

RESOLUTION OIV-OENO 687-2023

VALIDIERUNG DER METHODE ZUR BESTIMMUNG VON SORBINSÄURE IN WEIN MITTELS FLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHIE (OENO 6/2006)

HINWEIS: Folgende Resolution wird durch die vorliegende Resolution geändert:
- OENO 6/2006

DIE GENERALVERSAMMLUNG,
GESTÜTZT auf Artikel 2 Absatz IV des Übereinkommens vom 3. April 2001 zur
Gründung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein,
AUF VORSCHLAG der Unterkommission „Analysemethoden“,
GESTÜTZT auf die Resolution OENO 6/2006 „Bestimmung des Gehalts an
Sorbinsäure, Benzoesäure und Salicylsäure in Wein mittels
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie“, die 2006 angenommen wurde,
IN DER ERWÄGUNG, dass die Validierung nur Sorbinsäure betrifft,
BESCHLIESST, den Anhang A „Validierung der Methode zur Bestimmung von
Sorbinsäure in Wein mittels Flüssigchromatographie“ hinzuzufügen und die Typ IV--
Methode für Sorbinsäure in eine Typ II-Methode abzuändern.
BESCHLIESST, die Resolution OIV-OENO 06-2006 „Bestimmung von Sorbinsäure,
Benzoesäure und Salicylsäure in Wein durch
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie“ und somit die Methode OIV AS 313-20 wie
folgt zu ändern, wobei die Änderungen dadurch kenntlich gemacht wurden, dass die
hinzugefügten Elemente fett markiert und die entfallenden Passagen durchgestrichen
wurden:

2. Anwendungsbereich

Alle Weine und Traubenmoste, insbesondere solche, die nur Spuren von Sorbinsäure,
Benzoesäure oder Salicylsäure enthalten können (~~Nachweis ab 1 mg/l~~).

3. Prinzip

Die Antiseptika werden durch Direkteinspritzung der Probe in eine Säule mittels
Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC) unter

Verwendung eines UV-Detektors ~~bei einer Wellenlänge von 235 nm^[1]~~ (1) bestimmt.

4.11. Wasser-Alkohol-Lösung (50 %) oder eine andere geeignete Konzentration: 500 ml reinen Alkohol (4.10) in einen 1 Liter-Messkolben geben und mit destilliertem Wasser (4.1) bis zur Marke auffüllen

5.7. UV-Detektor für Wellenlängen von 235 nm (1), ausgestattet mit einer Flusszelle für die HPLC (z.B. 8 µl für 1 cm Schichtdicke)

5.8. HPLC-Säule mit Octadecyl-(C18)-modifiziertem Kieselgel, Porendurchmesser 5 µm, Länge 20 cm, Innendurchmesser 4 mm (1)

6.2. Das Elutionsmittel (4.6) 5 Minuten im Ultraschallbad (5.2) oder auf andere geeignete Weise entgasen.

6.3. Das Lösungsmittel unter Verwendung der Vorrichtung in Ziffer (5.43) filtrieren.

8. Berechnung

Nach Lokalisierung der Peaks der in der Probe zu bestimmenden Säuren werden die Peakflächen mit denen der Säuren einer Surrogatlösung (4.13) mit bekannter Konzentration C verglichen.

Zum Beispiel sei s die Peakfläche der zu bestimmenden Säure und S die Peakfläche der Lösung (4.13) mit der Konzentration C

$$X_{(in\ der\ Probe)} = C \times \frac{s}{S} \text{ in. mg/l}$$

Es kann auch eine Kalibrierkurve verwendet und die Konzentration durch Interpolation bestimmt werden.

9. Eigenschaften der Methode

9.1 Für Sorbinsäure

Der Ringversuch und seine Ergebnisse sind in Anhang A dargestellt.

- $r = 0.0148 x + 0.5498$
- $R = 0.0936 x + 1.5542$
- x: Sorbinsäure-Konzentration (mg/l)

9.2 Für Benzoesäure und Salicylsäure

| | Sorbinsäure | Benzoesäure | Salicylsäure |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Linearitätsbereich | 0 bis 200 mg/l | 0 bis 200 mg/l | 0 bis 200 mg/l |
| Genauigkeit (Wiederfindungs-rate) | > 90 % | > 90 % | > 90 % |
| Wiederholbarkeit: r* | 2 % | 3 % | 8 % |
| Vergleichbarkeit: R* | 8 % | 9 % | 12 % |
| Nachweisgrenze | 3 mg/l | 3 mg/l | 3 mg/l |
| Bestimmungsgrenze | 5 mg/l | 6 mg/l | 7 mg/l |
| Messunsicherheit | 11 % | 12 % | 13 % |

ANHANG A - Statistische Daten anhand der Ergebnisse der Ringversuche

Die folgenden Parameter wurden im Rahmen eines Ringversuchs festgelegt. Dieser Versuch wurde vom Labor „Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto (Portugal)“ durchgeführt.

Versuchsjahr: 2020

1. Laboratorien: 23 Laboratorien aus 14 Ländern

| | |
|---|-----------------------|
| HBLA und Bundesamt für Wein- und Obstbau Klosterneuburg | Österreich |
| Department of Agriculture | Zypern |
| Czech Agriculture and Food Inspection Authority | Tschechische Republik |
| Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne | Frankreich |
| Laboratoires Dubernet | Frankreich |
| Service Commun des Laboratoires-Laboratoire de Montpellier | Frankreich |
| Service Commun des Laboratoires-Laboratoire de Bordeaux | Frankreich |
| Landesuntersuchungsamt, Institut für Lebensmittelchemie | Deutschland |
| Lebensmittel- u. Veterinärinstitut Braunschweig/Hannover | Deutschland |
| National Food Chain Safety Office | Ungarn |
| Unione Italiana Vini Servizi | Italien |
| Vassanelli Lab s.r.l. | Italien |
| AsureQuality Ltd Laboratory Services | Neuseeland |
| Arcus Norway AS | Norwegen |
| ASAE-Autoridade de Segurança Alimentar e Económica | Portugal |
| Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto | Portugal |
| RUDN University | Russische Föderation |
| National Laboratory of Health, Environment and Food (Novo Gorica) | Slowenien |
| National Institute of Chemistry | Slowenien |
| National Laboratory of Health, Environment and Food (Novo Mesto) | Slowenien |

Laboratorio Arbitral Agroalimentario.

Spanien

Estación Enológica de Haro- La Rioja

Spanien

Cukurova University Food Engineering Dept.

Türkei

2. Anzahl der Proben: 6 Doppelproben

- 2 Weißweine: A/G, C/K
- 1 Weißwein - Spätlese: I/O
- 1 Rotwein: D/M
- 1 Roséwein: B/F
- 1 gespriteter Rotwein (Alkoholgehalt 19 % vol.): E/N

3. Analysebedingungen

Die Analysebedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

4. Einzelergebnisse

Die Einzelergebnisse für Sorbinsäure (mg/L) sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5. Datenanalyse

- Die statistische Analyse wurde gemäß den Empfehlungen der OIV durchgeführt, um Präzisionsdaten zu erhalten.
- Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden als Normalwerte behandelt.
- Ausreißer wurden durch Cochran- und Grubbs-Tests ermittelt.
- Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefasst.
- Die Wiederhol- und Vergleichsgrenze abhängig von der Sorbinsäure-Konzentration sind in Abbildung 1 dargestellt.

- Der Z-Score der einzelnen Laboratorien wurde anhand der Gesamtwerte für die verschiedenen Proben ermittelt; die Ergebnisse sind in Abbildung 2 aufgeführt.

TABELLE 1 - ANALYSEBEDINGUNGEN

| Lab. Code | Kalibrierkurve | Säule | Detektion | Mobile Phase | Flussrate (mL/min) | Säulentemperatur (°C) | Einspritzvolumen (µL) |
|-----------|----------------|--|------------|---|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | ja | Altima C18LL 5 µm 250 x 4,6 mm | □ = 235 nm | Wasser pH=2,0 / MeOH/ THF (650/280/70) | 1 | Umgebungstemperatur | 20 |
| 2 | ja | C18 250 x 4,6 Luna Phenomenex | □ = 235 nm | 00,389 Ammoniumacetat in 1L Wasser + 250 mL ACN (pH=4 eingestellt mit CH ₃ COOH) | 1,25 | 35 | 20 |
| 3 | ja | Poreshell 120 EC-C18 .150 x 4,4 mm; 2,7 µm | □ = 235 nm | A: H ₂ O 0,7 % THF (pH=2) /B: MeOH (80 % A e 20 % B) | 1,5 | 40 | 5 |
| 4 | ja | RP-18 (250-4) | □ = 254 nm | Ammoniumacetat-Puffer (pH 4,4): MeOH = 70:30 | 1 | 40 | 20 |
| 6 | ja | PerfectSil Target ODS-3 HD. 5 µm. 250 x 4,6 mm | □ = 235 nm | ACN-Pufferlösung (35:65); Pufferlösung = Ammoniumacetat (1,8 g/l) + Essigsäure; pH = 4,3 | 1 | 40 | 2 |
| 7 | ja | PoroShell C18 4,6 x 75 mm; 2,7 µm | □ = 235 nm | Isokratisch: 80 % H ₂ O mit Schwefelsäure; 20 % ACN | 1,5 | 25 | 20 |
| 8 | ja | Rezex-ROA- Organische Säure H+ (8 %) -300 x 7,8 mm | □ = 254 nm | Elutionsmittel: Schwefelsäure = 0,025M | 1 | 90 | 50 |
| 9 | ja | HICROM Ultrasphere 5 µm ODS column. 250 x 4,6 mm | □ = 235 nm | 650 mL H ₂ O pH 2 mit 280 mL MeOH + 7 mL THF | 0,6 | 25 | 20 |
| 10 | ja | Teknokroma Trace Excel 120 ODSB 5 µm. 20 x 0,4 cm | □ = 235 nm | 650 mL H ₂ O pH 2 (HCl 0,1M) + 280 mL MeOH + 7 mL THF | 1 | 24 | 20 |
| 11 | ja | C18 5 µm. 200x4 mm | □ = 235 nm | | | | |
| 12 | ja | RP18 Chromolith 100 x 4,6 mm; 5 µm | □ = 235 nm | 770 Wasser pH=2,3 (0,8 mL H ₃ PO ₄); Isopropanol 200 mL. ACN 30 mL | 1 | 25 | 10 |
| 13 | ja | Phenomenex Gemini 5 µm. C18; 150 x 2 mm | □ = 240 nm | 0,925 g Ammoniumacetat + 1,2 L H ₂ O + 0,8 L MeOH (pH 5,5 Essigsäure) | 0,4 | 40 | 10 |
| 15 | ja | C18 5 µm. 200 x 4 mm | □ = 235 nm | 90 % v/v Wasser 15 mL Essigsäure + 15 g Ammoniumacetat 10 % v/v MeOH | 1 | 40 | 10 |



| | | | | | | | |
|----|----|--|------------|--|-----|---------|----|
| 16 | ja | Prodigy 5 µm ODS-3 100. 150 x 4,6 mm w/ C18 guard column | φ = 261 nm | 80 % v/v H ₂ O pH=4 (reine Essigsäure) + 0,005M Ammoniumacetat 20 % v/v ACN | 1,2 | 40 | 50 |
| 17 | | Kinetex; RP-C18 150x4,6 mm; 5 µm | φ = 230 nm | 11/89 MeOH: Puffer (Puffer = 3,0 g KH ₂ PO ₄ +3,0 g K ₂ HPO ₄ + 100 mL Wasser) | 0,6 | 40 | 6 |
| 18 | ja | C18 Luna. Phenomenex | φ = 224 nm | 95 % Phosphatpuffer: 5 % ACN | 1,2 | ambient | 20 |
| 19 | ja | Phenomenex Aqua C18 125A 250 x 4,6 mm; 5 µm | φ = 235 nm | 0,005M Ammoniumacetat (pH 4): ACN = 8:2 | 1 | 25 | 2 |
| 20 | ja | Zorbax Eclipse XDB-C18 4,6 x 150 mm. 5 µm | φ = 235 nm | 650 mL H ₂ O pH 2 (HCl 0,1M) + 280 mL MeOH + 7 mL THF | 1 | ambient | 5 |
| 21 | ja | RP-18 Nucloedur 100-C18. 3 µm. 50 mm | φ = 262 nm | A:B = 80:20; A: Ammoniumacetat 0,002 mol/l; pH= 4,1 (eingestellt mit konzentrierter Essigsäure); B: MeOH/ACN 2:1 | 1 | 60 | 6 |
| 22 | ja | HYPERSIL ODS 250X4.6 mm. 5 µm | φ = 235 nm | | 1,8 | 40 | 20 |
| 23 | ja | RP-C18 150 x 4,6 mm; 5 µm | φ = 235 nm | | 1 | 25 | 20 |
| 24 | ja | RP-C18 Purospher .125 x 4 mm; 5 µm | φ = 235 nm | MeOH / 0,02M Natriumacetatpuffer pH 4,4 = (30/70 v/v) | 0,8 | 40 | 5 |
| 26 | ja | Kinetex XB-C18 100 x 4,6 mm; 2,6 µm | φ = 254 nm | Wasser 0,1% TFA ACN 0.1 % TFA | 1,5 | 30 | 10 |

TABELLE 2 – EINZELERGEBNISSE FÜR SORBINSÄURE (mg/L)

| Labor-Nummer | Weißwein (A) | | Roséwein (B) | | Weißwein (C) | | Rotwein (D) | | Gespritteter Wein (E) | | Roséwein (F) | | Weißwein (G) | | Weißwein (I) | | Weißwein (K) | | Rotwein (M) | | Gespritteter Wein (N) | | Weißwein (O) | |
|--------------|--------------|------|--------------|-------|--------------|------|-------------|-----|-----------------------|-----|--------------|-------|--------------|------|--------------|-------|--------------|------|-------------|-----|-----------------------|-----|--------------|-------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 1 | 36,3 | 35,5 | 226,0 | 221,0 | 88,0 | 86,0 | 5,2 | 5,3 | 1,7 | 1,8 | 226,0 | 224,0 | 36,1 | 35,9 | 125,0 | 124,0 | 90,0 | 87,0 | 4,7 | 4,6 | 1,8 | 2,0 | 126,0 | 126,0 |
| 2 | 33,1 | 33,2 | 210,7 | 208,3 | 80,9 | 81,4 | 4,5 | 4,4 | 1,7 | 2,4 | 210,4 | 209,5 | 33,0 | 32,5 | 116,0 | 114,9 | 81,2 | 80,6 | 4,3 | 5,7 | 2,0 | 2,4 | 116,3 | 116,1 |
| 3 | 34,1 | 34,5 | 216,8 | 215,5 | 84,7 | 84,5 | 5,3 | 5,2 | 2,5 | 2,3 | 216,3 | 217,2 | 34,5 | 34,3 | 119,8 | 120,1 | 84,5 | 84,3 | 5,7 | 5,7 | 2,4 | 2,4 | 120,5 | 120,2 |
| 4 | 34,7 | 35,0 | 223,1 | 224,7 | 89,3 | 88,6 | 5,1 | 5,1 | 2,1 | 2,2 | 220,0 | 221,6 | 34,5 | 34,8 | 123,1 | 123,2 | 86,7 | 86,4 | 5,2 | 5,2 | 2,1 | 2,1 | 123,1 | 123,5 |
| 6 | 34,3 | 34,6 | 214,2 | 215,2 | 83,9 | 84,0 | 5,5 | 5,6 | 1,9 | 2,0 | 215,0 | 215,6 | 34,6 | 34,7 | 120,6 | 120,7 | 83,6 | 83,9 | 6,2 | 6,5 | 2,0 | 2,1 | 120,1 | 121,1 |





| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|------|-------|-------|------|------|-----|-----|------|-----|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|-----|-----|------|------|-------|-------|
| 7 | 34,0 | 35,0 | 217,0 | 218,0 | 84,0 | 85,0 | 5,0 | 6,0 | 3,0 | 3,0 | 218,0 | 218,0 | 35,0 | 35,0 | 122,0 | 123,0 | 86,0 | 84,0 | 5,0 | 5,0 | 2,0 | 2,0 | 122,0 | 122,0 |
| 8 | 33,9 | 33,4 | 216,8 | 218,5 | 86,2 | 83,8 | 4,5 | 4,5 | 2,0 | 2,0 | 218,8 | 215,5 | 35,2 | 33,9 | 122,0 | 118,9 | 84,2 | 84,3 | 4,3 | 4,1 | 2,0 | 2,0 | 124,5 | 123,3 |
| 9 | 32,5 | 32,5 | 197,4 | 198,2 | 81,0 | 80,7 | 3,4 | 3,4 | 1,4 | 1,4 | 197,0 | 195,8 | 32,1 | 32,2 | 112,5 | 112,2 | 79,3 | 79,4 | 3,3 | 3,3 | 1,3 | 1,2 | 113,5 | 113,7 |
| 10 | 34,1 | 34,1 | 216,0 | 217,0 | 83,7 | 83,6 | 5,7 | 5,6 | 2,2 | 2,1 | 216,0 | 216,0 | 34,2 | 34,0 | 118,0 | 119,0 | 83,4 | 83,4 | 5,6 | 5,8 | 2,1 | 2,1 | 120,0 | 119,0 |
| 11 | 36,8 | 37,0 | 227,2 | 229,9 | 90,2 | 90,4 | 4,6 | 4,8 | 2,1 | 1,9 | 224,2 | 225,6 | 37,1 | 36,8 | 127,4 | 127,0 | 88,4 | 89,0 | 4,0 | 4,3 | 2,1 | 1,9 | 128,0 | 128,5 |
| 12 | 31,0 | 31,0 | 207,0 | 202,0 | 78,0 | 78,0 | 4,0 | 3,0 | 2,0 | 2,0 | 209,0 | 209,0 | 32,0 | 32,0 | 111,0 | 111,0 | 79,0 | 78,0 | 4,0 | 5,0 | 2,0 | 2,0 | 109,0 | 109,0 |
| 13 | 35,0 | 35,0 | 219,0 | 220,0 | 86,0 | 87,0 | 6,0 | 6,0 | 3,0 | 3,0 | 220,0 | 220,0 | 35,0 | 36,0 | 124,0 | 124,0 | 85,0 | 87,0 | 7,0 | 7,0 | 3,0 | 3,0 | 123,0 | 123,0 |
| 15 | 32,0 | 32,0 | 200,0 | 199,0 | 79,0 | 78,0 | 4,0 | 4,0 | 1,7 | 1,6 | 200,0 | 199,0 | 32,0 | 32,0 | 111,0 | 111,0 | 79,0 | 78,0 | 4,0 | 4,0 | 1,7 | 1,6 | 111,0 | 111,0 |
| 16 | 31,3 | 29,1 | 213,1 | 214,2 | 84,7 | 84,2 | 4,3 | 4,3 | 1,9 | 1,9 | 217,3 | 216,0 | 30,3 | 31,0 | 120,1 | 119,6 | 83,5 | 84,2 | 4,2 | 4,6 | 2,0 | 2,0 | 119,3 | 120,1 |
| 17 | 35,6 | 35,4 | 217,8 | 221,4 | 87,0 | 86,0 | 5,2 | 5,4 | 2,3 | 2,4 | 215,5 | 219,5 | 35,6 | 35,3 | 122,2 | 123,4 | 85,9 | 86,5 | 5,4 | 5,5 | 2,7 | 2,5 | 122,3 | 123,9 |
| 18 | 35,0 | 37,0 | 235,0 | 246,0 | 88,0 | 85,0 | 6,1 | 5,2 | 7,5 | 7,7 | 220,0 | 209,0 | 36,0 | 37,0 | 124,0 | 125,0 | 94,0 | 88,0 | 6,5 | 6,6 | 7,8 | 7,4 | 127,0 | 128,0 |
| 19 | 31,0 | 30,0 | 183,0 | 187,0 | 71,0 | 72,0 | 8,0 | 8,0 | -2,0 | 0,0 | 177,0 | 179,0 | 30,0 | 27,0 | 105,0 | 106,0 | 67,0 | 71,0 | 4,0 | 5,0 | -1,0 | -1,0 | 116,0 | 115,0 |
| 20 | 36,2 | 34,8 | 217,4 | 217,0 | 84,9 | 84,4 | 7,1 | 8,9 | 1,9 | 2,7 | 219,0 | 217,1 | 35,1 | 34,4 | 121,2 | 119,0 | 85,8 | 84,3 | 5,6 | 5,9 | 2,4 | 2,3 | 121,9 | 119,2 |
| 21 | 32,2 | 32,2 | 204,1 | 204,2 | 79,3 | 79,1 | 4,3 | 4,4 | 1,9 | 2,0 | 204,9 | 204,4 | 32,6 | 32,3 | 111,9 | 112,4 | 78,6 | 78,7 | 4,3 | 4,4 | 1,9 | 2,0 | 115,0 | 114,2 |
| 22 | 34,0 | 34,0 | 216,0 | 216,0 | 83,0 | 83,0 | 6,0 | 6,0 | 3,0 | 3,0 | 216,0 | 217,0 | 34,0 | 34,0 | 121,0 | 121,0 | 83,0 | 83,0 | 6,0 | 6,0 | 3,0 | 3,0 | 121,0 | 121,0 |
| 23 | 35,3 | 35,0 | 219,3 | 217,6 | 87,3 | 86,1 | 4,1 | 4,5 | 1,6 | 1,7 | 219,3 | 217,9 | 35,4 | 35,9 | 124,3 | 123,0 | 87,0 | 86,0 | 3,9 | 4,1 | 1,6 | 1,8 | 124,6 | 123,5 |
| 24 | 34,2 | 34,0 | 214,0 | 216,0 | 81,8 | 82,1 | 4,1 | 4,1 | 2,7 | 2,8 | 215,0 | 215,0 | 33,7 | 33,8 | 117,0 | 118,0 | 83,7 | 83,4 | 4,1 | 4,1 | 2,8 | 2,7 | 119,0 | 119,0 |
| 26 | 35,1 | 35,2 | 214,4 | 214,5 | 86,2 | 86,2 | 5,0 | 5,1 | 2,2 | 2,2 | 214,9 | 214,2 | 35,0 | 35,1 | 122,3 | 122,5 | 86,0 | 86,3 | 5,1 | 5,1 | 2,2 | 2,2 | 122,2 | 122,5 |

TABELLE 3- ERGEBNISSE FÜR SORBINSÄURE (mg/L)

| Labor-Nummer | Weißwein | | Roséwein | | Weißwein | | Rotwein | | Gespriteter Wein | | Weißwein | |
|--------------|----------|-------|----------|--------|----------|-------|--------------------|------|--------------------|--------------------|----------|--------|
| | A | G | B | F | C | K | D | M | E | N | I | O |
| 1 | 35,90 | 36,00 | 223,50 | 225,00 | 87,00 | 88,50 | 5,25 | 4,65 | 1,75 | 1,90 | 124,50 | 126,00 |
| 2 | 33,15 | 32,25 | 209,50 | 209,95 | 81,15 | 80,80 | 4,45 | 5,00 | 2,05 | 2,20 | 115,45 | 116,20 |
| 3 | 34,30 | 34,40 | 216,15 | 216,75 | 84,60 | 84,40 | 5,25 | 5,70 | 2,40 ^{o)} | 2,40 ^{o)} | 119,95 | 120,35 |
| 4 | 34,85 | 34,65 | 223,90 | 221,00 | 88,95 | 86,55 | 5,10 | 5,20 | 2,15 | 2,10 | 123,15 | 123,30 |
| 6 | 34,45 | 34,65 | 214,70 | 215,30 | 83,95 | 83,75 | 5,58 ^{o)} | 6,34 | 1,95 ^{o)} | 2,08 ^{o)} | 120,65 | 120,60 |
| 7 | 34,50 | 35,00 | 217,50 | 218,00 | 84,50 | 85,00 | 5,50 | 5,00 | 3,00 ^{o)} | 2,00 ^{o)} | 122,50 | 122,00 |
| 8 | 33,65 | 34,55 | 217,65 | 217,15 | 85,00 | 84,25 | 4,50 | 4,20 | 2,00 | 2,00 | 120,45 | 123,90 |



| | | | | | | | | | | | | |
|-----|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 9 | 32,49 | 32,16 | 197,83 | 196,38 | 80,81 | 79,40 | 3,42 | 3,32 | 1,41 | 1,25 | 112,38 | 113,56 |
| 10* | 34,10 | 34,10 | 216,50 | 216,00 | 83,65 | 83,40 | 5,66 | 5,68 | 2,15 ^{c)} | 2,13 ^{c)} | 118,50 | 119,50 |
| 11* | 36,90 | 36,95 | 228,55 | 224,90 | 90,30 | 88,70 | 4,70 | 4,15 | 2,00 ^{c)} | 2,00 ^{c)} | 127,20 | 128,25 |
| 12 | 31,00 | 32,00 | 204,50 | 209,00 | 78,00 | 78,50 | 3,50 | 4,50 | 2,00 | 2,00 | 111,00 | 109,00 |
| 13 | 35,00 | 35,50 | 219,50 | 220,00 | 86,50 | 86,00 | 6,00 | 7,00 | 3,00 | 3,00 | 124,00 | 123,00 |
| 15* | 32,00 | 32,00 | 199,50 | 199,50 | 78,50 | 78,50 | 4,00 | 4,00 | 1,65 | 1,65 | 111,00 | 111,00 |
| 16 | 30,20 | 30,65 | 213,65 | 216,65 | 84,45 | 83,85 | 4,28 | 4,38 | 1,94 | 1,96 | 119,85 | 119,70 |
| 17 | 35,53 | 35,44 | 219,61 | 217,53 | 86,51 | 86,19 | 5,30 | 5,47 | 2,38 | 2,61 | 122,82 | 123,12 |
| 18 | 36,00 | 36,50 | 240,50 ^{b)} | 214,50 ^{b)} | 86,50 ^{b)} | 91,00 ^{b)} | 5,65 | 6,55 | 7,60 ^{b)} | 7,60 ^{b)} | 124,50 | 127,50 |
| 19 | 30,50 ^{b)} | 28,50 ^{b)} | 185,00 ^{a)} | 98,00 ^{a)} | 71,50 ^{a)} | 69,00 ^{a)} | 8,00 ^{b)} | 4,50 ^{c)b)} | -1,00 ^{c)a)} | -1,00 ^{c)a)} | 105,50 ^{b)} | 115,50 ^{b)} |
| 20 | 35,50 | 34,75 | 217,20 | 218,05 | 84,65 | 85,05 | 8,00 ^{b)} | 5,75 ^{b)} | 2,30 ^{c)} | 2,35 ^{c)} | 120,10 | 120,55 |
| 21 | 32,20 | 32,45 | 204,15 | 204,65 | 79,20 | 78,65 | 4,36 | 4,36 | 1,94 | 1,94 | 112,15 | 114,60 |
| 22 | 34,00 | 34,00 | 216,00 | 216,50 | 83,00 | 83,00 | 6,00 | 6,00 | 3,00 | 3,00 | 121,00 | 121,00 |
| 23 | 35,15 | 35,65 | 218,45 | 218,60 | 86,70 | 86,50 | 4,30 | 4,00 | 1,65 ^{c)} | 1,70 ^{c)} | 123,65 | 124,05 |
| 24 | 34,10 | 33,75 | 215,00 | 215,00 | 81,95 | 83,55 | 4,10 ^{c)} | 4,10 ^{c)} | 2,75 ^{c)} | 2,75 ^{c)} | 117,50 | 119,00 |
| 26 | 35,13 | 35,06 | 214,45 | 214,58 | 86,21 | 86,15 | 5,07 | 5,07 | 2,17 | 2,17 | 122,37 | 122,35 |

a) Ausschluss der Werte nach dem Grubbs-Test (Ausreißer in Bezug auf den Mittelwert)

b) Ausschluss der Werte nach dem Cochran-Test (Ausreißer in Bezug auf die Varianz)

c) Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze

TABELLE 4 - PRÄZISIONSDATEN

| Indikatoren | Weißwein (A/G) | Roséwein (B/F) | Weißwein (C/K) | Rotwein (D/M) | Gespritzter Wein (E/N) | Weißwein (I/O) |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------------------|-------------------|
| Anzahl der Laboratorien | 22 | 21 | 21 | 21 | 20 | 22 |
| Anzahl der Wiederholungen | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Mindestwert (mg/L) | 30,20 | 196,38 | 78,00 | 3,32 | 1,25 | 109,00 |
| Höchstwert (mg/L) | 36,95 | 228,55 | 90,30 | 7,00 | 3,00 | 128,25 |
| Varianz der Wiederholbarkeit s_r^2 | 0,0942 | 1,5249 | 0,4191 | 0,1201 | 0,0037 | 0,9397 |
| Varianz zwischen den Gruppen s_b^2 | 2,6370 | 55,1140 | 9,7049 | 0,6418 | 0,1793 | 22,4914 |
| Varianz der Vergleichbarkeit s_e^2 | 2,7312 | 56,6389 | 10,1240 | 0,7619 | 0,1830 | 23,4311 |
| Mittelwert (mg/L) | 34,16 | 214,72 | 83,96 | 4,92 | 2,15 | 120,07 |
| Standardabw. der Wiederholbarkeit (mg/L) | 0,31 | 1,23 | 0,65 | 0,35 | 0,06 | 0,97 |
| Wiederholgrenze (mg/L) | 0,869 | 3,495 | 1,832 | 0,981 | 0,172 | 2,743 |
| Wiederholbarkeit RSD % | 0,9 | 0,6 | 0,8 | 7,0 | 2,8 | 0,8 |
| Standardabw. der Vergleichbarkeit (mg/L) | 1,65 | 7,53 | 3,18 | 0,87 | 0,43 | 4,84 |
| Vergleichsgrenze (mg/L) | 4,677 | 21,298 | 9,005 | 2,470 | 1,211 | 13,699 |
| Vergleichbarkeit RSD % | 4,8 | 3,5 | 3,8 | 17,7 | 19,9 | 4,0 |
| HORRAT | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,4 | 1,4 | 0,5 |

ABBILDUNG 1 – KORRELATION ZWISCHEN SORBINSÄURE-KONZENTRATION UND PRÄZISION

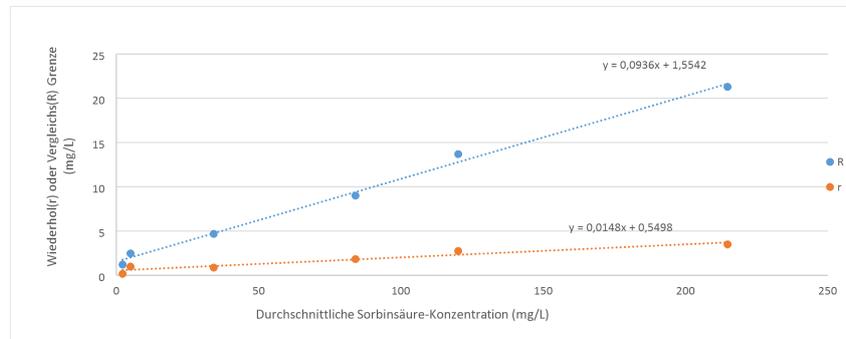
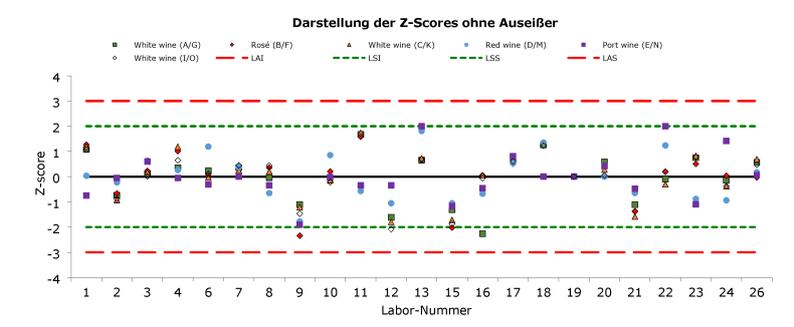


ABBILDUNG 2 – DARSTELLUNG DER Z-SCORES OHNE AUSREISSER



*LAI - untere Eingriffsgrenze; LAS - obere Eingriffsgrenze; LSI - untere Warngrenze; LSS - obere Warngrenze

^[1] Für die Analyse von Sorbinsäure sind die Säule und die Wellenlänge beispielhaft angegeben.