisse aus **Destillationsverfahren gültige Z-Score** erhalten. Einschränkend ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Differenz des Median der Destillationsergebnisse zum Median der jodometrischen Ergebnisse nach Abzug der Reduktone größer ist als der Median der erfahrungsgemäß eher überbestimmten Reduktionwerte. Die der letzten Auswertungsvariante zugrunde liegenden Destillationsergebnisse können daher auch überbestimmt sein.

Die 11 nach Ausschluss des Ausreißers in die Auswertung eingehenden Laborergebnisse mit jodometrischen Verfahren ergeben nach Ausschluss eines weiteren Laborergebnisses wegen eines Z-Score > 5 einen unauffälligen Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} von 1,43 und wegen der geringen Anzahl des Quotienten u_M/s_{Ziel} von 0,45. Die Zuverlässigkeit des Bezugswertes ist somit eingeschränkt. Die verbliebenen 10 Laborergebnisse sind nach den weiteren Angaben korrekt unter Abzug des Reduktionwertes ermittelt und weisen keine auffälligen Merkmale auf, während zu dem bei der wiederholten Berechnung ausgeschlossenen Laborergebnis weder eine Mitteilung zum Reduktionabzug noch ein Reduktionwert vorliegt. Es handelt sich also vermutlich um ein Ergebnis, bei dem in Übereinstimmung mit der Richtung der Abweichung

vom Median der anderen Ergebnisse ein Abzug der Reduktone unterblieb. Letztlich resultieren mithin **gültige Z-Score** für die Ergebnisse der **jodometrischen Bestimmungen**, bei denen vor einer Bewertung zu Lasten des Labors die eingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes zu beachten ist sowie dass die Zielstandardabweichung nach Horwitz auf der Grundlage des Median der Laborergebnisse nach Abzug der Reduktone strenger berechnet wurde als bei Berücksichtigung der Tatsache, dass bei einer Differenz die Streuung in der Regel nicht geringer ausfallen kann als sie für den Ausgangswert zu erwarten ist.

Die Bewertung der Laborergebnisse für **Gesamte Schweflige Säure** war einfacher, weil von insgesamt 26 Laborergebnissen lediglich vier nicht mit Destillationsverfahren bestimmt wurden. Zu den drei nach den angegebenen Methoden jodometrisch erhaltenen Laborergebnissen wurde jeweils ein Abzug des Reduktonwertes mitgeteilt. Im Widerspruch zum angegebenen Destillationsverfahren wurde in zwei Fällen auch zu diesen Laborergebnissen ein Reduktonabzug mitgeteilt. Da die Ergebnisse aus Destillationsverfahren, insbesondere des überwiegend angewendeten Verfahrens OIV-MA-AS323-04A als Referenzdaten gelten und dessen Vergleichsstandardabweichung die Erwartung an die Vergleichbarkeit von Laborergebnissen prägt, wurden die vorliegenden Laborergebnisse auf der Basis der Ergebnisse aus Destillationsverfahren und mit der Vergleichsstandardabweichung des OIV-Verfahrens als Zielstandardabweichung bewertet, die aufgrund der methodenprüfenden Ringversuche als konzentrationsunabhängig ausgewiesen ist. Es sollte jedoch beachtet werden, dass bei dem mit rund 264 mg/L erhöhten Gehalt an Gesamter Schwefliger Säure nach der Erfahrung in der Praxis eine größere Streuung der Laborergebnisse zu beobachten ist. Der erhaltene Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} ist mit rund 1,8 ebenso erhöht wie der Wert des Quotienten u_M/s_{Ziel} von 0,4 und belegt damit eine mäßig eingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes. Die erhaltenen **Z-Score sind daher nicht völlig uneingeschränkt gültig**. Geringfügige Abweichungen sollten daher den Laboratorien nicht angelastet werden.

4 Erläuterungen zu den Graphiken

Alle abgedruckten Graphiken sind gleich aufgebaut. Zu jedem Parameter wurden zwei Graphiken erstellt, die in der Regel alle Laborergebnisse darstellen. Wurde nur eine methodenbestimmte Auswahl der Laborergebnisse für die Bewertung zugrunde gelegt, so sind die Abweichungen nach Untersuchungsverfahren farblich differenziert dargestellt, wobei zur Verbesserung der Übersicht nur zwischen Gruppen von Untersuchungsverfahren differenziert wird.

Bei der ersten Graphik werden die Abweichungen der Laborwerte vom Median in aufsteigender Reihenfolge geordnet. Der „0-Wert“ entspricht exakt dem Median. Bei gleichen Abweichungen wird das Ergebnis des Labors mit der niederen Auswertenummer zuerst ausgegeben. Laboratorien, die keine Werte geliefert haben fehlen. Diese Graphik gibt einen Überblick zur Verteilung der Analysendaten. Hierzu wurde die Skalierung der Ordinate so gewählt, dass die Graphik übersichtlich bleibt. Dies bedeutet, dass starke Abweichungen nicht immer vollständig dargestellt sind.

Bei der zweiten Graphik werden grundsätzlich bei Parametern, bei denen experimentell ermittelte Vergleichsstandardabweichungen gegeben sind, die darüber berechneten Z-Score der Laboratorien dargestellt. Nur wenn keine experimentell ermittelten Vergleichsstandardabweichungen zur Verfügung standen oder anwendbar waren, werden die aus der Zielstandardabweichung nach Horwitz berechneten Z-Score der Laboratorien gezeigt. Der Wert „-1“ bedeutet, dass das Labor ein Ergebnis gemeldet hat, welches um die experimentell ermittelte Vergleichsstandardabweichung oder die Zielstandardabweichung nach Horwitz niedriger ist als der Median. Die Skalierung der Ordinate wurde so gewählt, dass nur Z-Score im Bereich von -5 bis +5 vollständig dargestellt werden.

5 Ergebnisse

5.1 Relative Dichte 20 °C/20 °C

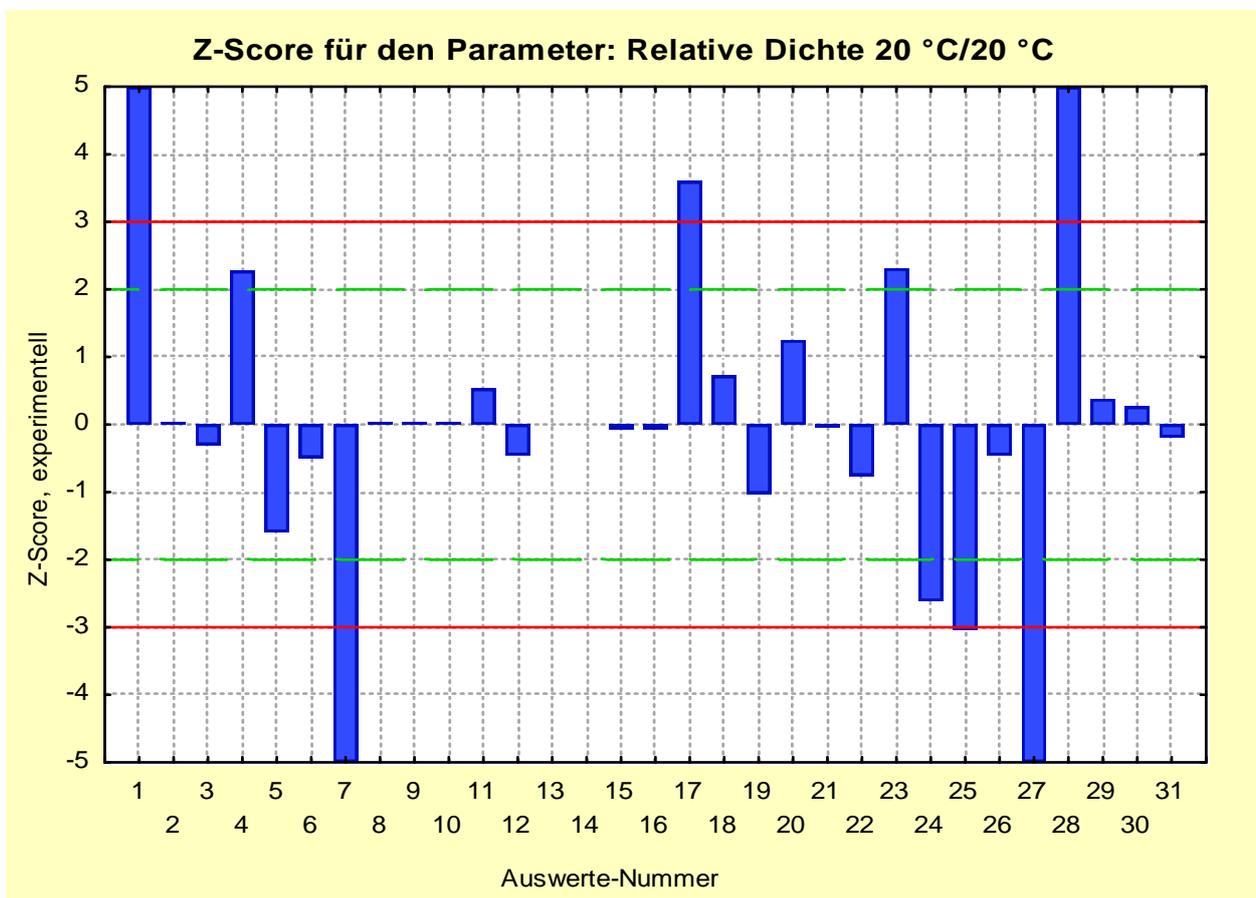
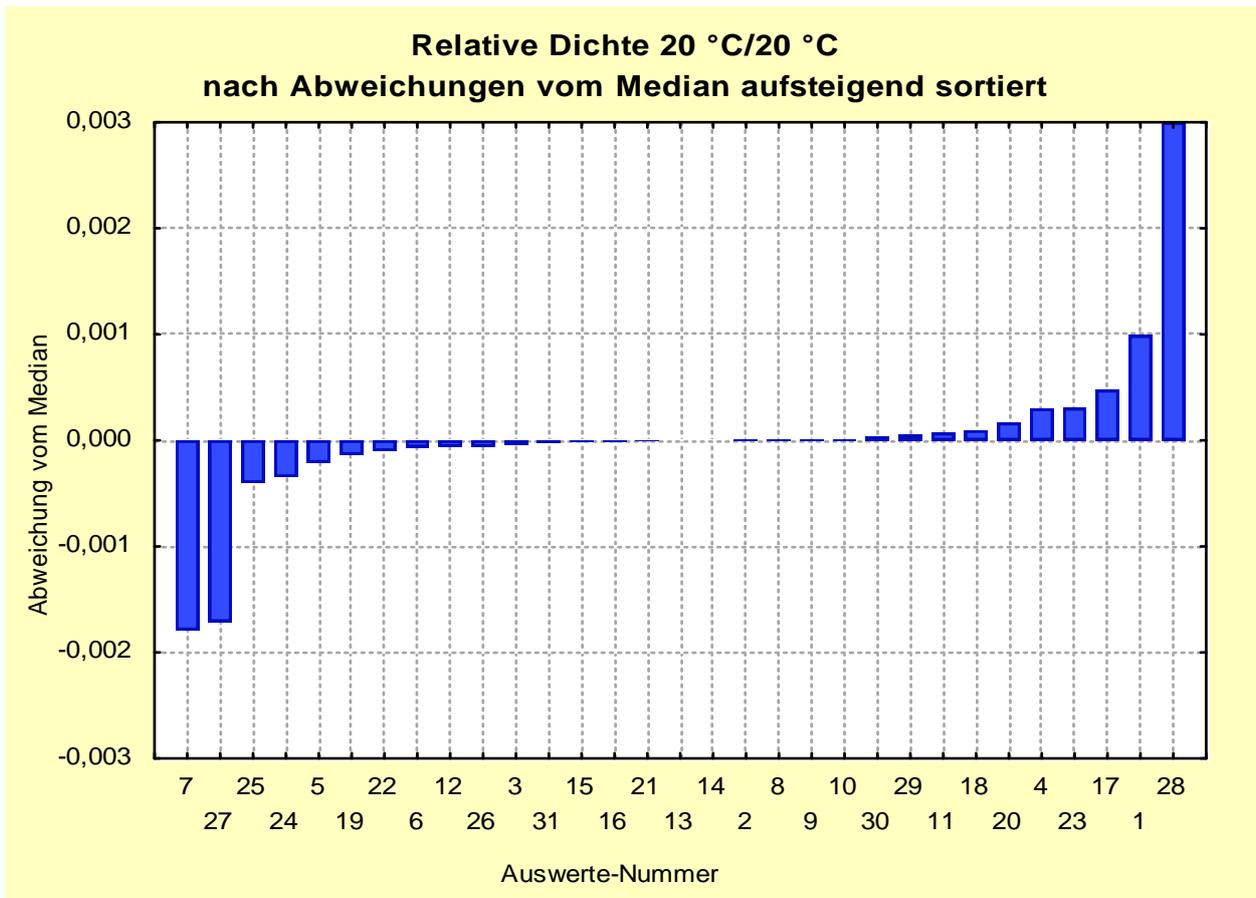
Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
1	1,01974	1,01974	1,019740	0,000990	7,50	9	(**)
2	1,01875	1,01876	1,018755	0,000005	0,04	1	
3	1,01871	1,01871	1,018710	-0,000040	-0,30	7	
4	1,01900	1,01910	1,019050	0,000300	2,27	3	
5	1,01853	1,01855	1,018540	-0,000210	-1,59	2	
6	1,01866	1,01871	1,018685	-0,000065	-0,49	3	
7	1,01695	1,01697	1,016960	-0,001790	-13,56	3	(**)
8	1,01877	1,01874	1,018755	0,000005	0,04	8	
9	1,01876	1,01875	1,018755	0,000005	0,04	3	
10	1,01875	1,01876	1,018755	0,000005	0,04	8	
11	1,01887	1,01877	1,018820	0,000070	0,53	6	
12	1,01869	1,01869	1,018690	-0,000060	-0,45	3	
13	1,01870	1,01880	1,018750	0,000000	0,00	3	
14	1,01875	1,01875	1,018750	0,000000	0,00	3	
15	1,01874	1,01874	1,018740	-0,000010	-0,08	3	
16	1,01874	1,01874	1,018740	-0,000010	-0,08	3	
17	1,01925	1,01920	1,019225	0,000475	3,60	4	
18	1,01879	1,01890	1,018845	0,000095	0,72	3	
19	1,01864	1,01859	1,018615	-0,000135	-1,02	2	
20	1,01889	1,01894	1,018915	0,000165	1,25	3	
21	1,01874	1,01875	1,018745	-0,000005	-0,04	3	
22	1,01850	1,01880	1,018650	-0,000100	-0,76	3	
23	1,01902	1,01909	1,019055	0,000305	2,31	2	
24	1,01881	1,01800	1,018405	-0,000345	-2,61	5	
25	1,01835	1,01835	1,018350	-0,000400	-3,03	1	
26	1,01869	1,01869	1,018690	-0,000060	-0,45	1	
27	1,01689	1,01719	1,017040	-0,001710	-12,95	3	(**)
28	1,01874	1,10876	1,063750	0,045000	340,91	3	(**)
29	1,01877	1,01883	1,018800	0,000050	0,38	3	
30	1,01884	1,01873	1,018785	0,000035	0,27	3	
31	1,01870	1,01875	1,018725	-0,000025	-0,19	3	

blaue Methodenkodierungen: die Angaben zur Methode wurden vom Auswerter vorhandenen Auswahlvorschlägen zugeordnet

rote Ziffern: fehlerhafte Ergebnisangaben (nähere Erläuterungen siehe Abschnitt 3.10.1)

(**) Zweitberechnungen ohne diese Daten

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	31	27
Minimalwert:	1,01696	1,01835
Mittelwert:	1,020122	1,018752
Median:	1,018750	1,018750
Maximalwert:	1,06375	1,01923
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	0,008113	0,000177
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,001457	0,000034
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):		
Zielstandardabweichung, experimentell, (s_R)	0,000132	0,000132
(OIV-MA-AS2-01A, Ziffer 4.3.4)		
Horrat-Wert (s_L/s_H):		
Quotient (s_L/s_R):	61,46	1,34
Quotient (u_M/s_H):		
Quotient (u_M/s_R):	11,04	0,26

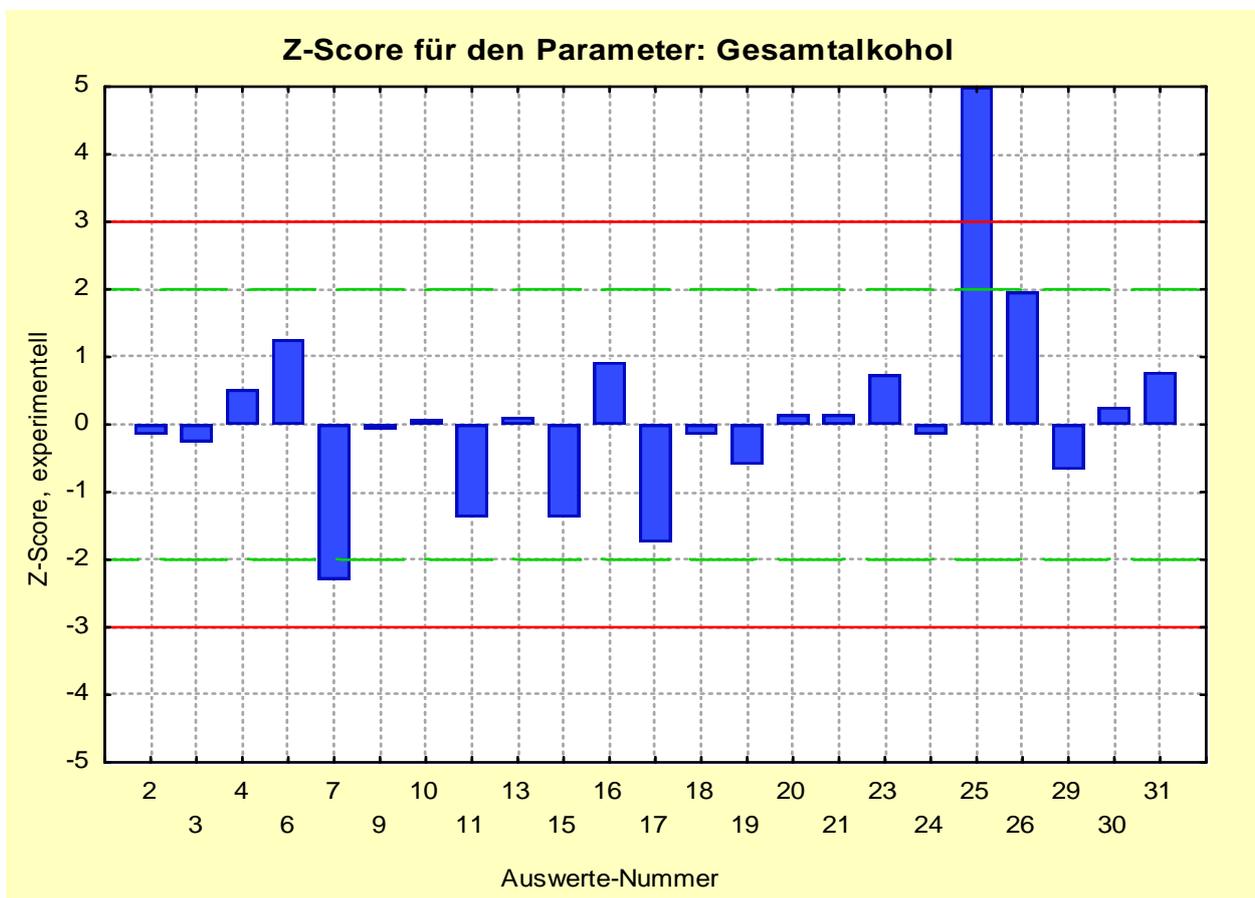
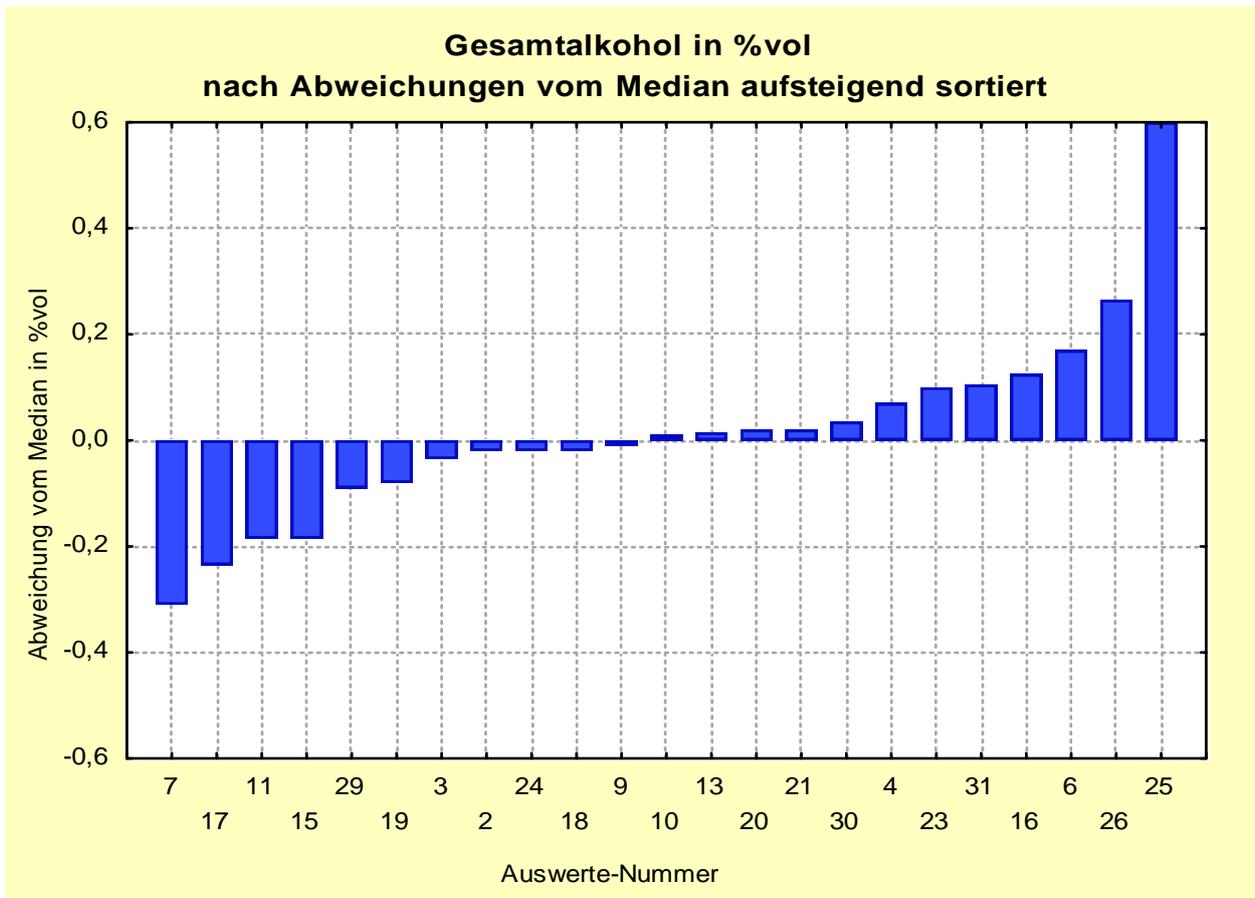


5.2 Gesamtkohol [%vol]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
2	15,28	15,28	15,280	-0,020	-0,05	-0,15	2	
3	15,25	15,28	15,265	-0,035	-0,09	-0,26	3	
4	15,27	15,47	15,370	0,070	0,17	0,52	3	
6	15,50	15,44	15,470	0,170	0,42	1,26	1	
7	14,97	15,01	14,990	-0,310	-0,76	-2,30	3	
9	15,25	15,33	15,290	-0,010	-0,02	-0,07	1	
10	15,33	15,29	15,310	0,010	0,02	0,07	3	
11	15,17	15,06	15,115	-0,185	-0,46	-1,37	3	
13	15,33	15,30	15,315	0,015	0,04	0,11	3	
15	15,10	15,13	15,115	-0,185	-0,46	-1,37	3	
16	15,40	15,45	15,425	0,125	0,31	0,93	1	
17	15,04	15,09	15,065	-0,235	-0,58	-1,74	3	
18	15,26	15,30	15,280	-0,020	-0,05	-0,15	1	
19	15,22	15,22	15,220	-0,080	-0,20	-0,59	2	
20	15,31	15,33	15,320	0,020	0,05	0,15	3	
21	15,32	15,32	15,320	0,020	0,05	0,15	1	
23	15,40	15,40	15,400	0,100	0,25	0,74	3	
24	15,28	15,28	15,280	-0,020	-0,05	-0,15	3	
25	16,70	16,70	16,700	1,400	3,45	10,37	1	(**)
26	15,52	15,61	15,565	0,265	0,65	1,96	1	
29	15,18	15,24	15,210	-0,090	-0,22	-0,67	1	
30	15,29	15,38	15,335	0,035	0,09	0,26	3	
31	15,40	15,41	15,405	0,105	0,26	0,78	1	

(**) Zweitberechnungen ohne diese Daten

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	23	22
Minimalwert:	14,99	14,99
Mittelwert:	15,350	15,288
Median:	15,310	15,300
Maximalwert:	16,70	15,57
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	0,322	0,134
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,067	0,029
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	0,406	0,406
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) (Ringversuch BGA, 1992)	0,135	0,135
Horrat-Wert (s_L/s_H):	0,79	0,33
Quotient (s_L/s_R):	2,39	0,99
Quotient (u_M/s_H)	0,17	0,07
Quotient (u_M/s_R)	0,50	0,21

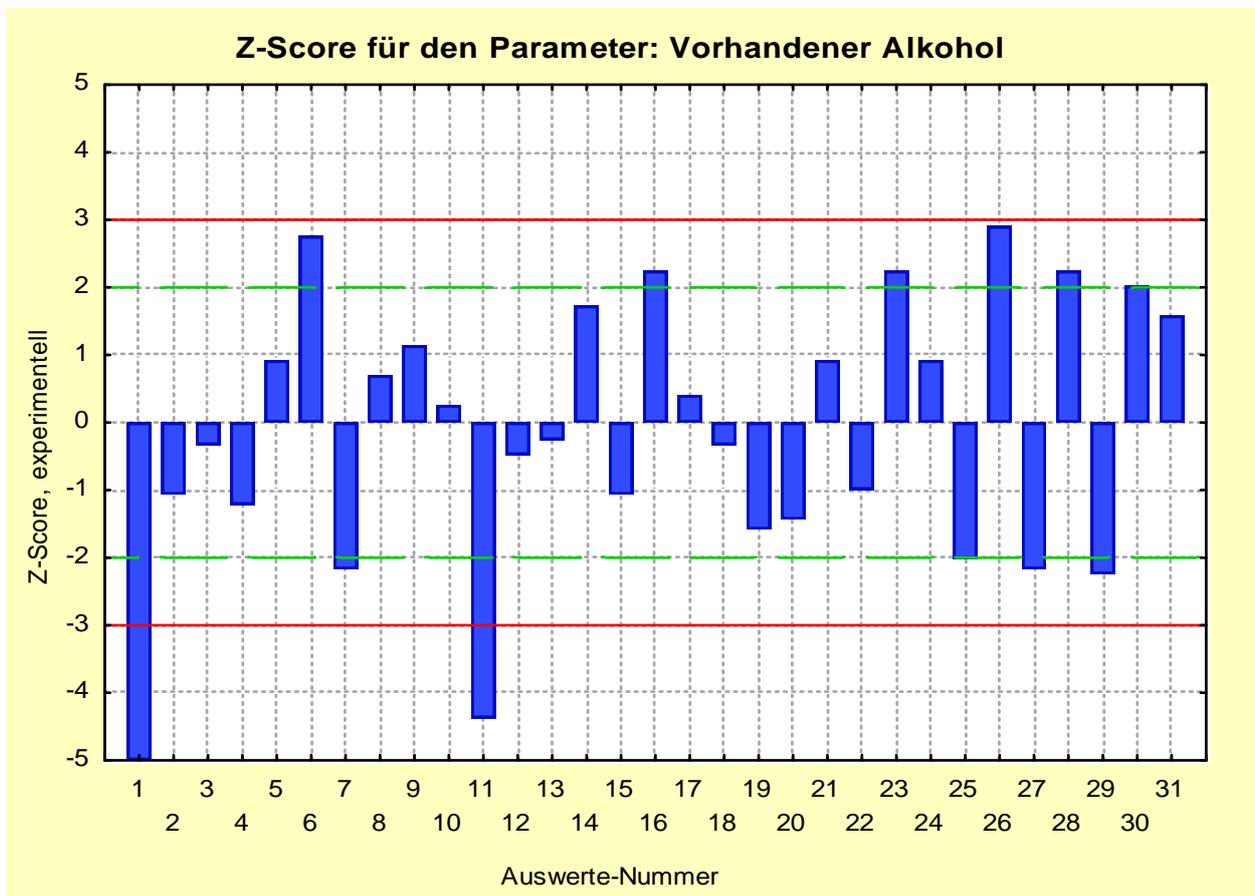
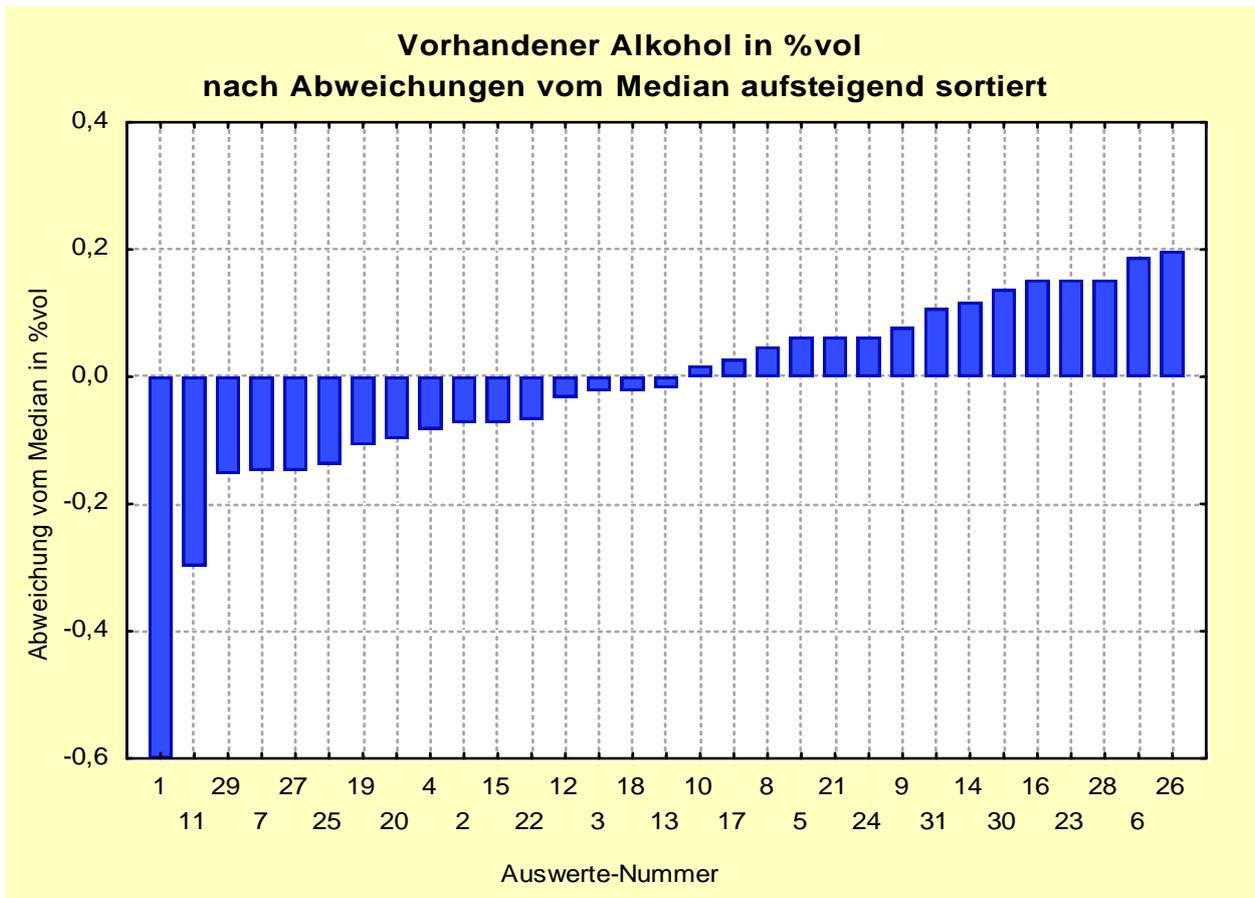


5.3 Vorhandener Alkohol [%vol]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
1	9,43	9,36	9,395	-2,502	-7,63	-36,80	13	(**)
2	11,82	11,83	11,825	-0,072	-0,22	-1,07	2	
3	11,87	11,88	11,875	-0,022	-0,07	-0,33	12	
4	11,81	11,82	11,815	-0,082	-0,25	-1,21	12	
5	11,99	11,93	11,960	0,063	0,19	0,92	2	
6	12,11	12,06	12,085	0,188	0,57	2,76	4	
7	11,73	11,77	11,750	-0,147	-0,45	-2,17	11	
8	11,94	11,95	11,945	0,048	0,14	0,70	1	
9	11,98	11,97	11,975	0,078	0,24	1,14	4	
10	11,96	11,87	11,915	0,018	0,05	0,26	9	
11	11,64	11,56	11,600	-0,297	-0,91	-4,37	9	
12	11,85	11,88	11,865	-0,032	-0,10	-0,48	3	
13	11,89	11,87	11,880	-0,018	-0,05	-0,26	10	
14	12,02	12,01	12,015	0,118	0,36	1,73	4	
15	11,84	11,81	11,825	-0,072	-0,22	-1,07	4	
16	12,04	12,06	12,050	0,153	0,47	2,24	12	
17	11,92	11,93	11,925	0,028	0,08	0,40	5	
18	11,86	11,89	11,875	-0,022	-0,07	-0,33	4	
19	11,79	11,79	11,790	-0,107	-0,33	-1,58	2	
20	11,78	11,82	11,800	-0,097	-0,30	-1,43	7	
21	11,96	11,96	11,960	0,063	0,19	0,92	12	
22	11,83	11,83	11,830	-0,067	-0,21	-0,99	3	
23	12,05	12,05	12,050	0,153	0,47	2,24	2	
24	11,96	11,96	11,960	0,063	0,19	0,92	6	
25	11,76	11,76	11,760	-0,137	-0,42	-2,02	1	
26	12,05	12,14	12,095	0,198	0,60	2,90	2	
27	11,71	11,79	11,750	-0,147	-0,45	-2,17	3	
28	12,04	12,06	12,050	0,153	0,47	2,24	12	
29	11,72	11,77	11,745	-0,152	-0,47	-2,24	8	
30	12,04	12,03	12,035	0,138	0,42	2,02	4	
31	12,00	12,01	12,005	0,107	0,33	1,58	4	

blaue Methodenkodierungen: die Angaben zur Methode wurden vom Auswerter vorhandenen Auswahlvorschlägen zugeordnet
 (***) Zweitberechnungen ohne diese Daten

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	31	30
Minimalwert:	9,39	11,60
Mittelwert:	11,820	11,900
Median:	11,880	11,897
Maximalwert:	12,10	12,10
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	0,466	0,122
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,084	0,022
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	0,327	0,328
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R), (OIV-MA-AS312-01A, Ziffer 4.3.3)	0,068	0,068
Horvat-Wert (s_L/s_H):	1,42	0,37
Quotient (s_L/s_R):	6,85	1,79
Quotient (u_M/s_H):	0,26	0,07
Quotient (u_M/s_R):	1,23	0,33

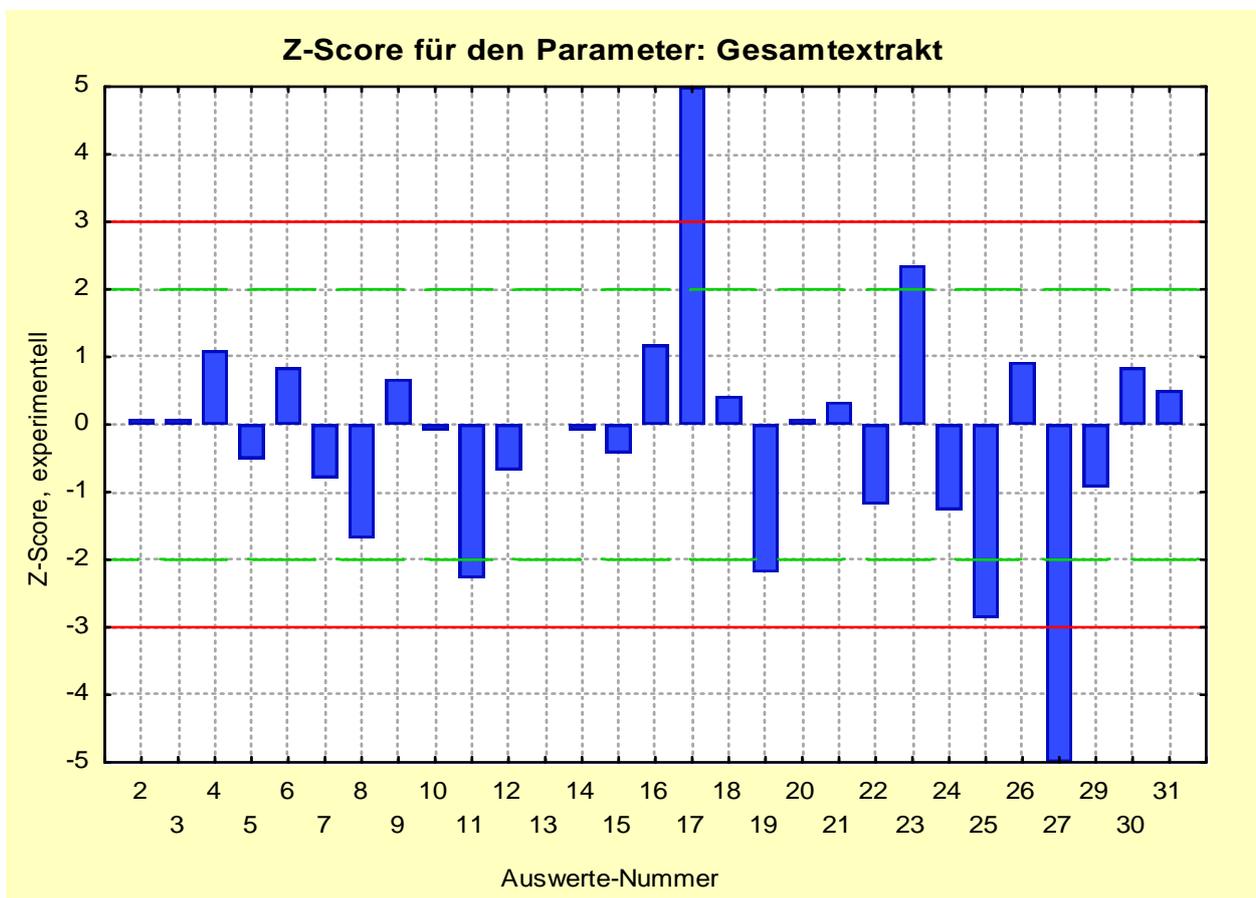
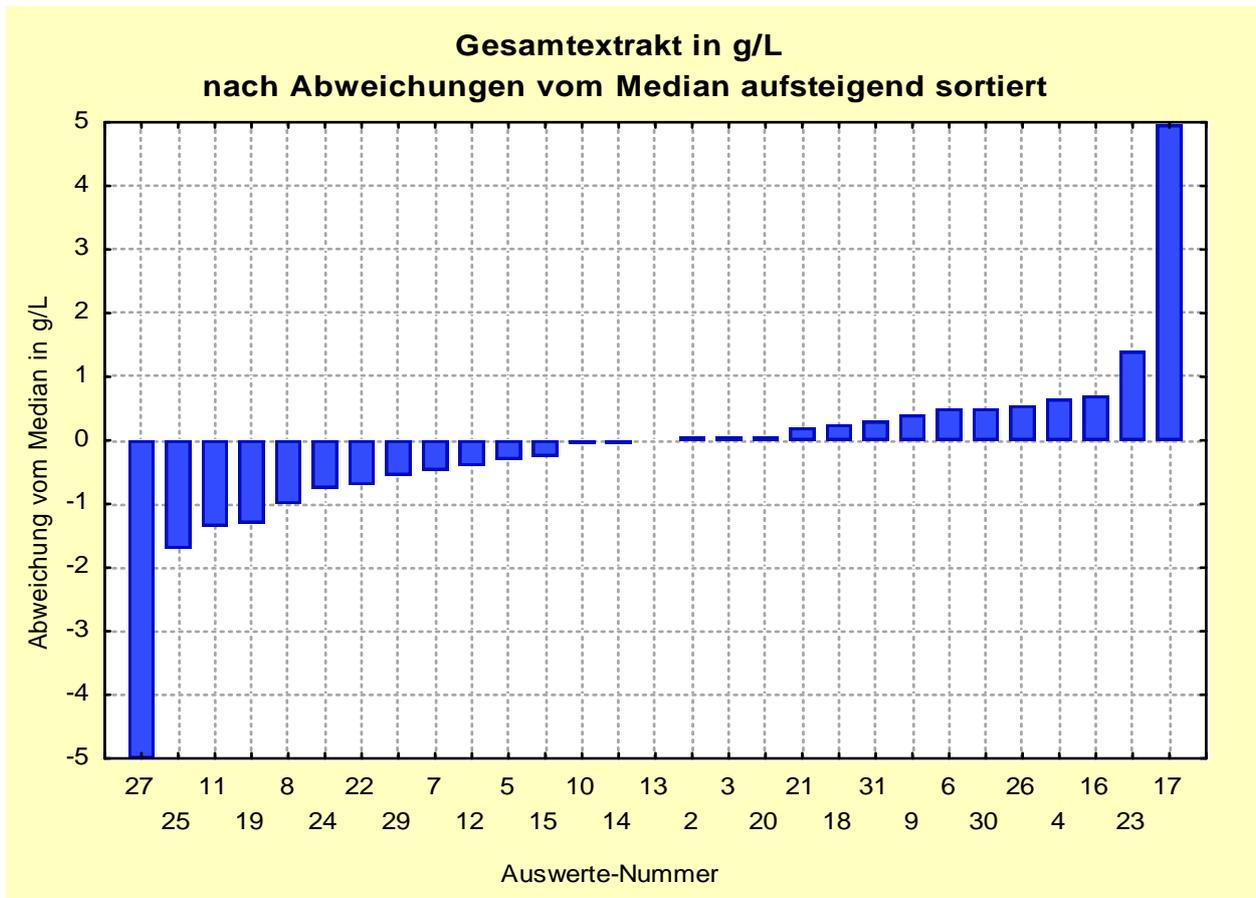


5.4 Gesamtextrakt [g/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
2	89,3	89,4	89,35	0,05	0,02	0,08	1	
3	89,3	89,4	89,35	0,05	0,02	0,08	7	
4	89,7	90,2	89,95	0,65	0,25	1,09	9	
5	89,0	89,0	89,00	-0,30	-0,12	-0,51	7	
6	89,8	89,8	89,80	0,50	0,19	0,84	2	
7	88,8	88,8	88,83	-0,47	-0,18	-0,79	10	
8	88,3	88,3	88,30	-1,00	-0,39	-1,68	3	
9	89,7	89,7	89,70	0,40	0,16	0,67	2	
10	89,4	89,1	89,25	-0,05	-0,02	-0,08	7	
11	87,3	88,6	87,95	-1,35	-0,53	-2,27	6	
12	88,9	88,9	88,90	-0,40	-0,16	-0,67	6	
13	89,2	89,4	89,30	0,00	0,00	0,00	7	
14	89,4	89,1	89,25	-0,05	-0,02	-0,08	1	
15	89,1	89,0	89,05	-0,25	-0,10	-0,42	2	
16	90,0	90,0	90,00	0,70	0,27	1,18	7	
17	94,8	93,8	94,26	4,96	1,93	8,35	4	(**)
18	89,4	89,7	89,55	0,25	0,10	0,42	2	
19	88,1	87,9	88,00	-1,30	-0,51	-2,19	3	
20	89,3	89,4	89,35	0,05	0,02	0,08	7	
21	89,5	89,5	89,50	0,20	0,08	0,34	8	
22	88,6	88,6	88,60	-0,70	-0,27	-1,18	1	
23	90,4	91,0	90,70	1,40	0,54	2,36	6	
24	89,6	87,5	88,55	-0,75	-0,29	-1,26	5	
25	87,6	87,6	87,60	-1,70	-0,66	-2,86	1	
26	89,7	90,0	89,85	0,55	0,21	0,93	5	
27	79,4	78,9	79,15	-10,15	-3,95	-17,09	1	(**)
29	88,7	88,8	88,75	-0,55	-0,21	-0,93	7	
30	89,9	89,7	89,80	0,50	0,19	0,84	7	
31	89,6	89,6	89,60	0,30	0,12	0,51	7	

blaue Methodenkodierungen: die Angaben zur Methode wurden vom Auswerter vorhandenen Auswahlvorschlägen zugeordnet
 (**) Zweitberechnungen ohne diese Daten

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	29	27
Minimalwert:	79,2	87,6
Mittelwert:	89,01	89,18
Median:	89,30	89,30
Maximalwert:	94,3	90,7
Standardabweichung der Labormittelwerte(s_L):	2,22	0,71
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,41	0,14
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	2,57	2,57
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) (Ringversuch BGA, 1992)	0,59	0,59
Horrat-Wert (s_L/s_H):	0,87	0,27
Quotient (s_L/s_R):	3,74	1,19
Quotient (u_M/s_H)	0,16	0,05
Quotient (u_M/s_R)	0,70	0,23



5.5 Vergärbare Zucker [g/L]

Berechnung der Z-Score auf der Basis der HPLC und enzymatischen Ergebnisse (Methodenkodierung 2 bis 4 und 9)

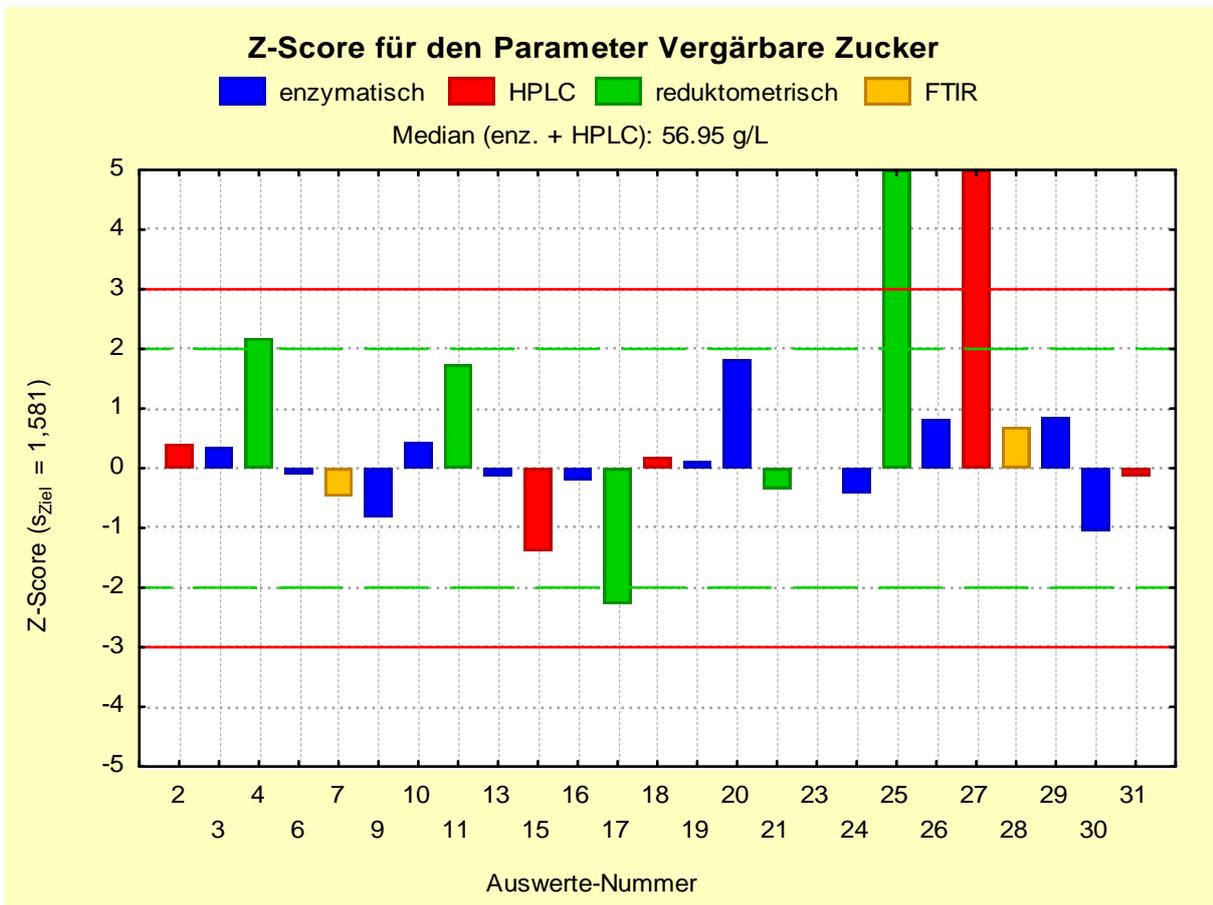
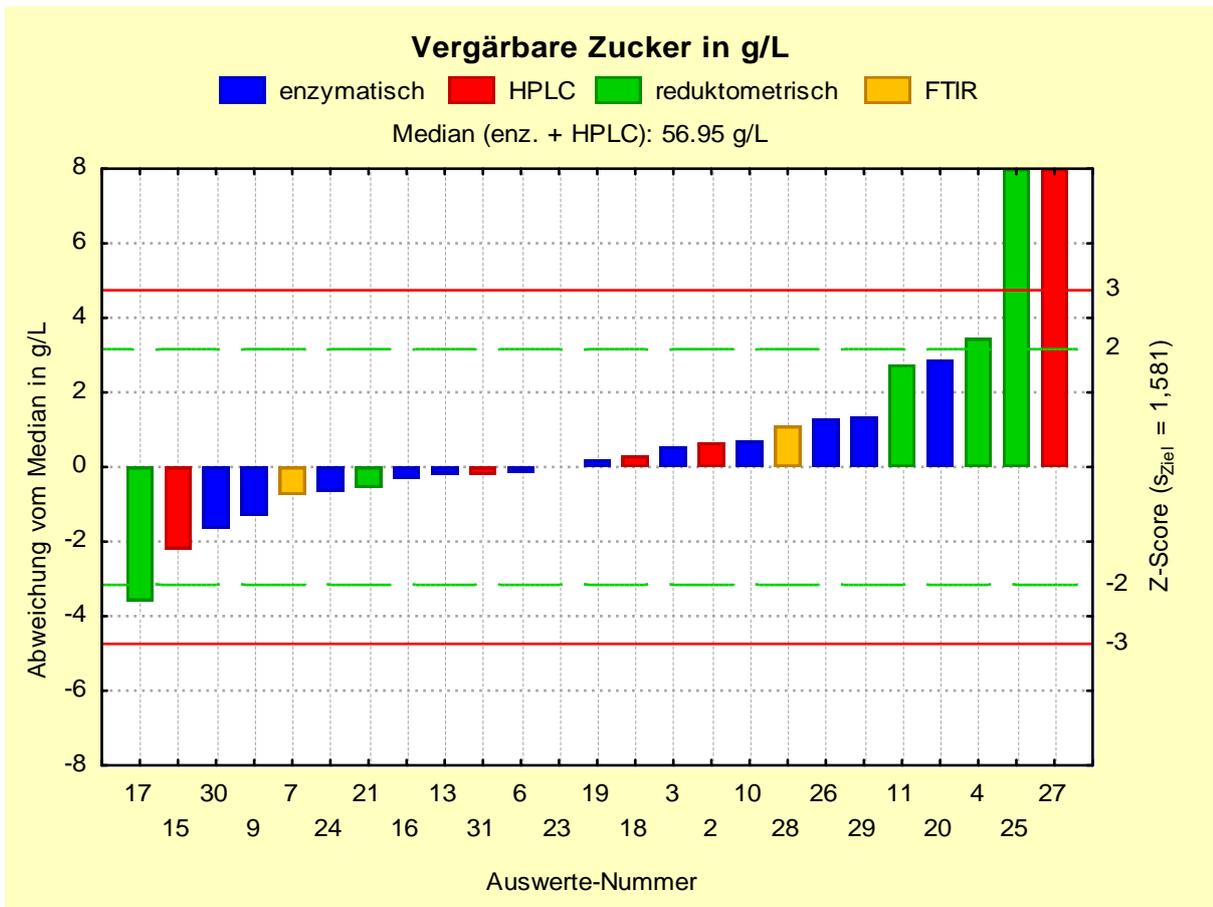
Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
2	57,7	57,5	57,60	0,65	0,37	0,41	4	
3	57,3	57,7	57,50	0,55	0,31	0,35	3	
4	58,8	62,0	60,40	3,45	1,97	2,18	5	
6	56,9	56,7	56,80	-0,15	-0,09	-0,09	2	
7	56,3	56,2	56,20	-0,75	-0,42	-0,47	8	
9	54,9	56,4	55,65	-1,30	-0,74	-0,82	2	
10	57,2	58,1	57,65	0,70	0,40	0,44	2	
11	60,0	59,4	59,70	2,75	1,57	1,74	6	
13	57,1	56,4	56,75	-0,20	-0,11	-0,13	2	
15	54,3	55,2	54,75	-2,20	-1,25	-1,39	9	
16	56,4	56,9	56,65	-0,30	-0,17	-0,19	2	
17	53,1	53,6	53,36	-3,59	-2,05	-2,27	7	
18	57,2	57,3	57,25	0,30	0,17	0,19	9	
19	57,1	57,2	57,15	0,20	0,11	0,13	3	
20	60,0	59,6	59,83	2,88	1,65	1,83	2	
21	56,4	56,4	56,40	-0,55	-0,31	-0,35	5	
23	57,0	56,9	56,95	0,00	0,00	0,00	9	
24	56,3	56,3	56,30	-0,65	-0,37	-0,41	2	
25	83,0	83,0	83,00	26,05	14,86	16,48	1	(**)
26	58,2	58,3	58,25	1,30	0,74	0,82	2	
27	121,0	121,0	121,00	64,05	36,53	40,52	9	(*)
28	58,0	58,0	58,05	1,10	0,63	0,70	8	
29	58,2	58,4	58,30	1,35	0,77	0,85	2	
30	55,3	55,3	55,30	-1,65	-0,94	-1,04	2	
31	56,6	56,9	56,75	-0,20	-0,11	-0,13	4	

(*) Alle Berechnungen ohne diese Daten wegen mehr als 50 % Abweichung vom Median

(**) Berechnungen ohne diese Daten, da reduktometrisch bestimmt und Z-Score <|5|

blaue Methodenkodierungen: die Angaben zur Methode wurden vom Auswerter vorhandenen Auswahlvorschlägen zugeordnet

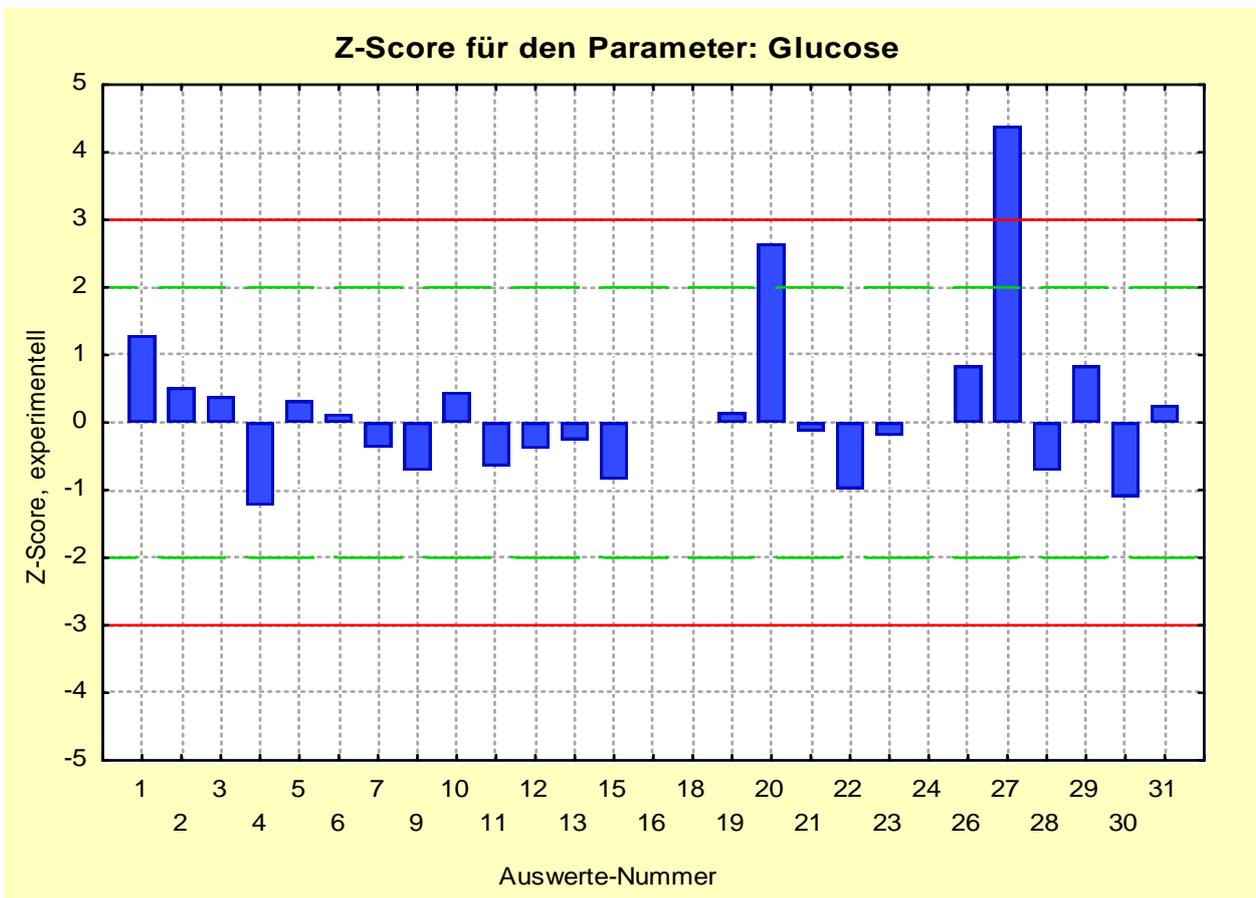
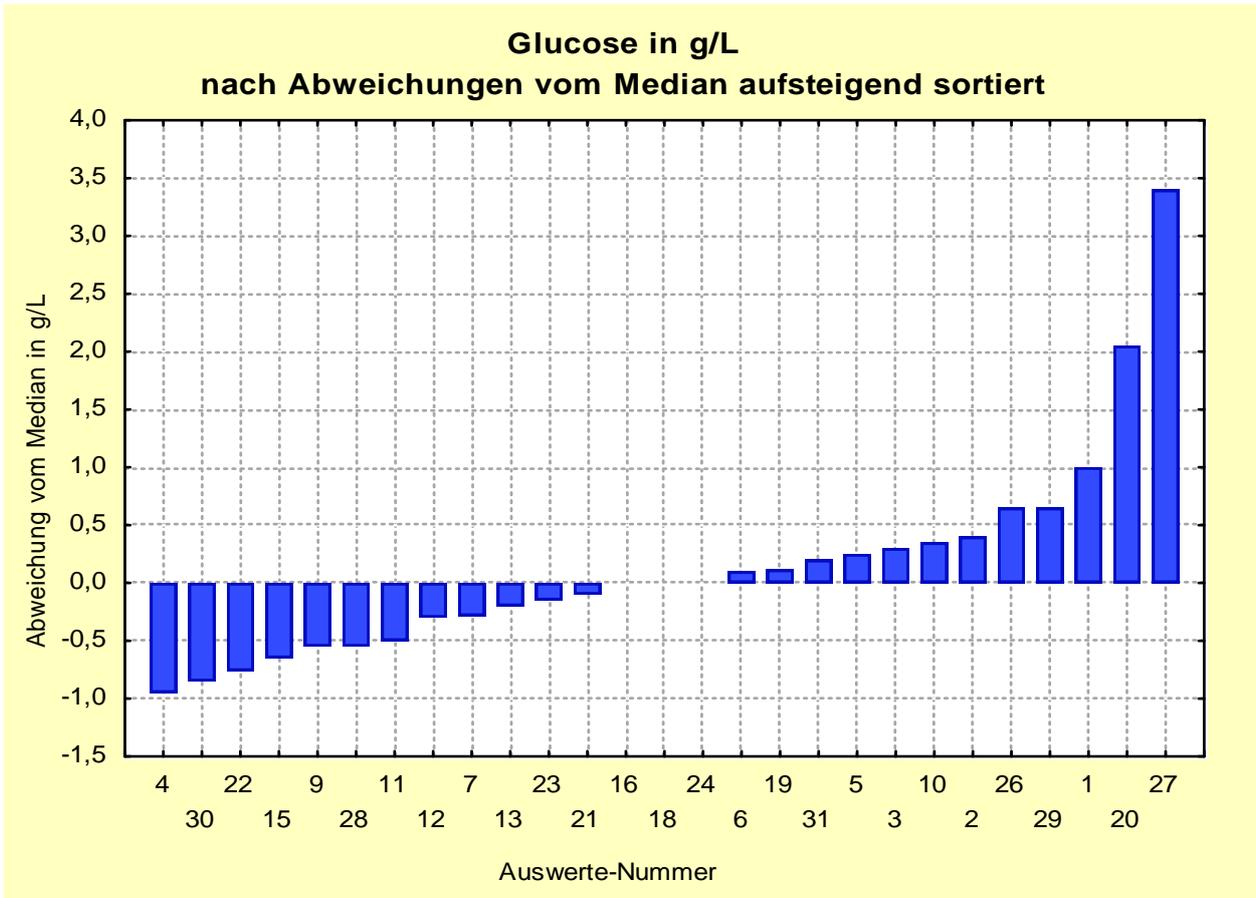
Ergebnisse (enzymatische und HPLC-Verfahren)	alle Daten
Gültige Werte:	17
Minimalwert:	54,8
Mittelwert:	57,03
Median:	56,95
Maximalwert:	59,8
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	1,198
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,290
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	1,753
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) (OIV-MA-AS311-02, Ziffer 5.3.3)	1,581
Horvat-Wert (s_L/s_H):	0,68
Quotient (s_L/s_R):	0,76
Quotient (u_M/s_H):	0,17
Quotient (u_M/s_R):	0,18



5.6 Glucose [g/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
1	28,2	28,0	28,10	1,00	1,07	1,29	7	
2	27,6	27,4	27,50	0,40	0,43	0,52	3	
3	27,3	27,5	27,40	0,30	0,32	0,39	4	
4	26,2	26,1	26,15	-0,95	-1,02	-1,23	8	
5	27,5	27,2	27,35	0,25	0,27	0,32	6	
6	27,2	27,2	27,20	0,10	0,11	0,13	1	
7	26,9	26,8	26,81	-0,29	-0,31	-0,37	1	
9	26,2	26,9	26,55	-0,55	-0,59	-0,71	1	
10	27,2	27,7	27,45	0,35	0,38	0,45	4	
11	26,2	27,0	26,60	-0,50	-0,54	-0,65	9	
12	26,7	26,9	26,80	-0,30	-0,32	-0,39	3	
13	26,9	26,9	26,90	-0,20	-0,21	-0,26	7	
15	26,4	26,5	26,45	-0,65	-0,70	-0,84	3	
16	26,9	27,3	27,10	0,00	0,00	0,00	1	
18	27,1	27,1	27,10	0,00	0,00	0,00	2	
19	27,2	27,2	27,22	0,11	0,12	0,15	4	
20	29,4	28,9	29,15	2,05	2,20	2,65	5	
21	27,0	27,0	27,00	-0,10	-0,11	-0,13	7	
22	26,6	26,1	26,34	-0,76	-0,81	-0,98	2	
23	27,0	26,9	26,95	-0,15	-0,16	-0,19	2	
24	27,1	27,1	27,10	0,00	0,00	0,00	4	
26	27,7	27,8	27,75	0,65	0,70	0,84	1	
27	30,6	30,4	30,50	3,40	3,64	4,39	10	
28	26,7	26,4	26,55	-0,55	-0,59	-0,71	1	
29	27,7	27,8	27,75	0,65	0,70	0,84	1	
30	26,3	26,2	26,25	-0,85	-0,91	-1,10	4	
31	27,2	27,4	27,30	0,20	0,21	0,26	3	

Ergebnisse	alle Daten
Gültige Werte:	27
Minimalwert:	26,15
Mittelwert:	27,23
Median:	27,10
Maximalwert:	30,50
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	0,906
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,174
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	0,933
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) (OIV-MA-AS311-02, Ziffer 5.3.3)	0,775
Horrat-Wert (s_L/s_H):	0,97
Quotient (s_L/s_R):	1,17
Quotient (u_M/s_H):	0,19
Quotient (u_M/s_R):	0,23

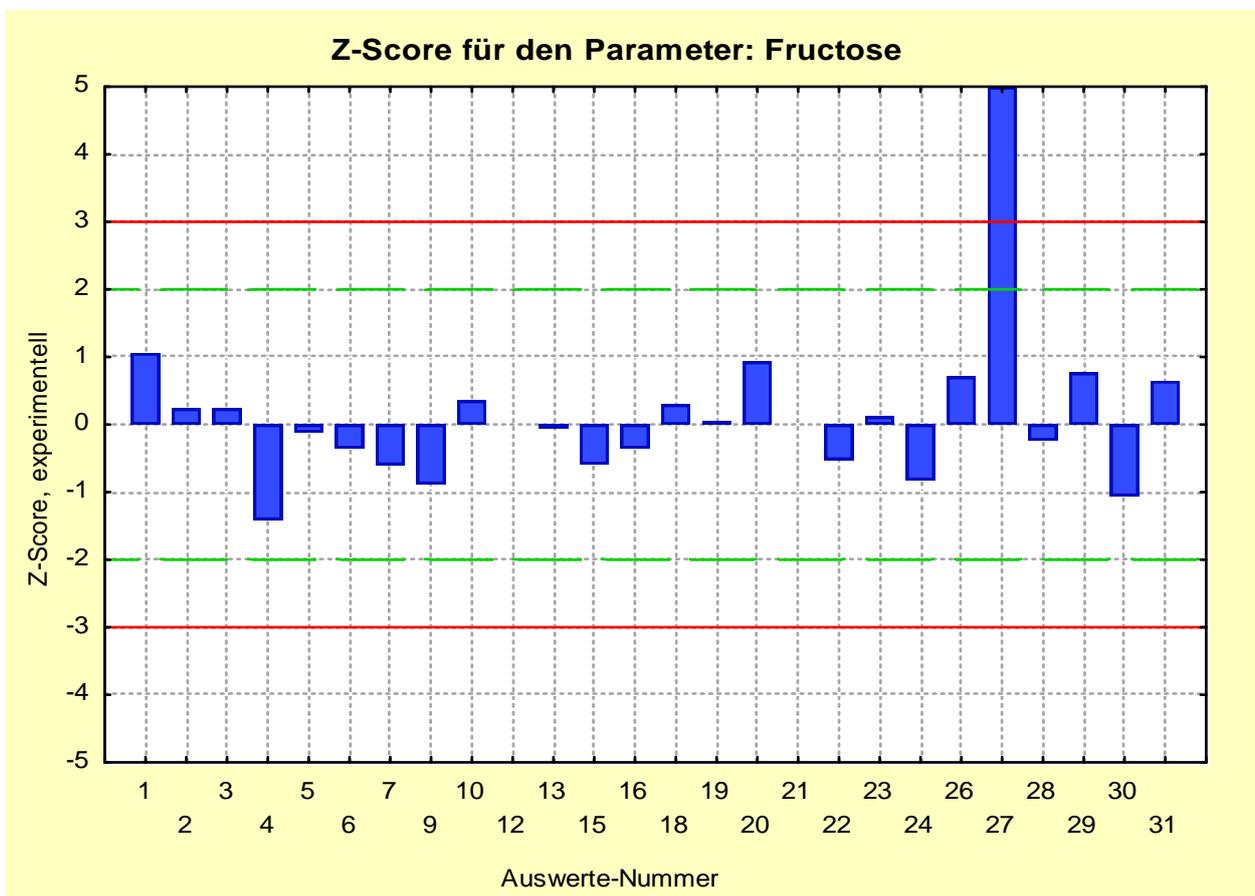
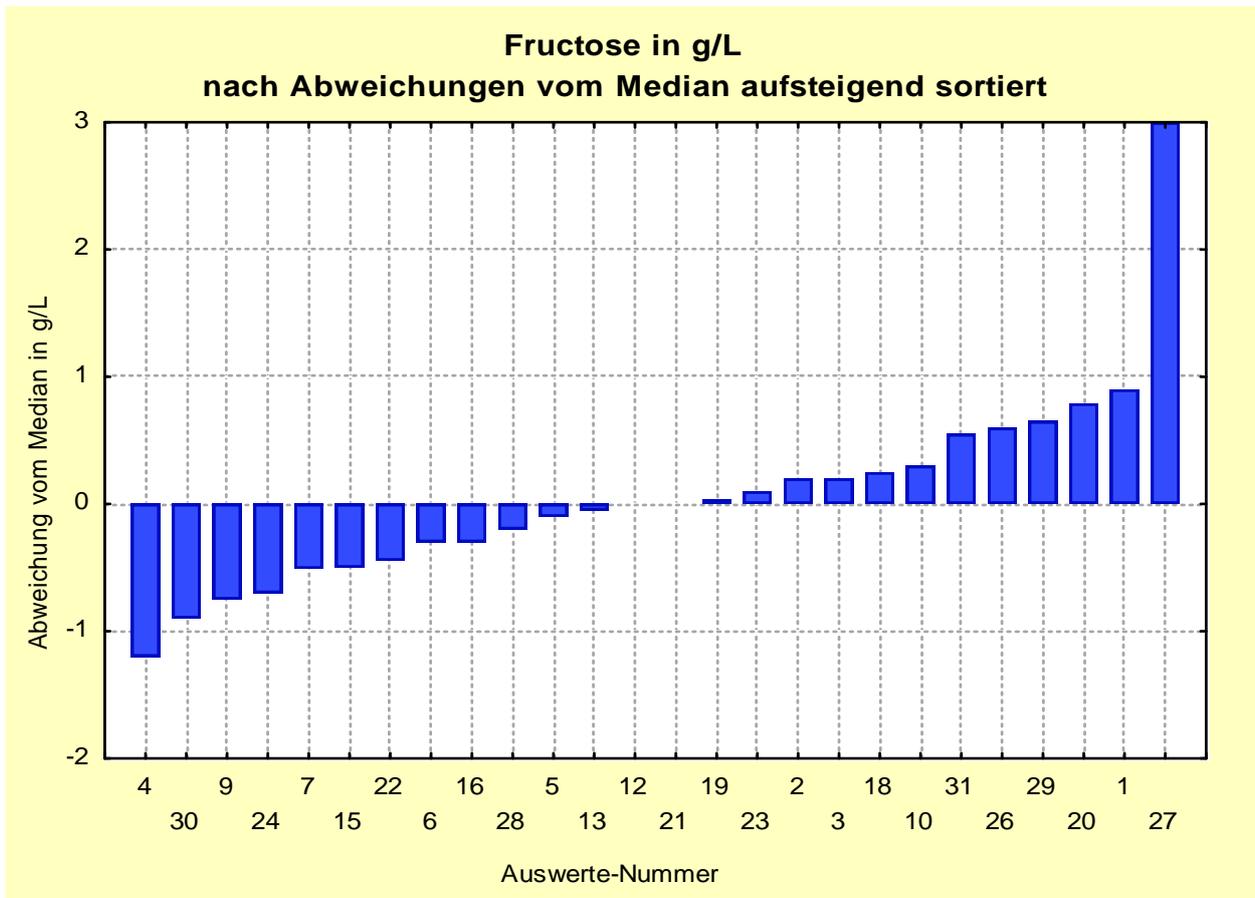


5.7 Fructose [g/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
1	30,8	30,8	30,80	0,90	0,89	1,06	7	
2	30,1	30,1	30,10	0,20	0,20	0,24	3	
3	30,0	30,2	30,10	0,20	0,20	0,24	4	
4	28,6	28,8	28,70	-1,20	-1,18	-1,41	8	
5	29,9	29,7	29,80	-0,10	-0,10	-0,12	6	
6	29,7	29,5	29,60	-0,30	-0,30	-0,35	1	
7	29,4	29,4	29,39	-0,51	-0,50	-0,60	1	
9	28,8	29,5	29,15	-0,75	-0,74	-0,88	1	
10	30,0	30,4	30,20	0,30	0,30	0,35	4	
12	30,0	29,8	29,90	0,00	0,00	0,00	3	
13	30,2	29,5	29,85	-0,05	-0,05	-0,06	7	
15	29,0	29,8	29,40	-0,50	-0,49	-0,59	3	
16	29,5	29,7	29,60	-0,30	-0,30	-0,35	1	
18	30,1	30,2	30,15	0,25	0,25	0,29	2	
19	29,9	29,9	29,94	0,04	0,03	0,04	4	
20	30,7	30,7	30,69	0,79	0,78	0,93	5	
21	29,9	29,9	29,90	0,00	0,00	0,00	7	
22	29,9	29,0	29,45	-0,45	-0,44	-0,52	2	
23	30,0	30,0	30,00	0,10	0,10	0,12	2	
24	29,2	29,2	29,20	-0,70	-0,69	-0,82	4	
26	30,5	30,5	30,50	0,60	0,59	0,71	1	
27	33,9	34,5	34,20	4,30	4,24	5,06	10	(**)
28	29,7	29,7	29,70	-0,20	-0,20	-0,24	1	
29	30,5	30,6	30,55	0,65	0,64	0,76	1	
30	29,0	29,0	29,00	-0,90	-0,89	-1,06	4	
31	30,4	30,5	30,45	0,55	0,54	0,65	3	

(**) Zweitberechnungen ohne diese Daten

Ergebnisse (ohne FTIR)	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	26	25
Minimalwert:	28,70	28,70
Mittelwert:	30,01	29,84
Median:	29,90	29,90
Maximalwert:	34,20	30,80
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	1,003	0,537
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,197	0,107
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	1,014	1,014
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) (OIV-MA-AS311-02, Ziffer 5.3.3)	0,850	0,850
Horrat-Wert (s_L/s_H):	0,99	0,53
Quotient (s_L/s_R):	1,18	0,63
Quotient (u_M/s_H):	0,19	0,11
Quotient (u_M/s_R):	0,23	0,13

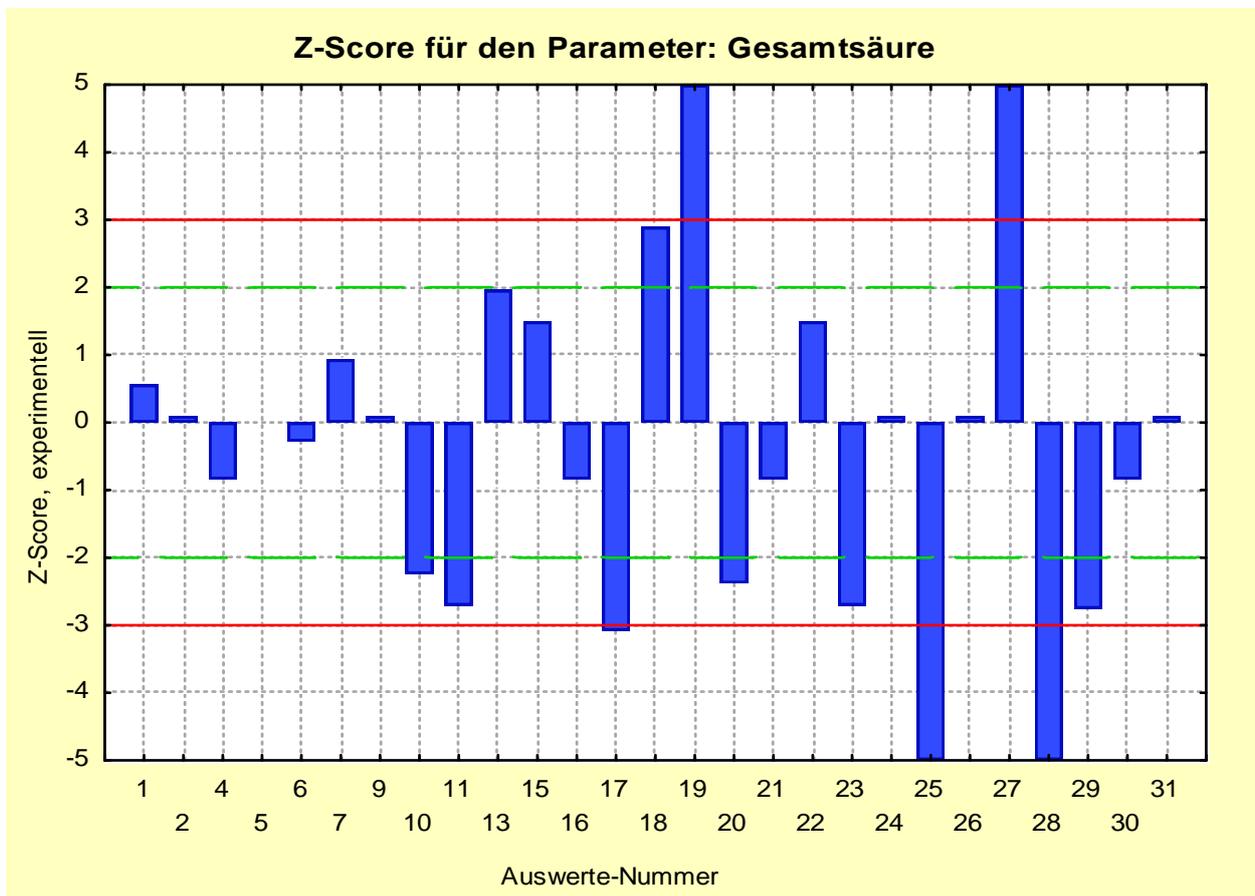
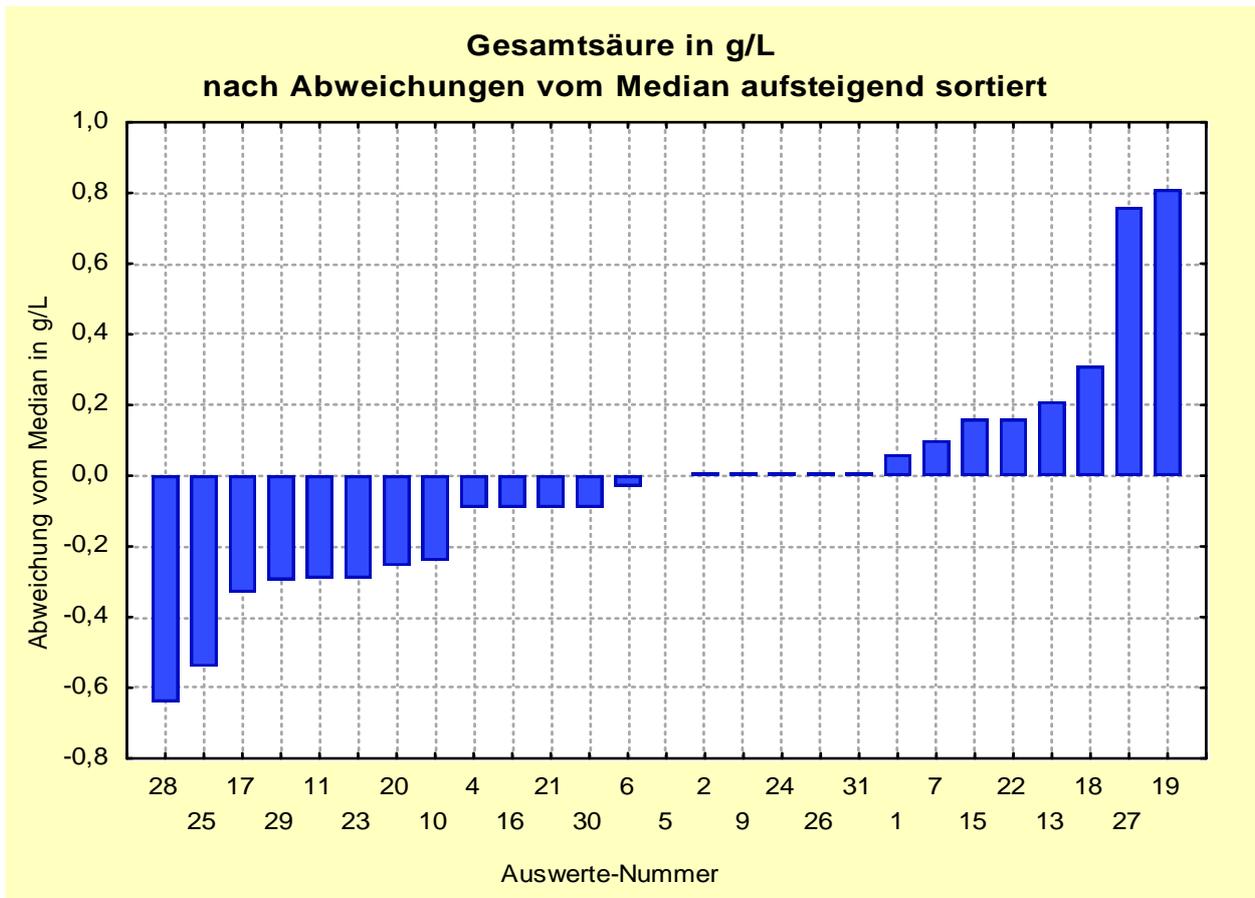


5.8 Gesamtsäure [g/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
1	11,7	11,6	11,650	0,060	0,13	0,56	4	
2	11,6	11,6	11,600	0,010	0,02	0,09	1	
4	11,5	11,5	11,500	-0,090	-0,20	-0,84	1	
5	11,6	11,6	11,590	0,000	0,00	0,00	1	
6	11,6	11,6	11,560	-0,030	-0,07	-0,28	1	
7	11,7	11,7	11,690	0,100	0,22	0,93	1	
9	11,6	11,6	11,600	0,010	0,02	0,09	1	
10	11,4	11,3	11,350	-0,240	-0,53	-2,24	1	
11	11,3	11,3	11,300	-0,290	-0,64	-2,71	5	
13	11,8	11,8	11,800	0,210	0,46	1,96	1	
15	11,8	11,7	11,750	0,160	0,35	1,49	2	
16	11,5	11,5	11,500	-0,090	-0,20	-0,84	1	
17	11,3	11,2	11,260	-0,330	-0,73	-3,08	1	
18	11,9	11,9	11,900	0,310	0,68	2,89	1	
19	12,4	12,4	12,400	0,810	1,79	7,56	2	(**)
20	11,3	11,3	11,335	-0,255	-0,56	-2,38	1	
21	11,5	11,5	11,500	-0,090	-0,20	-0,84	1	
22	11,7	11,8	11,750	0,160	0,35	1,49	1	
23	11,3	11,3	11,300	-0,290	-0,64	-2,71	1	
24	11,5	11,7	11,600	0,010	0,02	0,09	2	
25	11,0	11,1	11,050	-0,540	-1,19	-5,04	3	(**)
26	11,6	11,6	11,600	0,010	0,02	0,09	1	
27	12,4	12,3	12,350	0,760	1,68	7,09	1	(**)
28	11,0	10,9	10,950	-0,640	-1,41	-5,97	6	(**)
29	11,2	11,4	11,295	-0,295	-0,65	-2,75	1	
30	11,5	11,5	11,500	-0,090	-0,20	-0,84	1	
31	11,6	11,6	11,600	0,010	0,02	0,09	1	

(**) Zweitberechnungen ohne diese Daten

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	27	23
Minimalwert:	10,95	11,26
Mittelwert:	11,566	11,545
Median:	11,590	11,590
Maximalwert:	12,40	11,90
Standardabweichung der Labormittelwerte(s_L):	0,319	0,176
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,061	0,037
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	0,453	0,453
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) (OIV-MA-AS313-01, Ziffer 6.3)	0,107	0,107
Horrat-Wert (s_L/s_H):	0,70	0,39
Quotient (s_L/s_R):	2,98	1,64
Quotient (u_M/s_H)	0,14	0,08
Quotient (u_M/s_R)	0,57	0,34

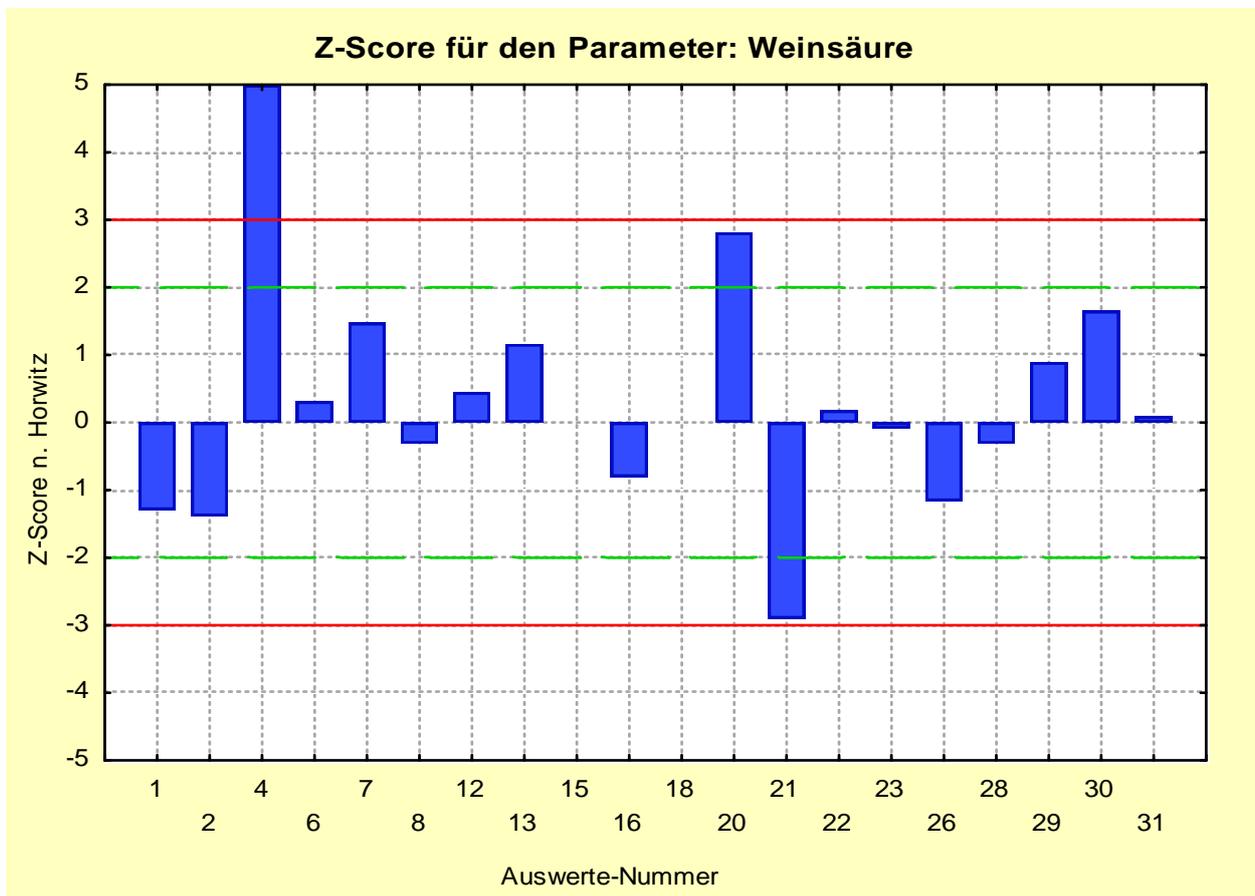
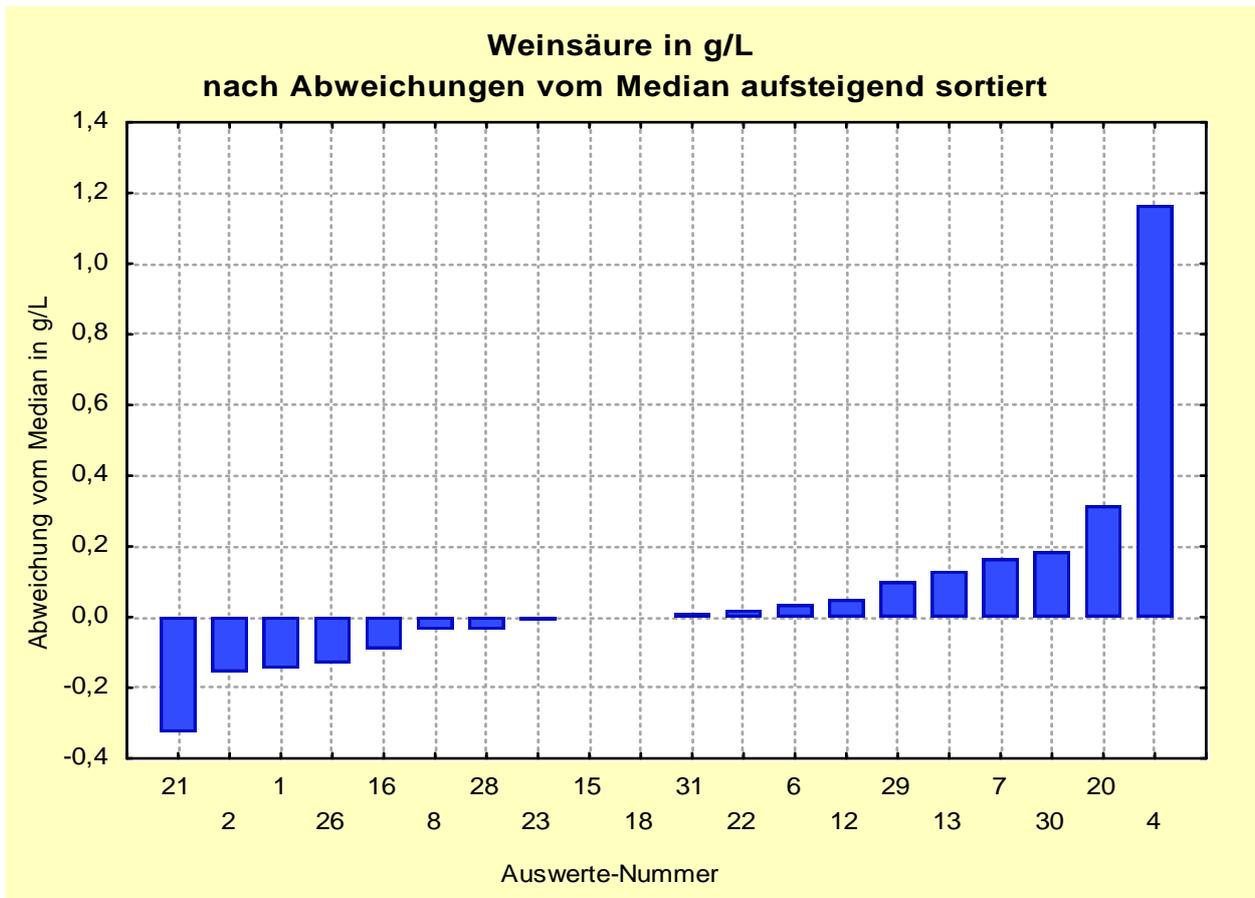


5.9 Weinsäure [g/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Verfahren	Hinweis
1	2,10	2,08	2,090	-0,145	-1,29	3	
2	2,07	2,09	2,080	-0,155	-1,38	3	
4	3,40	3,40	3,400	1,165	10,40	5	(*)
6	2,27	2,27	2,270	0,035	0,31	1	
7	2,39	2,41	2,400	0,165	1,47	2	
8	2,18	2,22	2,200	-0,035	-0,31	7	
12	2,28	2,29	2,285	0,050	0,45	2	
13	2,31	2,42	2,365	0,130	1,16	3	
15	2,22	2,25	2,235	0,000	0,00	2	
16	2,16	2,13	2,145	-0,090	-0,80	2	
18	2,24	2,23	2,235	0,000	0,00	2	
20	2,56	2,54	2,550	0,315	2,81	1	
21	1,91	1,91	1,910	-0,325	-2,90	4	
22	2,24	2,27	2,255	0,020	0,18	2	
23	2,24	2,21	2,225	-0,010	-0,09	2	
26	2,11	2,10	2,105	-0,130	-1,16	3	
28	2,20	2,20	2,200	-0,035	-0,31	5	
29	2,29	2,38	2,335	0,100	0,89	4	
30	2,36	2,48	2,420	0,185	1,65	6	
31	2,24	2,25	2,245	0,010	0,09	3	

blaue Methodenkodierungen: die Angaben zur Methode wurden vom Auswerter vorhandenen Auswahlvorschlägen zugeordnet
 (*) Alle Berechnungen ohne diese Daten (mehr als 50 % Abweichung vom Median)

Ergebnisse	alle Daten
Gültige Werte:	19
Minimalwert:	1,91
Mittelwert:	2,239
Median:	2,235
Maximalwert:	2,55
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	0,143
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,033
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	0,112
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R):	fehlt
Horrat-Wert (s_L/s_H):	1,28
Quotient (s_L/s_R):	
Quotient (u_M/s_H):	0,29
Quotient (u_M/s_R):	

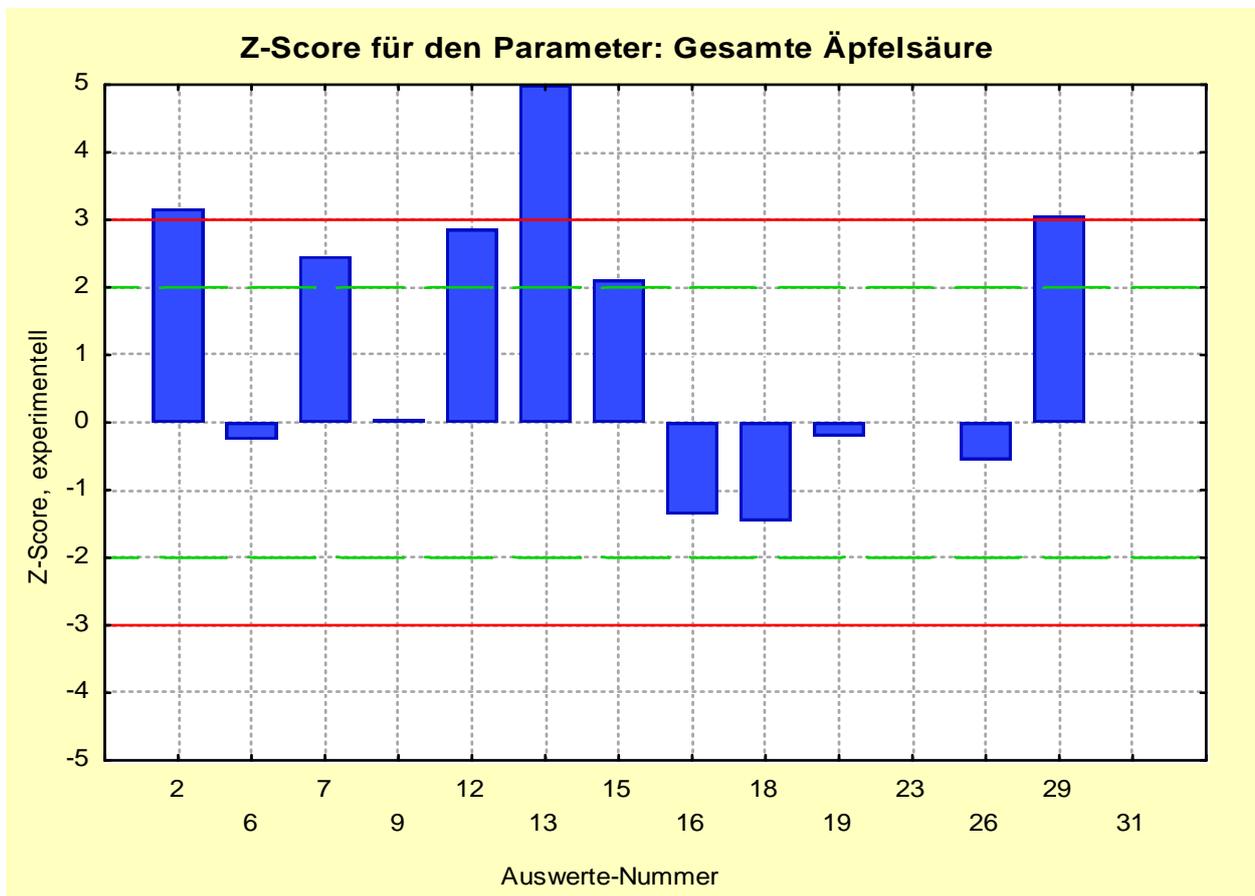
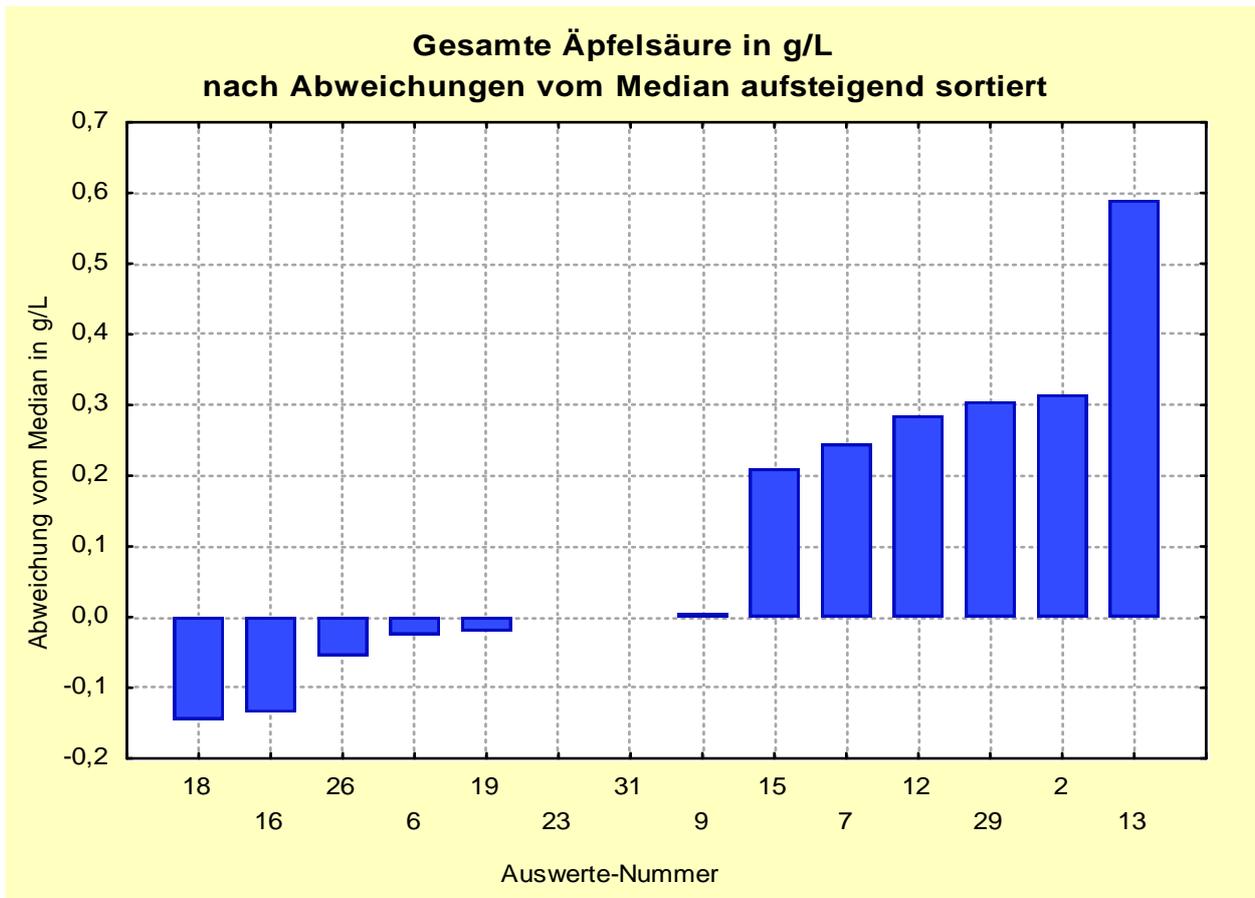


5.10 Äpfelsäure, gesamt [g/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
2	3,53	3,53	3,530	0,315	2,06	3,16	4	
6	3,17	3,21	3,190	-0,025	-0,16	-0,25	1	
7	3,45	3,47	3,460	0,245	1,61	2,46	2	
9	3,20	3,24	3,220	0,005	0,03	0,05	3	
12	3,49	3,51	3,500	0,285	1,87	2,86	2	
13	3,71	3,90	3,805	0,590	3,87	5,93	4	(**)
15	3,42	3,43	3,425	0,210	1,38	2,11	2	
16	3,10	3,06	3,080	-0,135	-0,88	-1,36	1	
18	3,08	3,06	3,070	-0,145	-0,95	-1,46	2	
19	3,15	3,24	3,195	-0,020	-0,13	-0,20	3	
23	3,22	3,21	3,215	0,000	0,00	0,00	1	
26	3,17	3,15	3,160	-0,055	-0,36	-0,55	3	
29	3,50	3,54	3,520	0,305	2,00	3,06	2	
31	3,21	3,22	3,215	0,000	0,00	0,00	4	

(**) Zweitberechnungen ohne diese Daten

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	14	13
Minimalwert:	3,07	3,07
Mittelwert:	3,328	3,291
Median:	3,218	3,215
Maximalwert:	3,80	3,53
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	0,213	0,170
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,057	0,047
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	0,153	0,153
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) (VO(EWG) Nr. 2676/90, Anhang Nr. 21.5)	0,100	0,100
Horrat-Wert (s_L/s_H):	1,40	1,11
Quotient (s_L/s_R):	2,14	1,71
Quotient (u_M/s_H)	0,37	0,31
Quotient (u_M/s_R)	0,57	0,47

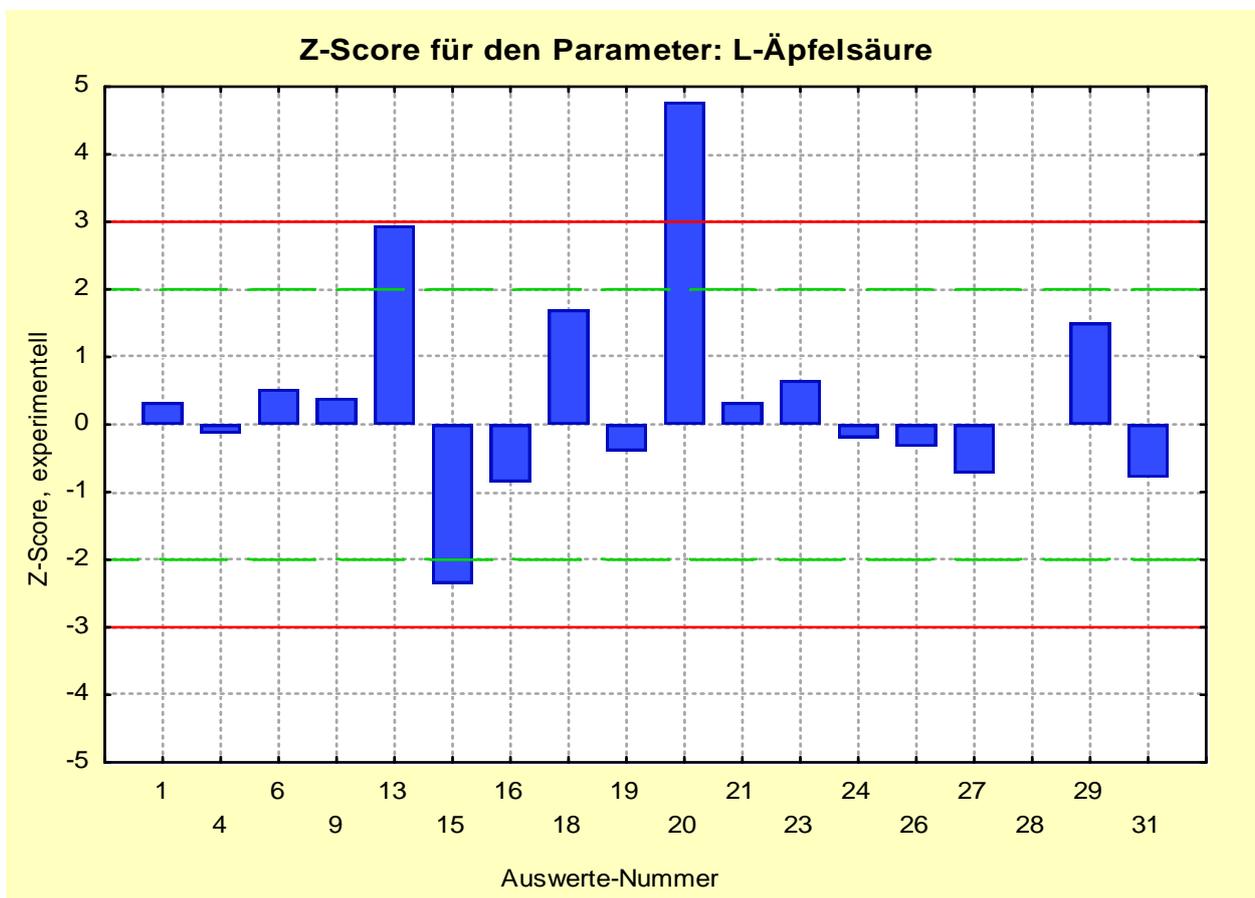
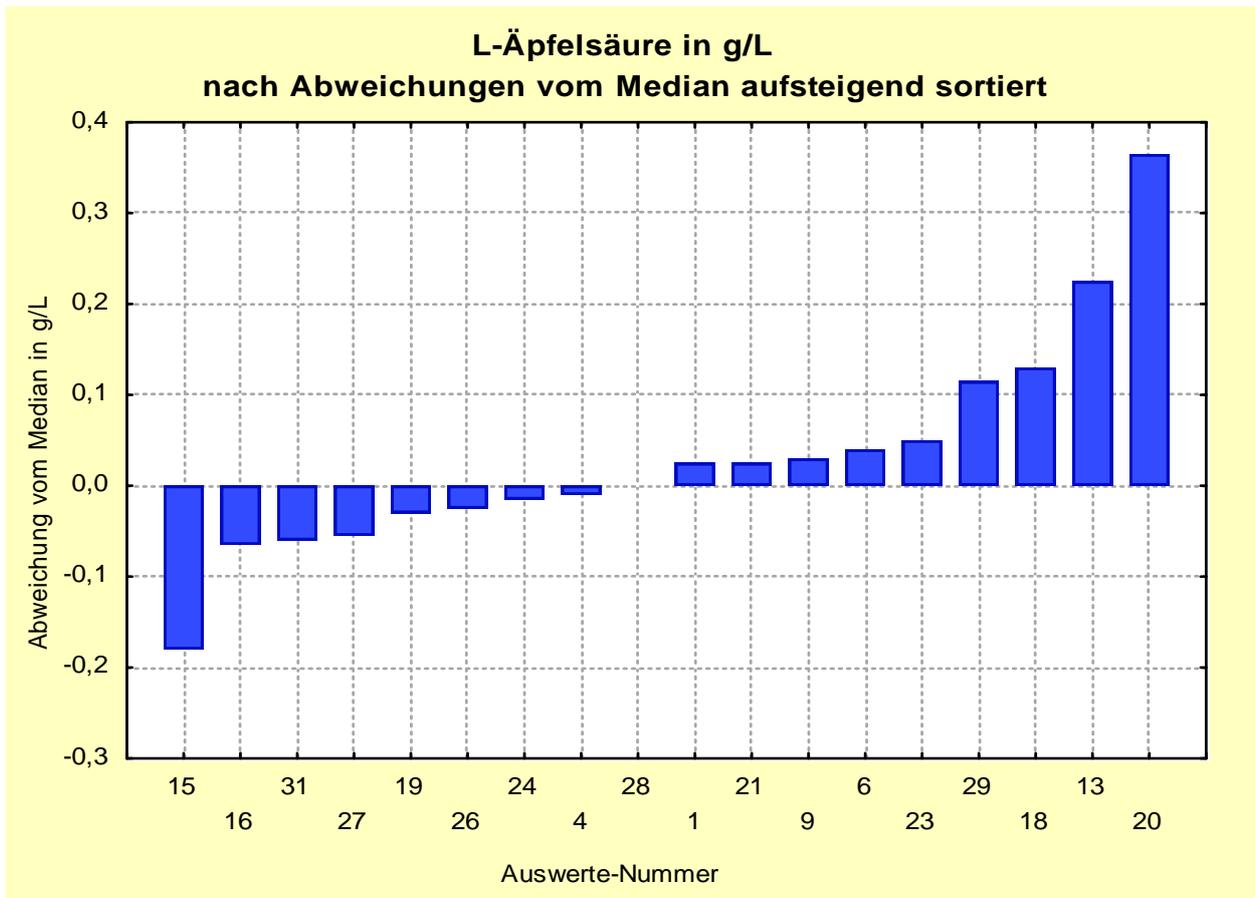


5.11 L-Äpfelsäure [g/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
1	2,30	2,36	2,330	0,025	0,22	0,33	3	
4	2,27	2,32	2,295	-0,010	-0,09	-0,13	3	
6	2,35	2,34	2,345	0,040	0,35	0,52	1	
9	2,32	2,35	2,335	0,030	0,26	0,39	1	
13	2,48	2,58	2,530	0,225	1,96	2,94	1	
15	2,13	2,12	2,125	-0,180	-1,57	-2,35	2	
16	2,26	2,22	2,240	-0,065	-0,57	-0,85	1	
18	2,43	2,44	2,435	0,130	1,13	1,70	1	
19	2,23	2,32	2,275	-0,030	-0,26	-0,39	3	
20	2,85	2,49	2,670	0,365	3,17	4,77	3	(*)
21	2,32	2,34	2,330	0,025	0,22	0,33	3	
23	2,36	2,35	2,355	0,050	0,43	0,65	1	
24	2,28	2,30	2,290	-0,015	-0,13	-0,20	3	
26	2,29	2,27	2,280	-0,025	-0,22	-0,33	3	
27	2,25	2,25	2,250	-0,055	-0,48	-0,72	1	
28	2,30	2,31	2,305	0,000	0,00	0,00	3	
29	2,39	2,45	2,420	0,115	1,00	1,50	1	
31	2,24	2,25	2,245	-0,060	-0,52	-0,78	4	

(*) Wiederholte Berechnungen ohne diese Daten (wegen Überschreitung der Wiederholgrenze ungültiges Laborergebnis)

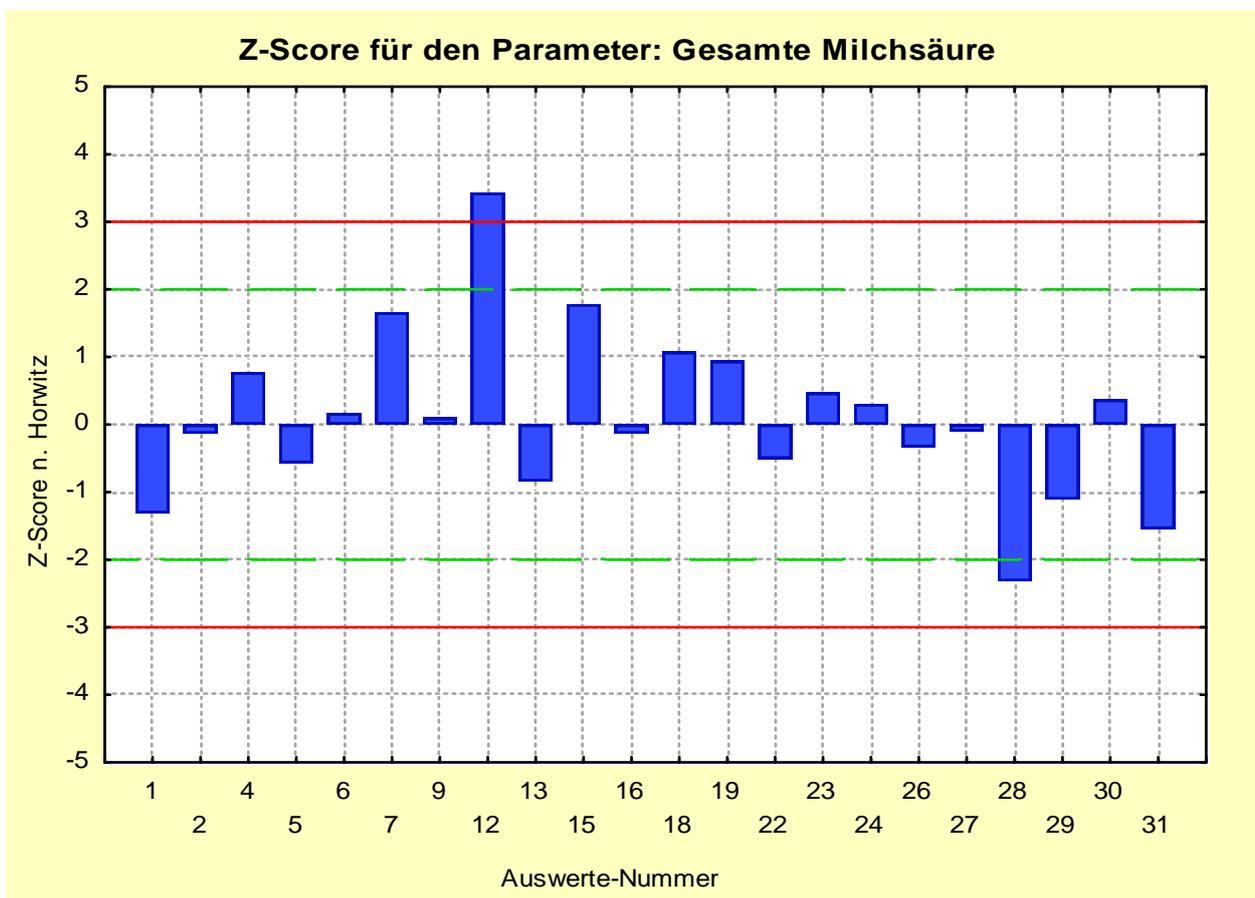
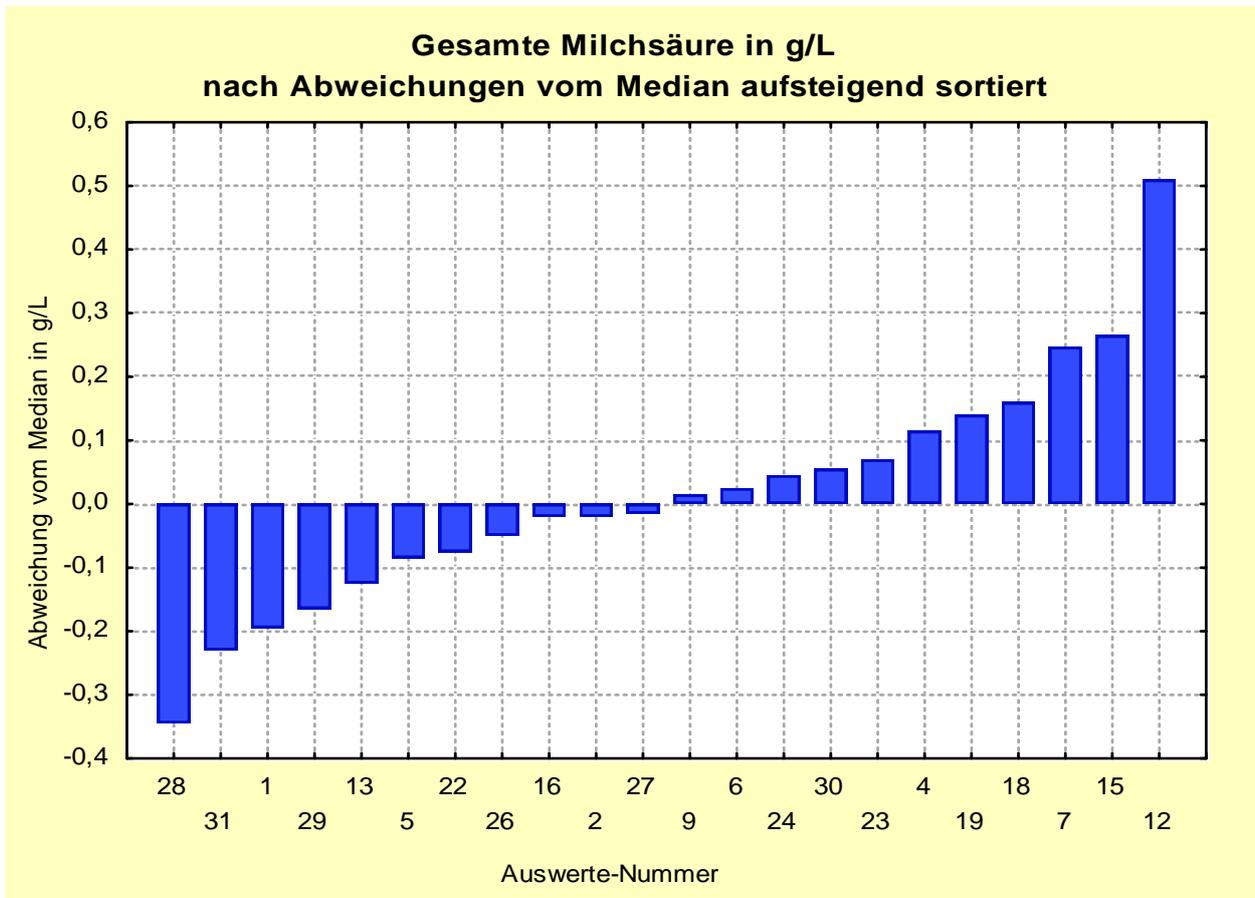
Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten $Z_{Max} = 4,5 $
Gültige Werte:	18	17
Minimalwert:	2,13	2,13
Mittelwert:	2,336	2,317
Median:	2,317	2,305
Maximalwert:	2,67	2,53
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	0,121	0,090
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,028	0,022
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	0,116	0,115
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) (OIV-MA-AS313-11, Ziffer 6.3)	0,077	0,076
Horrat-Wert (s_L/s_H):	1,04	0,78
Quotient (s_L/s_R):	1,57	1,18
Quotient (u_M/s_H):	0,25	0,19
Quotient (u_M/s_R):	0,37	0,29



5.12 Milchsäure, gesamt [g/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Verfahren	Hinweis
1	2,96	2,89	2,925	-0,195	-1,31	3	
2	3,10	3,10	3,100	-0,020	-0,13	5	
4	3,24	3,23	3,235	0,115	0,77	2	
5	3,05	3,02	3,035	-0,085	-0,57	2	
6	3,16	3,13	3,145	0,025	0,17	1	
7	3,35	3,38	3,367	0,247	1,66	1	
9	3,09	3,18	3,135	0,015	0,10	1	
12	3,64	3,62	3,630	0,510	3,43	4	
13	3,00	2,99	2,995	-0,125	-0,84	3	
15	3,41	3,36	3,385	0,265	1,78	4	
16	3,07	3,13	3,100	-0,020	-0,13	1	
18	3,27	3,29	3,280	0,160	1,08	1	
19	3,22	3,30	3,260	0,140	0,94	2	
22	3,06	3,03	3,045	-0,075	-0,51	4	
23	3,16	3,22	3,190	0,070	0,47	1	
24	3,14	3,19	3,165	0,045	0,30	2	
26	3,07	3,07	3,070	-0,050	-0,34	2	
27	3,13	3,08	3,105	-0,015	-0,10	2	
28	2,79	2,76	2,775	-0,345	-2,32	3	
29	2,88	3,03	2,955	-0,165	-1,11	4	
30	3,07	3,28	3,175	0,055	0,37	2	
31	2,90	2,88	2,890	-0,230	-1,55	5	

Ergebnisse	alle Daten
Gültige Werte:	22
Minimalwert:	2,77
Mittelwert:	3,135
Median:	3,120
Maximalwert:	3,63
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	0,186
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,040
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	0,149
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) fehlt	
Horrat-Wert (s_L/s_H):	1,25
Quotient (s_L/s_R):	
Quotient (u_M/s_H):	0,27
Quotient (u_M/s_R):	

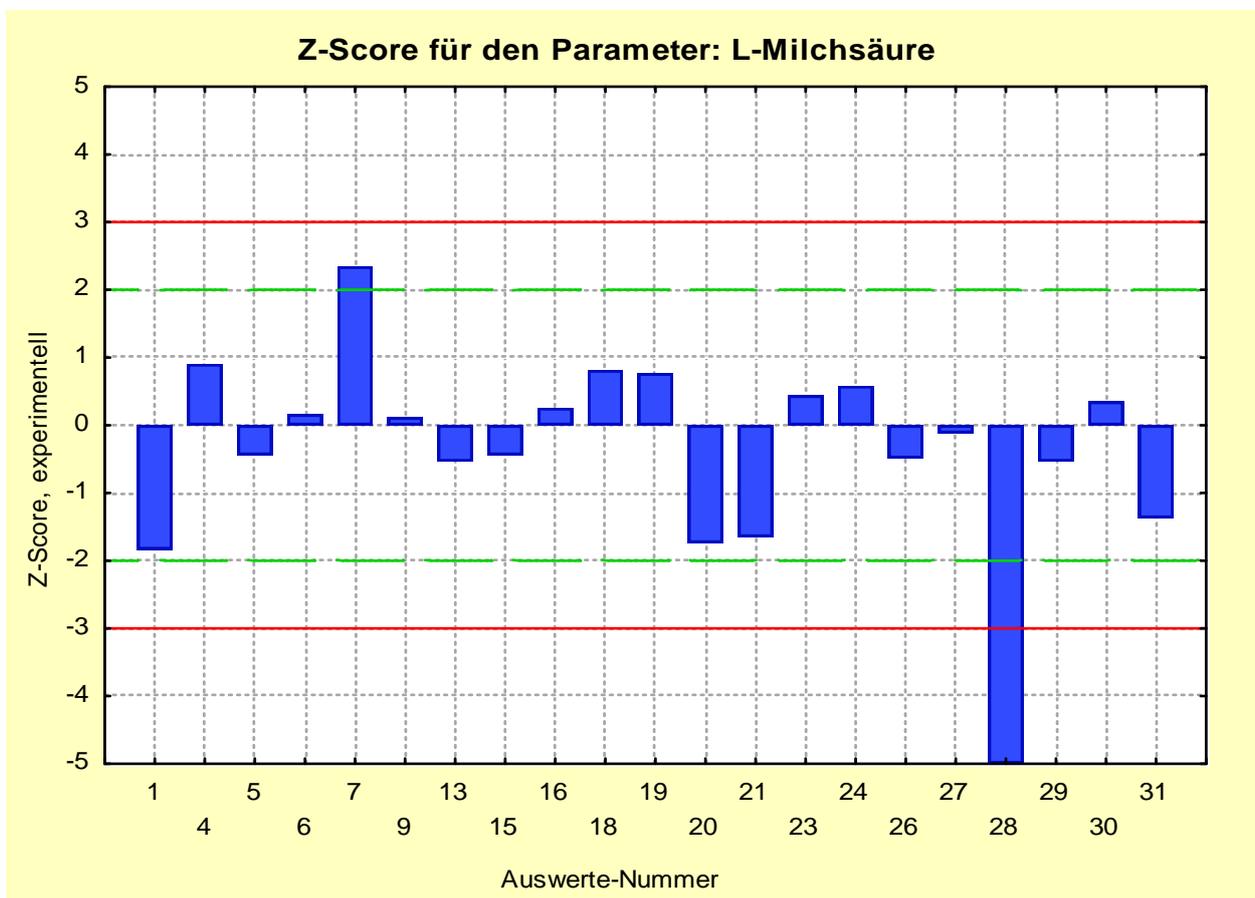
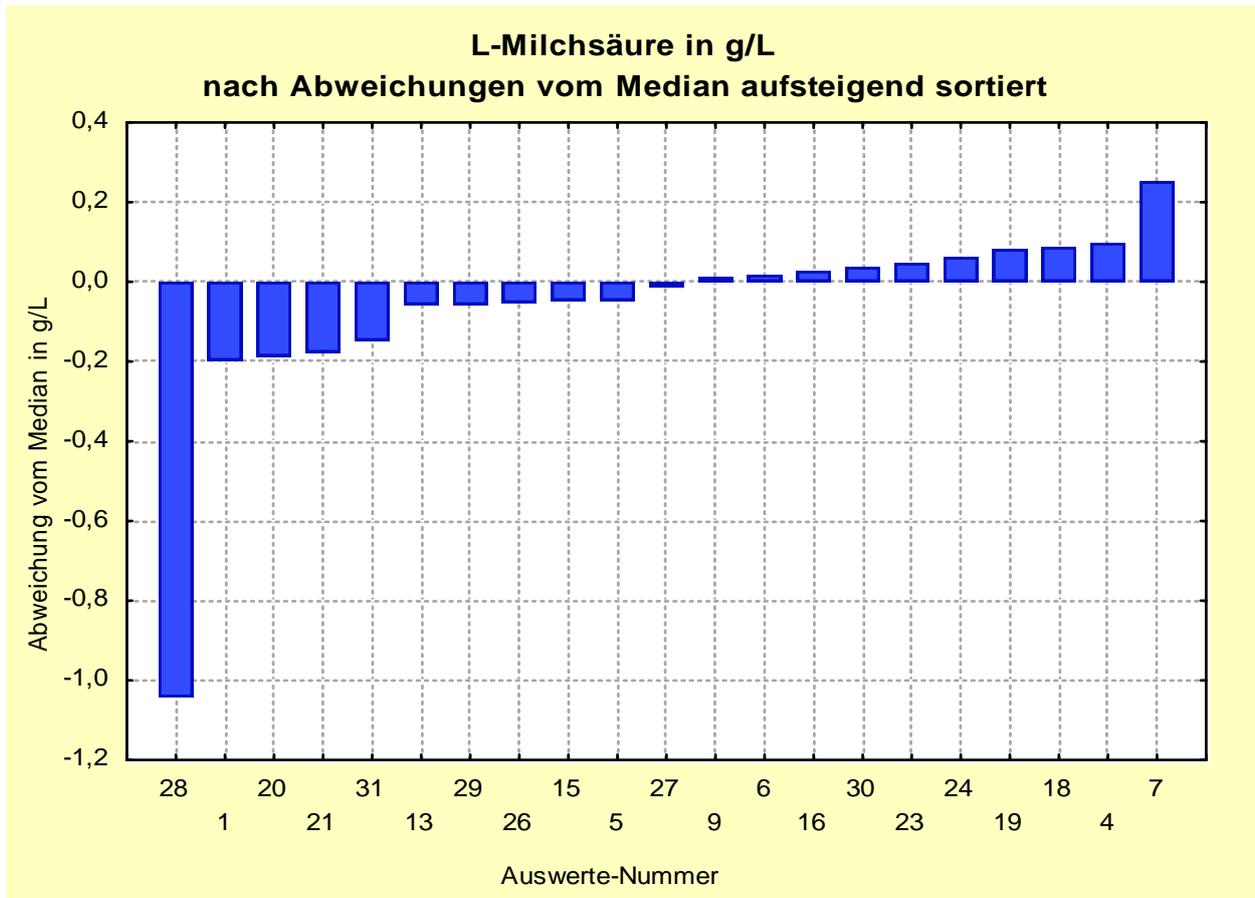


5.13 L-Milchsäure, [g/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
1	1,84	1,80	1,820	-0,198	-1,92	-1,84	5	
4	2,13	2,10	2,115	0,098	0,95	0,91	4	
5	1,98	1,96	1,970	-0,048	-0,46	-0,44	4	
6	2,05	2,02	2,035	0,018	0,17	0,16	1	
7	2,26	2,28	2,270	0,252	2,46	2,35	1	
9	1,98	2,08	2,030	0,013	0,12	0,12	1	
13	1,97	1,95	1,960	-0,058	-0,56	-0,53	5	
15	2,03	1,91	1,970	-0,048	-0,46	-0,44	2	
16	2,01	2,08	2,045	0,027	0,27	0,26	1	
18	2,10	2,11	2,105	0,087	0,85	0,81	1	
19	2,08	2,12	2,100	0,083	0,80	0,77	4	
20	1,81	1,85	1,831	-0,187	-1,82	-1,74	3	
21	1,84	1,84	1,840	-0,177	-1,73	-1,65	5	
23	2,04	2,09	2,065	0,047	0,46	0,44	1	
24	2,06	2,10	2,080	0,063	0,61	0,58	4	
26	1,97	1,96	1,965	-0,053	-0,51	-0,49	3	
27	2,04	1,97	2,005	-0,013	-0,12	-0,12	1	
28	0,98	0,97	0,975	-1,043	-10,15	-9,69	5	(*)
29	1,91	2,01	1,960	-0,058	-0,56	-0,53	5	
30	1,99	2,12	2,055	0,038	0,37	0,35	4	
31	1,88	1,86	1,870	-0,147	-1,44	-1,37	6	

(*) Alle Berechnungen ohne diese Daten (mehr als 50 % Abweichung vom Median)

Ergebnisse	alle Daten
Gültige Werte:	20
Minimalwert:	1,82
Mittelwert:	2,005
Median:	2,018
Maximalwert:	2,27
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	0,111
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,025
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	0,103
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) (OIV-MA-AS313-07, Ziffer 6.3)	0,108
Horrat-Wert (s_L/s_H):	1,08
Quotient (s_L/s_R):	1,03
Quotient (u_M/s_H):	0,24
Quotient (u_M/s_R):	0,23



5.14 Flüchtige Säure [g/L]

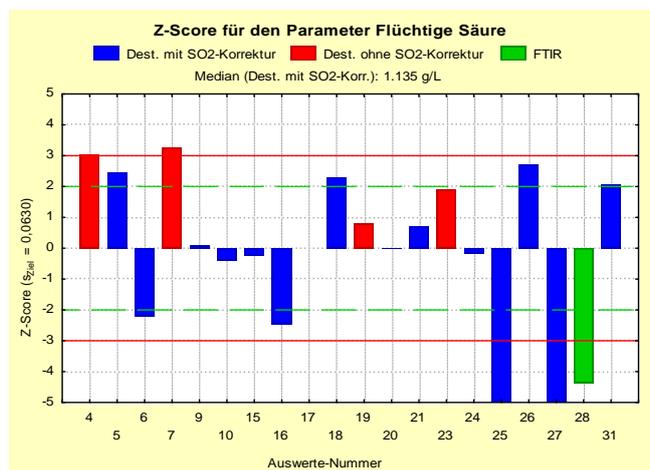
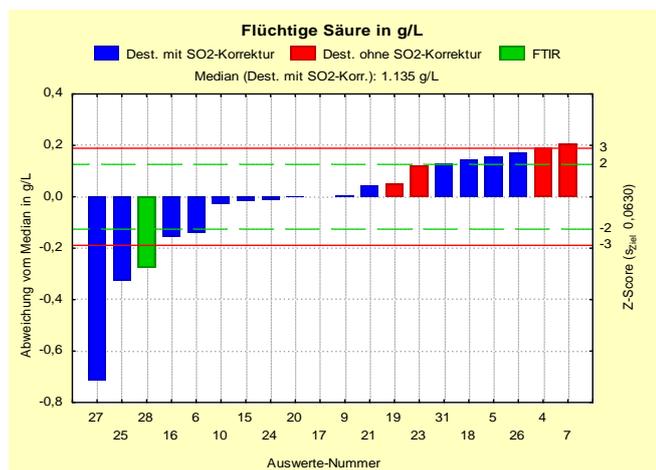
Berechnung der Z-Score auf der Basis der Ergebnisse mit Destillationsverfahren und SO₂-Korrektur

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
4	1,27	1,38	1,3250	0,1900	3,02	6,65	8	
5	1,30	1,28	1,2900	0,1550	2,46	5,43	3	
6	1,03	0,97	0,9965	-0,1385	-2,20	-4,85	9	
7	1,32	1,36	1,3400	0,2050	3,25	7,18	2	
9	1,13	1,15	1,1400	0,0050	0,08	0,18	3	
10	1,13	1,09	1,1100	-0,0250	-0,40	-0,87	1	
15	1,12	1,12	1,1200	-0,0150	-0,24	-0,52	3	
16	0,98	0,98	0,9805	-0,1545	-2,45	-5,41	5	
17	1,12	1,15	1,1350	0,0000	0,00	0,00	1	
18	1,28	1,28	1,2800	0,1450	2,30	5,08	1	
19	1,19	1,18	1,1850	0,0500	0,79	1,75	4	
20	1,13	1,14	1,1350	0,0000	0,00	0,00	6	
21	1,18	1,18	1,1800	0,0450	0,71	1,58	6	
23	1,26	1,25	1,2550	0,1200	1,90	4,20	2	
24	1,13	1,12	1,1250	-0,0100	-0,16	-0,35	1	
25	0,79	0,82	0,8085	-0,3265	-5,18	-11,43	1	(**)
26	1,31	1,30	1,3050	0,1700	2,70	5,95	1	
27	0,42	0,42	0,4200	-0,7150	-11,35	-25,02	1	(*)
28	0,86	0,86	0,8600	-0,2750	-4,37	-9,62	7	
31	1,26	1,27	1,2650	0,1300	2,06	4,55	1	

(*) Alle Berechnungen ohne diese Daten, die um mehr als 50 % vom Median abweichen

(**) Zweitberechnungen ohne diese Daten

Ergebnisse (Destillation mit SO ₂ -Korrektur)	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	14	13
Minimalwert:	0,809	0,980
Mittelwert:	1,1336	1,1586
Median:	1,1350	1,1350
Maximalwert:	1,305	1,305
Standardabweichung der Labormittelwerte (s _L):	0,137	0,104
Standardfehler des Mittelwertes (u _M):	0,037	0,029
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H):	0,063	0,063
Zielstandardabweichung, experimentell (s _R) (OIV-MA-AS313-02, Ziffer 6.3)	(0,029)	(0,029)
Horrat-Wert (s _L /s _H):	2,17	1,65
Quotient (s _L /s _R):	(4,79)	(3,63)
Quotient (u _M /s _H)	0,58	0,46
Quotient (u _M /s _R)	(1,28)	(1,01)



Zusatzangaben zur Untersuchung

Labor	Verfahren (Kurztext)	Blindwertabzug	SO ₂ -Korrektur	Wiederfindung	Ablesepräzision
4	abweichende Apparatur o. nähere Angabe	ja	keine Korrektur	keine Angabe	0,02
5	OIV sonstig modifiziert	ja	titrimetrisch	>95 %	< 2%
6	Weinsäure + Titration auf pH 8,2	nein	rechnerisch	keine Angabe	keine Angabe
7	OIV ohne SO ₂ Korrektur	keine Angabe	keine Angabe	keine Angabe	keine Angabe
9	OIV sonstig modifiziert	ja	titrimetrisch	98,4	1,7 %
10	OIV mit SO ₂ Korrektur	nein	titrimetrisch	keine Angabe	keine Angabe
15	OIV sonstig modifiziert	ja	titrimetrisch	0,92	
16	AVV mit rechnerischer SO ₂ Korrektur	ja	rechnerisch	95	0,05
17	OIV mit SO ₂ Korrektur	ja	titrimetrisch	97	0,56
18	OIV mit SO ₂ Korrektur	ja	rechnerisch	100,2	0,6
19	AVV ohne SO ₂ Korrektur	ja	keine Korrektur	96	0,5
20	AVV mit rechnerischer SO ₂ Korrektur	ja	titrimetrisch	keine Angabe	keine Angabe
21	AVV mit rechnerischer SO ₂ Korrektur	ja	rechnerisch	99	< 2%
23	OIV ohne SO ₂ Korrektur	ja	keine Korrektur	99,5	0,01
24	OIV mit SO ₂ Korrektur	nein	titrimetrisch	93	< 2%
25	OIV mit SO ₂ Korrektur	ja	titrimetrisch	keine Angabe	keine Angabe
26	OIV mit SO ₂ Korrektur	nein	titrimetrisch	101	< 2%
27	OIV mit SO ₂ Korrektur	nein	titrimetrisch	keine Angabe	keine Angabe
28	FTIR				
31	OIV mit SO ₂ Korrektur	nein	titrimetrisch	keine Angabe	keine Angabe

Die Zusatzangaben sind **stets vollständig erforderlich!** Unterlassene Angaben sind **rot** markiert; besteht ein Widerspruch zur Definition des Parameters oder zur angegebenen Methode sind die Angaben **blau** markiert.

Anmerkungen:

- 1) Es ist nicht nach der **Wiederfindung** zum Zeitpunkt der Laborvergleichsuntersuchung sondern nach dem bei der Validierung des Verfahrens ermittelten Wert respektive der Wiederfindung bei der letzten Überprüfung gefragt. Daher müsste der Wert in jedem Labor vorliegen. Wird der Wert nicht ermittelt, so wird eine wesentliche Streuungsursache außer Kontrolle gelassen.
- 2) Die Angaben zur **Ablesepräzision** sind in Prozent des bei der Titration verbrauchten Titrationsmittelvolumens erbeten. Offensichtlich erfolgte die Angabe in unterschiedlichen Einheiten und ohne Bezug auf das verbrauchte Volumen des Titrationsmittels. Daher können diese Angaben nicht zur Ursachenklärung für erhöhte Streuungen der Laborergebnisse ausgewertet werden.

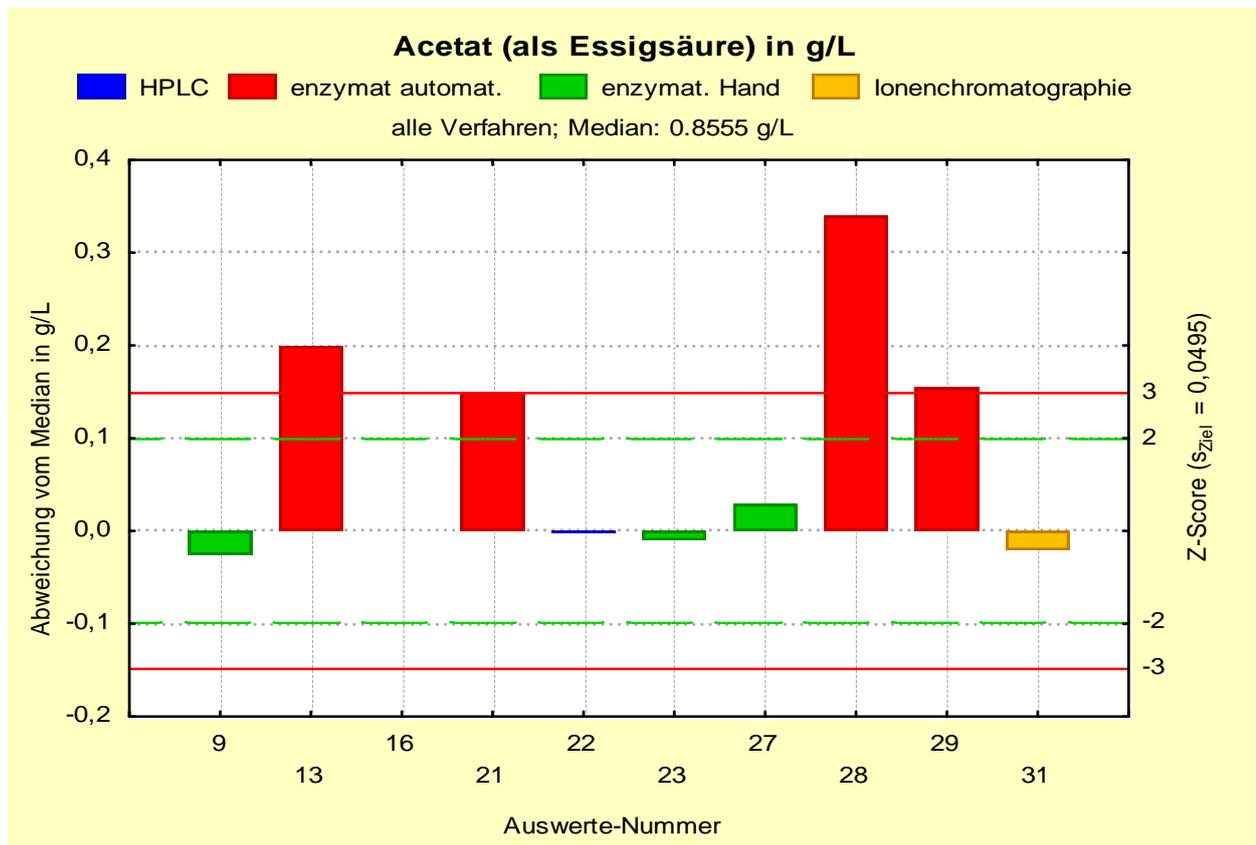
Auf die Besprechung in Abschnitt 3.10.5 wird hingewiesen.

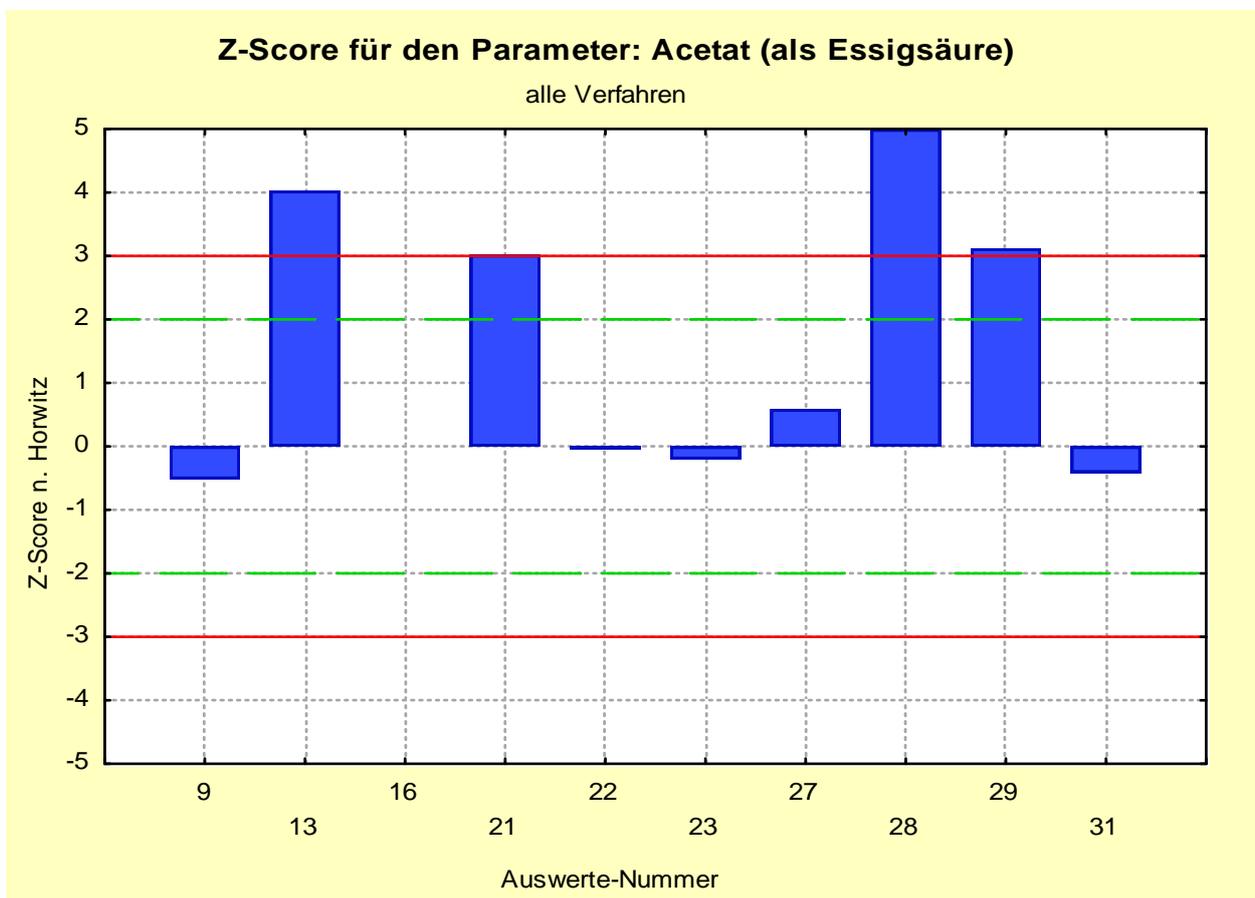
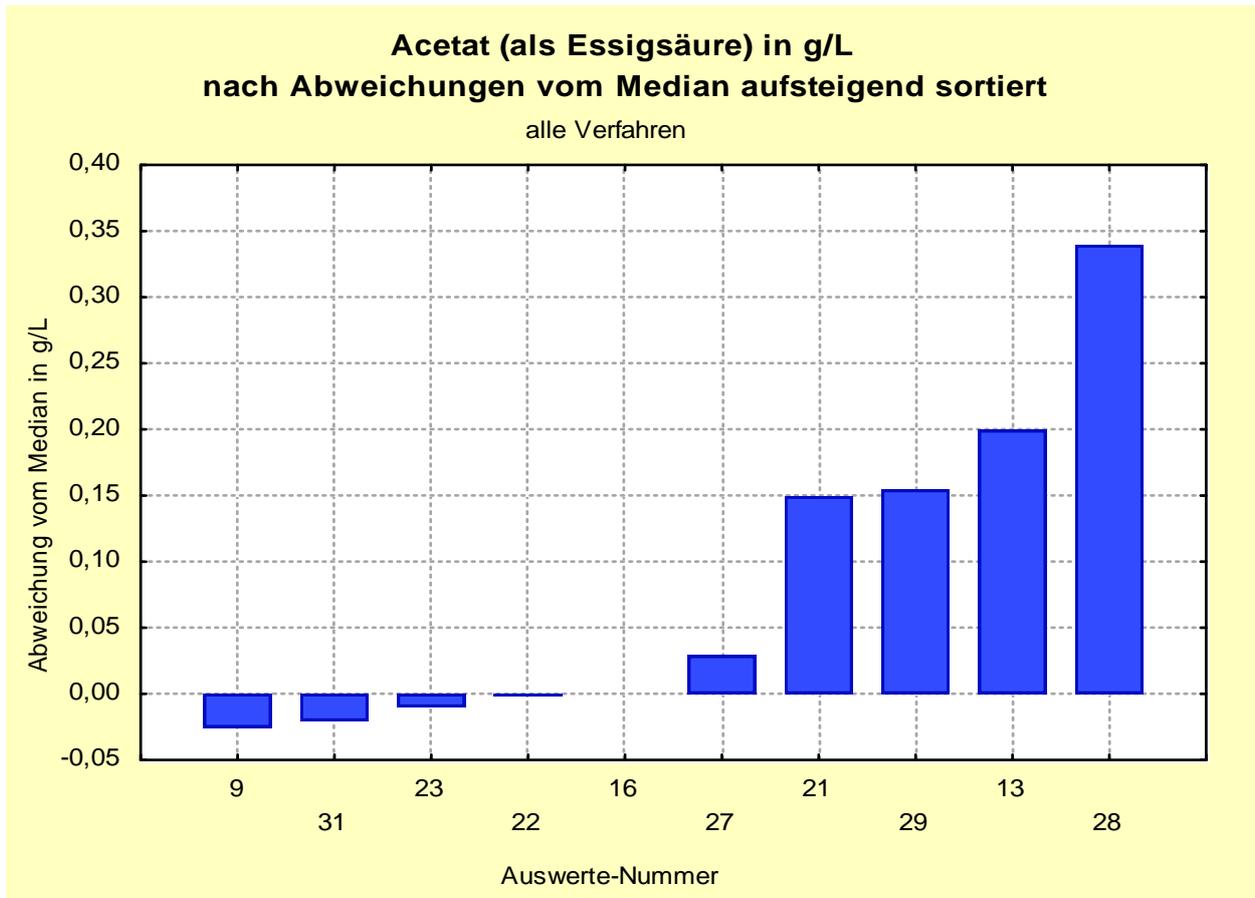
5.15 Acetat (als Essigsäure) [g/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	alle Verfahren		ohne Verfahren 2		Verfahren	Hinweis
				Abweichung	Z-Score _H	Abweichung	Z-Score _H		
9	0,83	0,83	0,830	-0,025	-0,51	-0,019	-0,40	3	
13	1,05	1,06	1,055	0,200	4,03	0,206	4,17	2	
16	0,85	0,86	0,855	0,000	0,00	0,006	0,12	3	
21	1,01	1,00	1,005	0,149	3,02	0,155	3,16	2	
22	0,85	0,86	0,853	-0,002	-0,04	0,004	0,08	1	
23	0,86	0,83	0,845	-0,010	-0,20	-0,004	-0,08	3	
27	0,88	0,89	0,885	0,029	0,59	0,035	0,71	3	
28	1,18	1,21	1,195	0,339	6,85	0,345	7,02	2	(**)
29	1,00	1,02	1,010	0,155	3,12	0,161	3,26	2	
31	0,82	0,85	0,835	-0,020	-0,41	-0,014	-0,29	4	

Erläuterungen: Verfahren 2 = automatisiert enzymatische Bestimmung; Z-Score_H = Z-Score_{Horwitz}
 (**): Zweitberechnungen ohne diese Daten

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten alle Verfahren	berücksichtigte Daten ohne Verfahren 2
Gültige Werte:	10	9	6
Minimalwert:	0,830	0,830	0,830
Mittelwert:	0,937	0,908	0,851
Median:	0,870	0,855	0,849
Maximalwert:	1,195	1,055	0,885
Standardabweichung der Labormittelwerte (s _L):	0,123	0,089	0,019
Standardfehler des Mittelwertes (u _M):	0,039	0,030	0,008
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H):	0,050	0,050	0,049
Zielstandardabweichung, experimentell (s _R) fehlt			
Horvat-Wert (s _L /s _H):	2,46	1,79	0,39
Quotient (u _M /s _H):	0,78	0,60	0,16



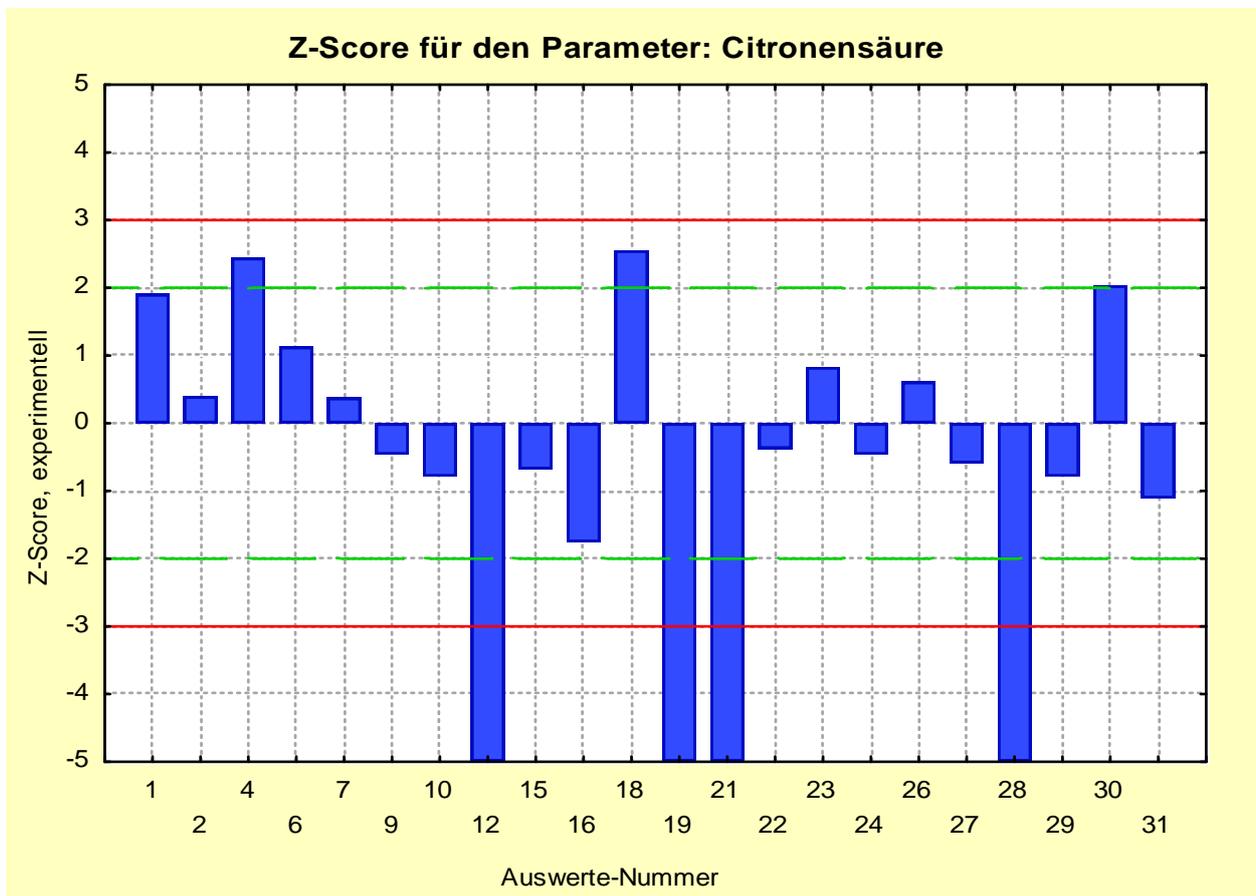
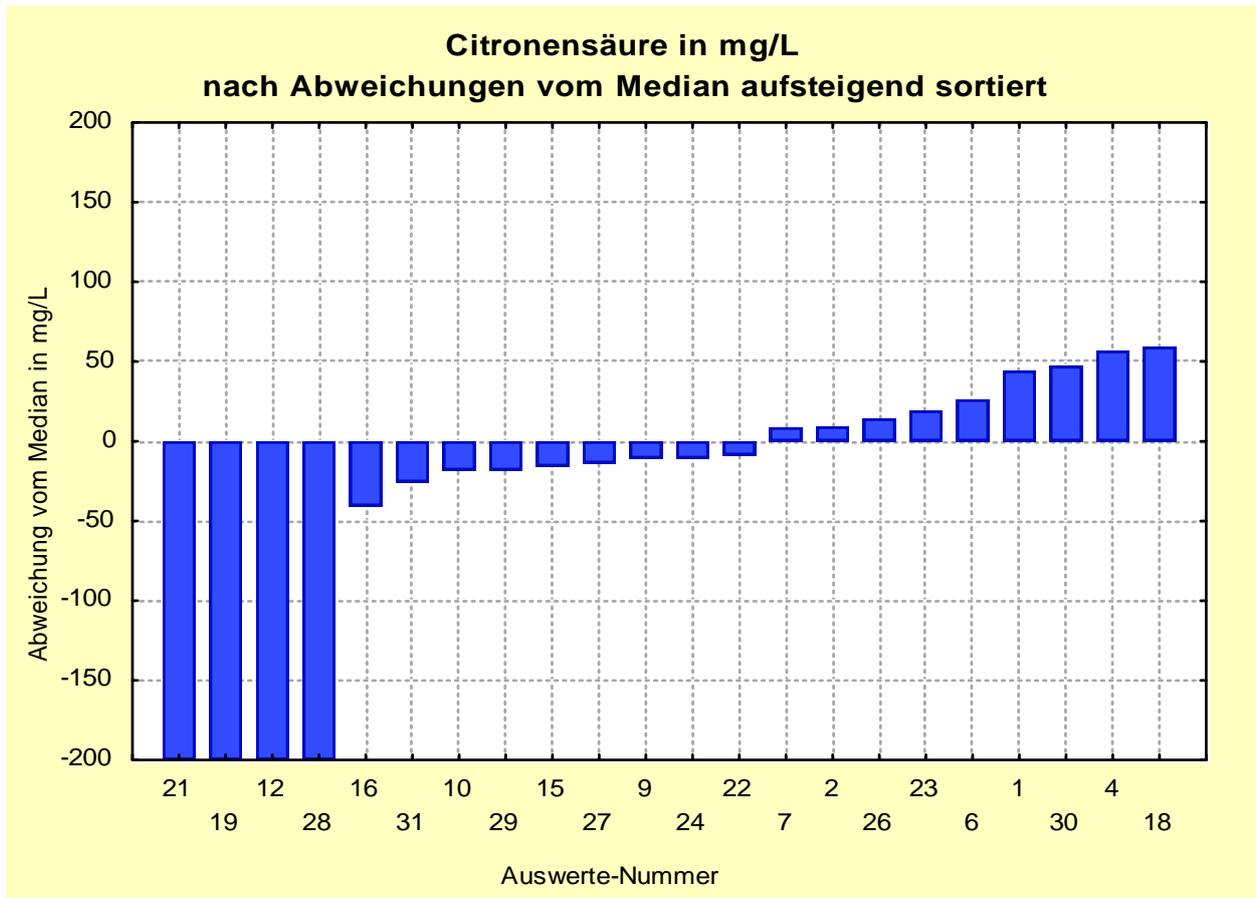


5.16 Citronensäure [mg/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
1	1220,0	1210,0	1215,0	44,3	0,68	1,91	6	
2	1180,0	1180,0	1180,0	9,3	0,14	0,40	8	
4	1175,0	1280,0	1227,5	56,8	0,88	2,44	3	
6	1199,0	1195,0	1197,0	26,3	0,41	1,13	1	
7	1183,0	1176,0	1179,5	8,8	0,14	0,38	1	
9	1160,0	1160,0	1160,0	-10,8	-0,17	-0,46	2	
10	1160,0	1145,0	1152,5	-18,3	-0,28	-0,79	1	
12	1,4	1,4	1,4	-1169,4	-18,08	-50,37	7	(*)
15	1170,0	1140,0	1155,0	-15,8	-0,24	-0,68	2	
16	1140,0	1120,0	1130,0	-40,8	-0,63	-1,76	1	
18	1240,0	1220,0	1230,0	59,3	0,92	2,55	1	
19	1,2	1,2	1,2	-1169,6	-18,08	-50,38	3	(*)
21	0,5	0,5	0,5	-1170,3	-18,10	-50,41	5	(*)
22	1160,0	1164,0	1162,0	-8,8	-0,14	-0,38	7	
23	1190,0	1190,0	1190,0	19,3	0,30	0,83	1	
24	1160,0	1160,0	1160,0	-10,8	-0,17	-0,46	3	
26	1190,0	1180,0	1185,0	14,3	0,22	0,61	1	
27	1150,0	1164,0	1157,0	-13,8	-0,21	-0,59	3	
28	429,0	426,0	427,5	-743,3	-11,49	-32,02	4	(*)
29	1142,0	1163,0	1152,5	-18,3	-0,28	-0,79	7	
30	1207,0	1229,0	1218,0	47,3	0,73	2,04	3	
31	1140,0	1150,0	1145,0	-25,8	-0,40	-1,11	8	

(*) Alle Berechnungen ohne diese Daten, die um mehr als 50 % vom Median abweichen (fehlerhafte Maßeinheit)

Ergebnisse	alle Daten
Gültige Werte:	18
Minimalwert:	1130
Mittelwert:	1177,6
Median:	1170,8
Maximalwert:	1230
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	29,95
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	7,06
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	64,67
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) (OIV-MA-AS313-07, Ziffer 6.3)	23,21
Horrat-Wert (s_L/s_H):	0,46
Quotient (s_L/s_R):	1,29
Quotient (u_M/s_H):	0,11
Quotient (u_M/s_R):	0,30



5.17 Freie Schweflige Säure [mg/L]

Laborergebnisse mit Destillationsverfahren ($z_{\text{Max}} = 4,0$)

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _Horwitz	Verfahren	Hinweis	Reduktion- Abzug
9	73,8	67,5	70,65	-1,35	-0,22	2		nicht erfasst
10	73,8	77,6	75,70	3,70	0,61	1		keine Angabe
13	71,0	73,0	72,00	0,00	0,00	1		nicht erfasst
16	74,3	71,4	72,85	0,85	0,14	2		nicht erfasst
17	67,2	65,0	66,10	-5,90	-0,97	1		ja
18	75,0	74,0	74,50	2,50	0,41	2		nicht erfasst
19	43,5	42,5	43,00	-29,00	-4,79	2	(**)	nicht erfasst
24	63,0	63,0	63,00	-9,00	-1,49	1		nicht erfasst
26	45,4	44,8	45,10	-26,90	-4,44	1	(**)	ja

(**) Zweitberechnungen ohne diese Daten ($z_{\text{Max}} = 4,0$)

Ja: Widerspruch zur Mitteilung der Untersuchungsmethode als Destillation, da hierbei Reduktone nicht erfasst werden

keine Angabe: Die Zusatzangaben sind auch dann erforderlich, wenn sie für das angegebene Verfahrens als selbstverständlich erscheinen.

Laborergebnisse mit Jodometrie

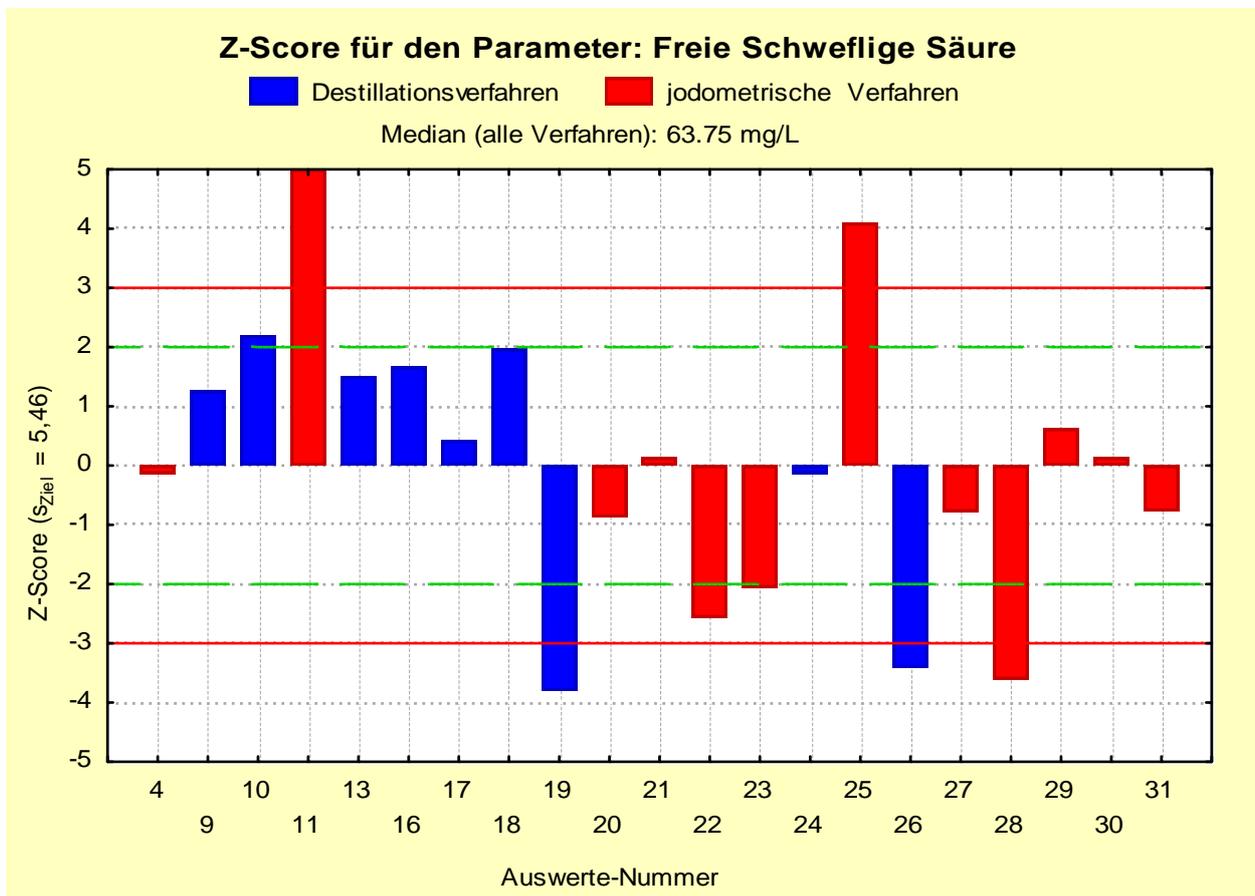
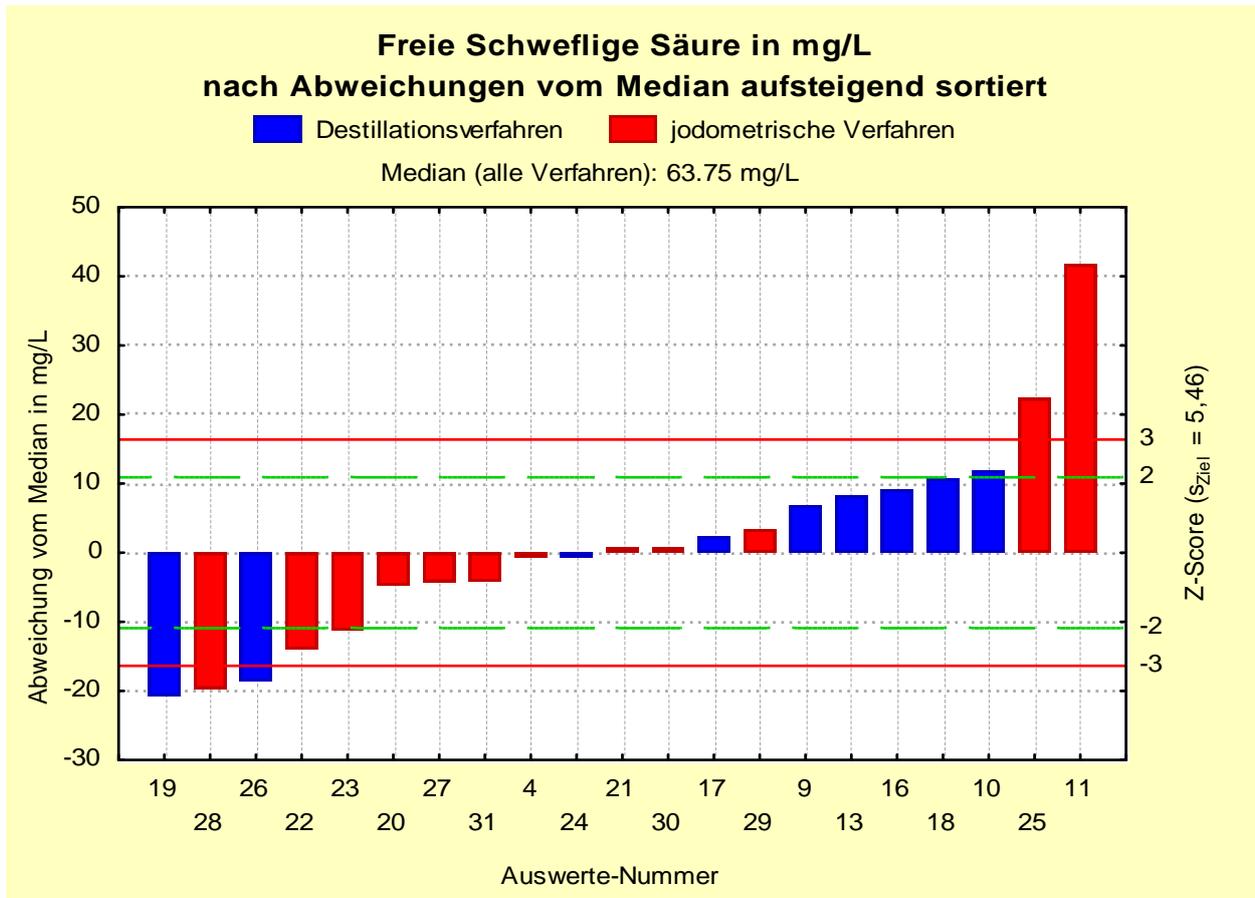
Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _Horwitz	Verfahren	Hinweis	Reduktion- Abzug
4	66,0	60,0	63,00	3,48	0,67	3		ja
11	108,0	103,0	105,50	45,98	8,93	3	(*)	ja
20	58,0	60,0	59,00	-0,52	-0,10	7		ja
21	64,0	65,0	64,50	4,98	0,97	6		ja
22	47,0	52,5	49,75	-9,77	-1,90	3		ja
23	52,0	53,0	52,50	-7,02	-1,36	6		ja
25	86,1	86,1	86,10	26,57	5,16	5	(**)	keine Angabe
27	61,0	58,0	59,50	-0,02	-0,00	3		ja
28	44,4	43,7	44,05	-15,48	-3,01	4		ja
29	65,6	68,7	67,15	7,63	1,48	4		ja
30	67,7	61,3	64,50	4,98	0,97	4		Ja
31	59,9	59,2	59,55	0,02	0,00	3		ja

(*) Alle Berechnungen ohne diese Daten, die um mehr als 50 % vom Median abweichen

(**) Zweitberechnungen ohne diese Daten

keine Angabe: Die Angaben sind unvollständig. Die fehlende Zusatzangabe ist für eine zutreffende Bewertung des Laborergebnisses erforderlich.

Verfahren Ergebnisse	alle		Destillation		Jodometrie	
	alle Daten	alle Daten	ber. Daten	alle Daten	berücksichtigte Daten	
Gültige Werte:	20	9	7	11	10	
Minimalwert:	43,0	43,0	63,0	44,0	44,0	
Mittelwert:	62,63	64,77	70,69	60,87	58,35	
Median:	63,75	70,65	72,00	59,55	59,52	
Maximalwert:	86,1	75,7	75,7	86,1	67,2	
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	11,465	12,410	4,586	10,912	7,383	
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	2,564	4,137	1,733	3,290	2,335	
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	5,458	5,955	6,052	5,151	5,149	
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) fehlt						
Horrat-Wert (s_L/s_H):	2,10	2,08	0,76	2,12	1,43	
Quotient (u_M/s_H)	0,47	0,69	0,29	0,64	0,45	



5.18 Gesamte Schweflige Säure [mg/L]

Berechnung der Z-Score auf der Basis der Ergebnisse mit Destillationsverfahren

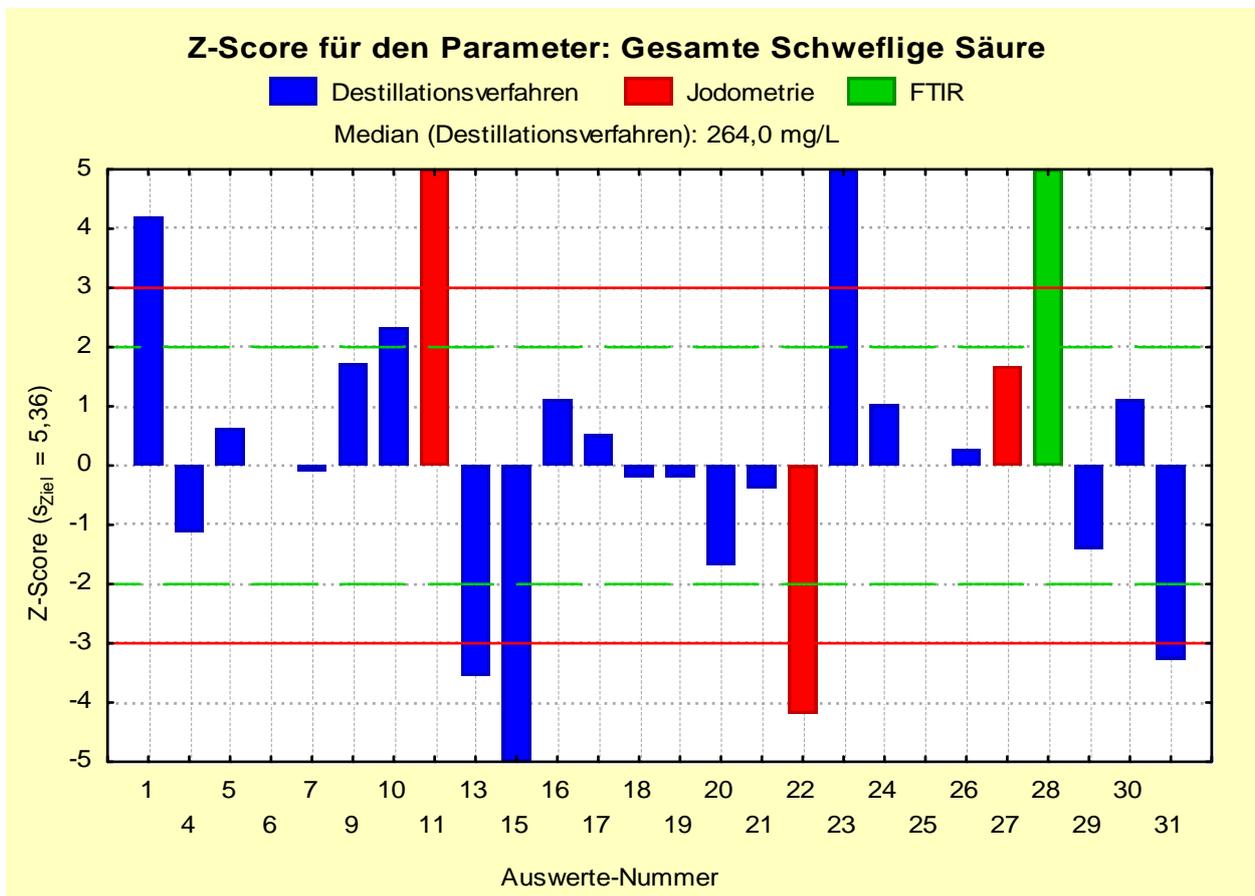
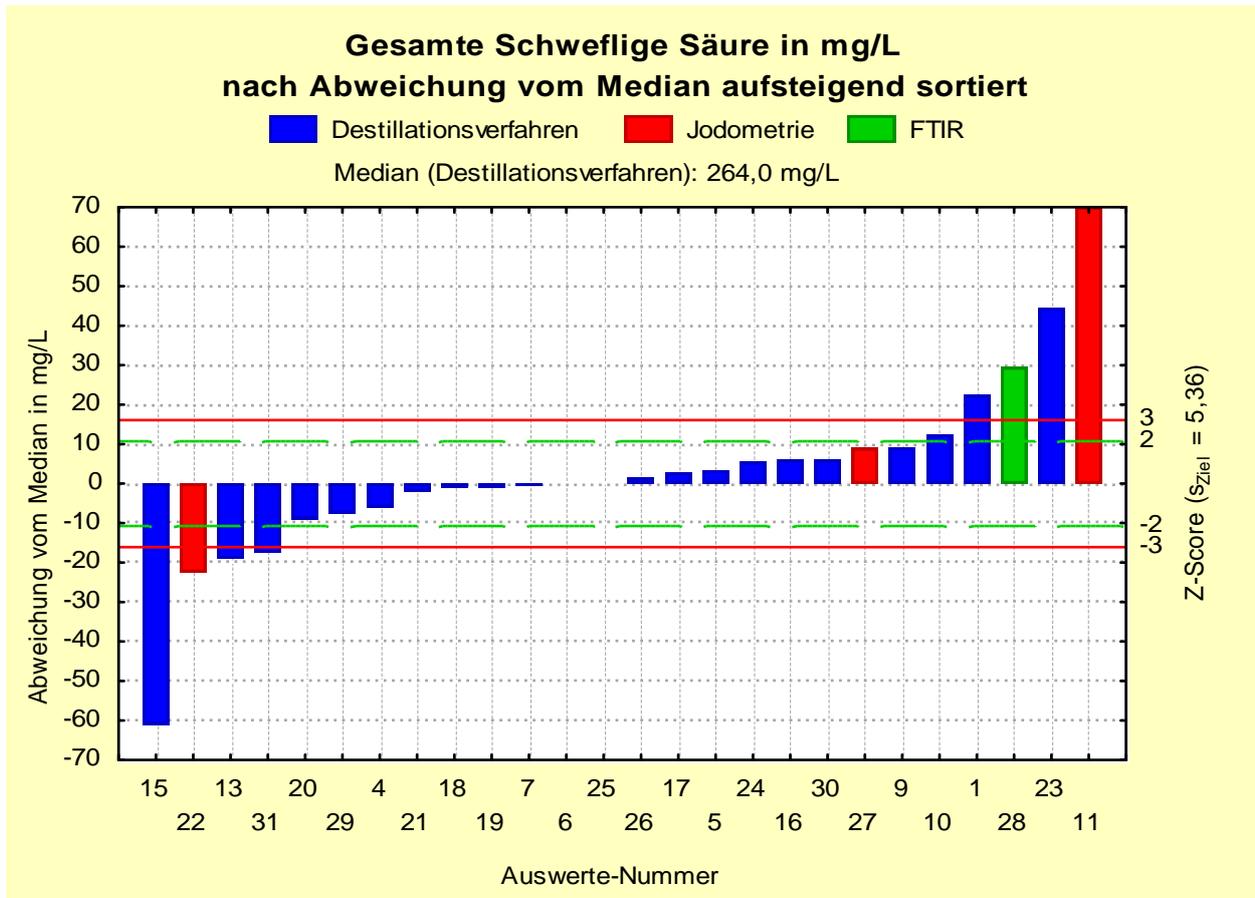
Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Verfahren	Hinweis
1	286,0	287,0	286,50	22,50	1,23	4,20	5	
4	261,0	255,0	258,00	-6,00	-0,33	-1,12	6	
5	264,8	270,0	267,40	3,40	0,19	0,63	4	
6	264,0	264,0	264,00	0,00	0,00	0,00	1	
7	264,0	263,0	263,50	-0,50	-0,03	-0,09	6	
9	273,1	273,3	273,20	9,20	0,50	1,72	1	
10	276,0	277,0	276,50	12,50	0,68	2,33	1	
11	472,0	458,0	465,00	201,00	11,01	37,52	3	(*)
13	242,0	248,0	245,00	-19,00	-1,04	-3,55	1	
15	206,0	200,0	203,00	-61,00	-3,34	-11,39	9	(**)
16	269,0	271,0	270,00	6,00	0,33	1,12	2	
17	269,6	264,0	266,80	2,80	0,15	0,52	1	
18	262,0	264,0	263,00	-1,00	-0,05	-0,19	1	
19	262,0	264,0	263,00	-1,00	-0,05	-0,19	1	
20	252,0	258,0	255,00	-9,00	-0,49	-1,68	7	
21	258,0	266,0	262,00	-2,00	-0,11	-0,37	6	
22	239,6	243,6	241,60	-22,40	-1,23	-4,18	3	
23	309,0	308,0	308,50	44,50	2,44	8,31	6	(**)
24	270,0	269,0	269,50	5,50	0,30	1,03	1	
25	264,0	264,0	264,00	0,00	0,00	0,00	4	
26	266,0	265,0	265,50	1,50	0,08	0,28	1	
27	267,0	279,0	273,00	9,00	0,49	1,68	3	
28	293,0	294,0	293,50	29,50	1,62	5,51	8	(***)
29	256,0	257,0	256,50	-7,50	-0,41	-1,40	6	
30	270,0		270,00	6,00	0,33	1,12	1	
31	247,0	246,0	246,50	-17,50	-0,96	-3,27	1	

(*) Alle Berechnungen ohne diese jodometrisch bestimmten Daten, die um mehr als 50 % vom Median abweichen

(**) Zweitberechnungen für alle Verfahren und Destillationsverfahren ohne diese Daten aus Destillationsverfahren

(***) Zweitberechnungen für alle Verfahren ohne diese Daten aus FTIR-Verfahren

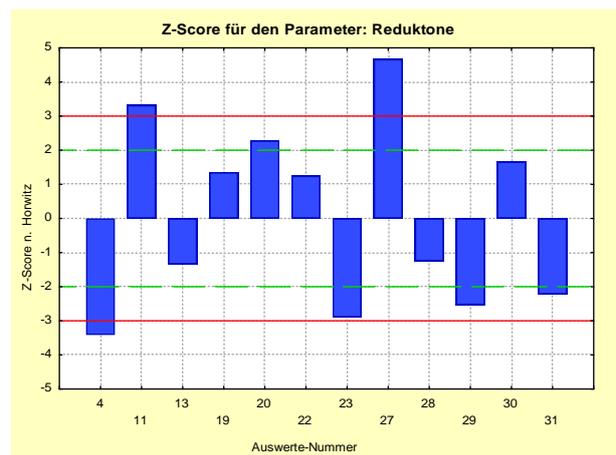
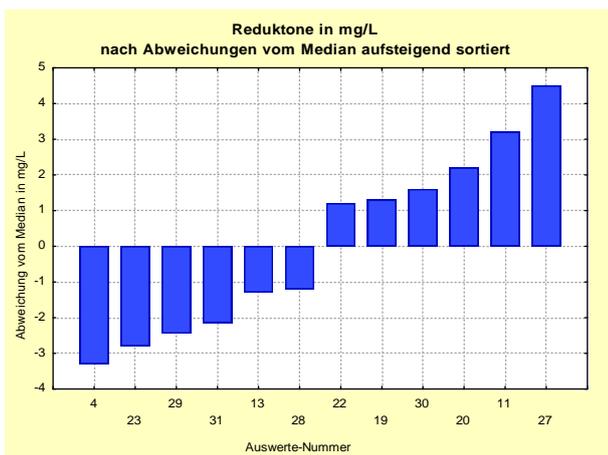
Ergebnisse	alle Verfahren		Destillationsverfahren	
	alle Daten	berücksichtigte Daten	alle Daten	berücksichtigte Daten
.Gültige Werte:	25	22	22	20
Minimalwert:	203,0	241,6	203,0	245,0
Mittelwert:	264,22	263,66	263,52	264,30
Median:	264,00	264,00	264,00	264,00
Maximalwert:	308,5	286,5	308,5	286,5
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	19,225	10,461	18,789	9,504
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	3,845	2,230	4,006	2,125
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	18,249	18,249	18,249	18,249
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R) (OIV-MA-AS323-04A, Ziffer 2.2.4.4)	5,357	5,357	5,357	5,357
Horrat-Wert (s_L/s_H):	1,05	0,57	1,03	0,52
Quotient (s_L/s_R):	3,59	1,95	3,51	1,77
Quotient (u_M/s_H)	0,21	0,12	0,22	0,12
Quotient (u_M/s_R)	0,72	0,42	0,75	0,40



5.19 Reduktone

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Verfahren	Hinweis
4	5,0	<= 0	5,00	-3,29	-3,41	1	
11	11,5	11,5	11,50	3,21	3,32	1	
13	7,0	7,0	7,00	-1,29	-1,34	1	
19	9,7	9,5	9,60	1,30	1,35	1	
20	10,0	11,0	10,50	2,21	2,28	1	
22	9,1	9,9	9,50	1,21	1,25	1	
23	5,0	6,0	5,50	-2,79	-2,90	1	
27	12,8	12,8	12,80	4,51	4,67	1	
28	7,1	7,1	7,09	-1,21	-1,25	1	
29	4,9	6,8	5,85	-2,45	-2,53	1	
30	10,5	9,3	9,90	1,61	1,66	1	
31	5,6	6,7	6,15	-2,14	-2,22	1	

Ergebnisse	alle Daten
Gültige Werte:	12
Minimalwert:	5,0
Mittelwert:	8,37
Median:	8,29
Maximalwert:	12,8
Standardabweichung der Labormittelwerte (s_L):	2,585
Standardfehler des Mittelwertes (u_M):	0,746
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H):	0,965
Zielstandardabweichung, experimentell (s_R); fehlt	
Horvat-Wert (s_L/s_H):	2,68
Quotient (u_M/s_H):	0,77



6 Verzeichnis der verwendeten Verfahren

6.1 Relative Dichte 20 °C/20 °C

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2A und 4 (Typ I-Methode: Pyknometrie)	3
2	OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2A und 4 (Typ I-Methode: Pyknometrie), modifiziert	3
3	OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2B und 5 (Typ I-Methode: elektronische Dichtebestimmung [Biegeschwinger])	18
4	OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2B und 5 (Typ I-Methode: Hydrostatische Waage), modifiziert	1
5	Allgemeine Verwaltungsvorschrift Kap. V.1; Franck-Junge, Weinanalytik, B.V.1	1
6	Amtliche Sammlung nach § 64 LFGB L 36.00-3 (Pyknometrie)	1
7	Schweizer. Lebensmittelbuch SLMB. Methode Nr. 832, mit Schwingungs-Resonanz-Densitometer (Biegeschwinger)	1
8	pyknometrisch	2
9	Methodensammlung der Internationalen Fruchtsaftunion Nr. 1A [Biegeschwinger]	1

6.2 Gesamtalkohol [%vol]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	Vorhandener Alkohol [%vol] + (Vergärbare [Gesamt]zucker [g/L] * 0,47 / 7,8924)	9
2	Vorhandener Alkohol [%vol] + Vergärbare [Gesamt]zucker [g/100ml] * 0,6	2
3	Vorhandener Alkohol [%vol] + Vergärbare [Gesamt]zucker [g/L] * 0,465 * 0,1267	12

6.3 Vorhandener Alkohol [%vol]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS312-01A Nr. 2.1 und 2.2 A oder Nr. 3 und Nr. 4 A (Typ I-Methode: Pyknometrie); setzt 200 ml Destillat voraus!	2
2	OIV-MA-AS312-01A Nr. 2.1 und 2.2 A oder Nr. 3 und Nr. 4 A (Typ I-Methode: Pyknometrie), modifiziert	5
3	OIV-MA-AS312-01A Nr. 2.1 und 2.2 B oder Nr. 3 und Nr. 4 B (Typ I-Methode: elektronische Densitometrie [Biegeschwinger]); 200 ml Destillat!	3
4	OIV-MA-AS312-01A Nr. 2.1 und 2.2 B oder Nr. 3 und Nr. 4 B (Typ I-Methode: elektronische Densitometrie [Biegeschwinger]), modifiziert	7
5	OIV-MA-AS312-01A Nr. 2.1 und 2.2 C oder Nr. 3 und Nr. 4 C (Typ I-Methode mit hydrostatischer Waage), modifiziert	1
6	Allgemeine Verwaltungsvorschrift Kap. V. 2; Franck-Junge, Weinanalytik B.V.2	1
7	Schweizer. Lebensmittelbuch SLMB, Methode Nr. 835 (neutralisiert, destilliert, Destillatdichte mit elektronischer Densitometrie [Biegeschwinger])	1
8	einfache Destillation ohne Neutralisation; Destillatdichte mit elektronischer Densitometrie (Biegeschwinger)	1
9	einfache Destillation ohne Neutralisation; Dichte des Destillats pyknometrisch bestimmt	2
10	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), diverse Ausführungsformen	1
11	FTIR-Spektroskopie (mittleres Infrarot; z.B. WineScan)	1
12	NIR-Spektroskopie	5
13	GC/FID	1

6.4 Gesamtextrakt [g/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS2-03B (Typ IV-Methode; Berechnung nach Tabarie mit Korrektur für Flüchtige Säure)	5
2	OIV-MA-AS2-03B (Typ IV-Methode; Berechnung nach Tabarie mit Korrektur für Flüchtige Säure), modifiziert	4
3	Allg. Verwaltungsvorschrift Kap. V.3a oder Franck-Junge, Weinanalytik B.V.3a (Auffüllen des Destillationsrückstandes; "indirekter Extrakt")	2
4	Allg. Verwaltungsvorschrift Kap. V.3b oder Franck-Junge, Weinanalytik B.V.3b (Bestimmung durch Eindampfen; "direkter Extrakt"), mod. 70 °C	1
5	Allgemeine Verwaltungsvorschrift Kap. V.3c oder Franck, Weinanalytik B.V.3c (Berechnung nach Tabarie; "berechneter Extrakt")	2
6	Amtliche Sammlung nach § 64 LFGB Nr. L 37.00-1	3
7	berechnet nach Tabarie	9
8	berechnet aus Dichte und Refraktion (Berechnung nach Würdig)	1
9	FTIR-Spektroskopie (mittleres Infrarot, z.B. WineScan)	1
10	Biegeschwinger, berechnet (die Angabe lässt die eigentliche Arbeitsweise nicht erkennen)	1

6.5 Vergärbare Zucker [g/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	VO(EWG) Nr. 2676/90, Anhang Nr. 5.2.1.1 und 5.2.2 oder 5.3.1.2 mit 5.4 (gleich OIV-MA-AS311-01B mit OIV-MA-AS311-01C, zurückgezogen)	1
2	OIV-MA-AS311-02 (Typ II-Methode; enzymatisch als Summe aus Glucose und Fructose)	10
3	OIV-MA-AS311-02 (Typ II-Methode; enzymatisch als Summe aus Glucose und Fructose), modifiziert	2
4	OIV-MA-AS311-03, modifiziert (Typ II-Methode; HPLC, Säule und/oder Detektor verän- dert, d.h. alle anderen HPLC-Ausführungsformen)	2
5	Verfahren nach Rebelein	2
6	Verfahren nach Luff-Schoorl	1
7	Verfahren nach Fehling (Licor de Fehling, mit Aktivkohle entfärbt)	1
8	FTIR-Spektroskopie (mittleres Infrarot; z.B. WineScan)	2
9	berechnet nach HPLC-Bestimmung	4

6.6 Glucose [g/L] und Fructose [g/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS311-02 (Typ II-Methode; enzymatisch)	7
2	OIV-MA-AS311-03 (Typ II-Methode; Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) an C18-Säule mit Refraktionsdetektor)	3
3	OIV-MA-AS311-03, modifiziert (Typ II-Methode; HPLC Säule und/oder Detektor verän- dert, d.h. alle anderen HPLC-Ausführungsformen)	4
4	Enzymatisch nach r-biopharm / Roche Nr. 10 716 260 035	5
5	Enzymatisch nach r-biopharm / Roche Nr. 10 139 106 035	1
6	Enzymatisch nach r-biopharm / Roche Nr. 10 139 041 035 + PGF127396	1
7	enzymatisch, Test-Satz von ThermoScientific	3
8	FTIR-Spektroskopie (mittleres Infrarot; z.B. WineScan)	1
9	Enzymatisch nach r-biopharm / Roche Nr. 10716251035	1
10	Ionenchromatographie/ED (das verwendete Kürzel ist nicht allgemein verständlich)	1

6.7 Gesamtsäure [g/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS313-01 Nr. 5.2 (Typ I-Methode, potentiometrisch)	20
2	OIV-MA-AS313-01 Nr. 5.2 (Typ I-Methode, potentiometrisch), modifiziert	3
3	OIV-MA-AS313-01 Nr. 5.3 (Typ I-Methode, mit Bromthymolblau, Farbvergleichslösung)	1
4	Methodensammlung der Internationalen Fruchtsaftunion Nr. 3	1
5	Amtliche Sammlung nach § 64 LFGB Nr. L 31.00-3 (nur modifizierte Titration bis pH 7,0)	1
6	FTIR-Spektroskopie (mittleres Infrarot; z.B. WineScan)	1

6.8 Weinsäure [g/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	Schnellmethode nach Rebelein (Farbreaktion mit Vanadinsäure/Ammoniumvanadat in essigsauer Silbernitratlösung mit Kohlezusatz) gleich SLMB, Methode Nr. 845	2
2	HPLC, diverse Ausführungsformen	7
3	Ionenchromatographie, verschiedene Ausführungsformen	5
4	Automatisierte kolorimetrische Methode; Thermo Scientific Ref.: 984309	2
5	FTIR-Spektroskopie (mittleres Infrarot; z.B. WineScan)	2
6	R-Biopharm Enzytec TM Color Tartaric Acid; Umsetzung mit Vanadat	1
7	Rebelein: Die Methodenangabe ist unzureichend. Es existieren zwei Verfahren	1

6.9 Äpfelsäure, gesamt [g/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS313-11 und OIV-MA-AS313-12A/12B (Typ II-Methoden, enzymatisch)	3
2	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), verschiedene Ausführungsformen	5
3	Enzymatisch, Summe von D- und L-Form	3
4	Ionenchromatographie, verschiedene Ausführungsformen	3

6.10 L-Äpfelsäure [g/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS313-11 (Typ II-Methode, enzymatisches Verfahren)	8
2	OIV-MA-AS313-11 (Typ II-Methode, enzymatisches Verfahren), modifiziert	1
3	L-Äpfelsäure, enzymatisch	8
4	Enantiomerenverhältnis per GC-MS nach Derivatisierung und chiraler Separation	1

6.11 Milchsäure, gesamt [g/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS313-07 Nr. 5.1 (Typ II-Methode, gemeinsame, enzymatische Bestimmung von L- und D-Milchsäure)	6
2	Enzymatisch, Summe von D- und L-Milchsäure nach Roche / r-biopharm Nr. 11112821035	7
3	Summe aus D- und L-Milchsäure; enzymatisch Test-Satz v. Thermo Fisher 984306 + 984308 oder REF 5240/5260	3
4	HPLC, verschiedene Ausführungsformen	4
5	Ionenchromatographie, verschiedene Ausführungsformen	2

6.12 L-Milchsäure [g/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS313-07 Nr. 5.2 (Typ II-Methode, enzymatisch nur L-Milchsäure)	7
2	OIV-MA-AS313-07 Nr. 5.2 (Typ II-Methode, enzymatisch nur L-Milchsäure), modifiziert	1
3	Enzymatisch, L-Milchsäure nach Roche / r-biopharm Nr. 10139084035	2
4	Enzymatisch, L-Milchsäure nach Roche / r-biopharm Nr. 11112821035	5
5	Enzymatisch, L-Milchsäure; Thermo Fisher Scientific Ref 984308 bzw. Enzytek Ref 5260	5
6	Enantiomerenverhältnis per GC-MS nach Derivatisierung und chiraler Separation	1

6.13 Flüchtige Säure [g/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS313-02 (Typ I-Methode; 20 ml Probe, einschl. SO ₂ -Korrektur aber ohne Sorbinsäure-Korrektur)	8
2	OIV-MA-AS313-02 (Typ I-Methode; 20 ml Probe, ohne SO ₂ - und Sorbinsäure-Korrektur)	2
3	OIV-MA-AS313-02 (Typ I-Methode; weitere Modifikationen)	3
4	Allg. Verwaltungsvorschrift (AVV) Nr. 8 a) aa) Halbmikroverfahren oder Frank-Junge B.V.8 a) aa) (ohne SO ₂ -Korrektur)	1
5	Allg. Verwaltungsvorschrift Nr. 8 a) aa) Halbmikroverfahren oder Frank-Junge B.V.8 a) aa) (mit SO ₂ -Korrektur)	1
6	Allg. Verwaltungsvorschrift Nr. 8a mit rechnerischer SO ₂ -Korrektur nach A. Schmitt (Aktuelle Weinanalytik, 3. Aufl., S. 124; I 1.)	2
7	FTIR-Spektroskopie (mittleres Infrarot; z.B. WineScan)	1
8	Halbmikrodestillation mit von der AVV abweichender Apparatur; nähere Angaben fehlen!	1
9	Wasserdampfdestillation nach Weinsäurezusatz, Titration mit NAOH bis pH 8,2	1

6.14 Acetat (als Essigsäure) [g/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	1
2	enzymatisch, automatisiert; Thermo Fisher REF: 984318; REF: 984303; Enzytek 5226	4
3	enzymatisch, manuell; Roche/ r-biopharm Nr. 10148261035	4
4	Ionenchromatographie	1

6.15 Citronensäure [mg/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS313-09 (Typ II-Methode, enzymatisch)	7
2	OIV-MA-AS313-09 (Typ II-Methode, enzymatisch), modifiziert	2
3	enzymatisch nach Roche / r-biopharm Nr. 10139076035	5
4	enzymatisch nach Roche / r-biopharm Nr. 10139076035, automatisiert bzw. Test-Kit r-biopharm E 1214	1
5	Mit SCIL-Testsatz Nr. 1214, automatisiert	1
6	enzymatisch, Testsatz von ThermoScientific	1
7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), verschiedene Ausführungsformen	3
8	Ionenchromatographie, diverse Ausführungsformen	2
9	Angabe der Methode fehlt	9

6.16 Reduktone

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	Jodometrische Bestimmung, z.B. nach OIV-MA-AS323-04B	13

6.17 Freie Schweflige Säure [mg/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS323-04A (Typ II-Methode, Destillation bei 10 °C nach Paul)	5
2	OIV-MA-AS323-04A (Typ II-Methode, Destillation nach Paul), modifiziert	4
3	OIV-MA-AS323-04B (Typ IV-Methode, Jodometrie)	5
4	OIV-MA-AS323-04B (Typ IV-Methode, Jodometrie, modifiziert durch elektrometrische Endpunktbestimmung an Platinelektrode)	3
5	Allgemeine Verwaltungsvorschrift Kapitel V.28 Ba oder Franck-Junge, Weinanalytik B.V.28 Ba: Jodometrische Titration (Stärke)	1
6	Jodometrisches Titrationsverfahren nach Rebelein	2
7	A. Schmitt, Aktuelle Weinanalytik, S. 103 Nr.1.2 (Jodometrie); Reduktone S. 112 Nr.3	1

6.18 Gesamte Schweflige Säure [mg/L]

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Anzahl der Laboratorien
1	OIV-MA-AS323-04A (Typ II-Methode, Destillation nach Paul bei Siedehitze)	11
2	OIV-MA-AS323-04A (Typ II-Methode, Destillation nach Paul bei Siedehitze), modifiziert	1
3	OIV-MA-AS323-04B (Typ IV-Methode, Jodometrie)	3
4	Allgemeine Verwaltungsvorschrift Kapitel V.28 A; Franck-Junge, Weinanalytik, B.V.28 A (Verfahren nach Reith-Willems)	2
5	Methodensammlung der Internationalen Fruchtsaftunion Nr. 7A (Destillationsmethode)	1
6	Destillationsverfahren nach Rebelein	5
7	A. Schmitt, Aktuelle Weinanalytik, Seite 111 Nr. 2.5. (Destillationsverfahren nach Jakob)	1
8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (z.B. FOSS WSC SO2)	1
9	Jodometrie mit elektrometrischer Endpunktbestimmung an Platinelektrode nach Wasserdampf-Destillation	1

7 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

ADM Wild Europe GmbH & Co.KG,69214 Eppelheim (Deutschland)
Amt für Verbraucherschutz, Chemische und Lebensmitteluntersuchung,40468 Düsseldorf (Deutschland)
ANALYTEC - Labor für Lebensmitteluntersuchung und Umweltanalytik ZT-GmbH,5020 Salzburg (Österreich)
Badischer Winzerkeller eG,79206 Breisach (Deutschland)
Bayerische Landesanstalt für Weinbau u. Gartenbau - Abteilung Kellerwirtschaft,97209 Veitshöchheim (Deutschland)
Bildungs- und Wissenschaftszentrum der Bundesfinanzverwaltung,10409 Berlin (Deutschland)
Bildungs- und Wissenschaftszentrum der Bundesfinanzverwaltung,22523 Hamburg (Deutschland)
Bildungs- und Wissenschaftszentrum der Bundesfinanzverwaltung,85570 Markt Schwaben (Deutschland)
Bioinstitut d.o.o.,40000 Cakovec (Kroatien)
Bundesinstitut für Risikobewertung,10589 Berlin (Deutschland)
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg,79114 Freiburg (Deutschland)
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Münsterland-Emscher-Lippe Aö,48147 Münster (Deutschland)
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Rheinland,50354 Hürth (Deutschland)
Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum DLR Mosel,54470 Bernkastel-Kues (Deutschland)
Institut für Hygiene und Umwelt,20539 Hamburg (Deutschland)
Labor Haase-Aschoff,55543 Bad Kreuznach (Deutschland)
Laboratory of Customs & Excises,3000 Leuven (Belgien)
Landesamt für Verbraucherschutz Sachsen-Anhalt,06112 Halle (Deutschland)
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Standort Wiesbaden,65203 Wiesbaden (Deutschland)
Landeslabor Berlin-Brandenburg, Laborstandort Berlin,10557 Berlin (Deutschland)
Landeslabor Schleswig-Holstein,24537 Neumünster (Deutschland)
Landesuntersuchungsamt für Chemie, Hygiene und Veterinärmedizin,28217 Bremen (Deutschland)
Landesuntersuchungsanstalt für das Gesundheits- und Veterinärwesen Sachsen,01099 Dresden (Deutschland)
LVA GmbH,3400 Klosterneuburg (Österreich)
Niederrhein-Gold, Teerstegen GmbH & Co.KG,47447 Moers (Deutschland)
Oberzolldirektion Bern,3003 Bern (Schweiz)
Peter Mertes KG,54470 Bernkastel-Kues (Deutschland)
Servicio Agrícola y Ganadero, Unidad de Química Enológica,9020000 Santiago (Chile)
Staatliches Weinbauinstitut Versuchs- und Forschungsanstalt,79100 Freiburg (Deutschland)
Synlab Umweltinstitut GmbH,71732 Tamm (Deutschland)
Thüringer Landesamt für Verbraucherschutz,99947 Bad Langensalza (Deutschland)