

32003R0440

2003.3.11.

AZ EURÓPAI UNIÓ HIVATALOS LAPJA

L 66/15

A BIZOTTSÁG 440/2003/EK RENDELETE**(2003. március 10.)****a boranalízis közösségi módszereinek meghatározásáról szóló 2676/90/EGK rendelet módosításáról**

AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK BIZOTTSÁGA,

tekintettel az Európai Közösséget létrehozó szerződésre,

tekintettel a legutóbb a 2585/2001/EK rendelettel ⁽¹⁾ módosított, a borpiac közös szervezéséről szóló, 1999. május 17-i 1493/1999/EK tanácsi rendeletre ⁽²⁾ és különösen annak 46. cikke (3) bekezdése első albekezdésére,

mivel:

- (1) A legutóbb az 1622/2000/EK rendelettel ⁽³⁾ módosított 2676/90/EGK bizottsági rendelet ⁽⁴⁾ melléklete ismerteti a boranalízis módszereit.
- (2) Kifejlesztettek egy D-almasav vizsgálatán alapuló analitikai módszert, amely alkalmas a borokra jellemző kevés mennyiségű D-almasav mérésére, és nemzetközileg elfogadott szempontok szerint validálták. A Nemzetközi Szőlészeti és Borászati Hivatal 2002 júniusában megtartott közgyűlésén elfogadta az új módszer leírását.
- (3) Kifejlesztettek egy új módszert a szőlőmust, szőlőmustsűrítmény vagy finomított szőlőmustsűrítmény erjesztéséből származó boralkoholban vagy etanolban található szénizotóp arányának meghatározására, amely módszert a nemzetközileg elfogadott szempontok szerint validálták. A Nemzetközi Szőlészeti és Borászati Hivatal 2001-ben megtartott közgyűlésén elfogadta az új módszert.
- (4) E módszerek alkalmazásával jobban ellenőrizhető a borok minősége és eredetisége, és megelőzhetőek a kevésbé pontos vizsgálati módszerek alkalmazása miatt

fellépő jogviták, amelyek főleg a különböző eredetű cukorkeverékekkel való feljavításkor és a borok almasavval történő savnövelésénél adódnak.

- (5) A 2676/90/EGK rendelet mellékletében ismertett D-almasav-meghatározási módszert ki kell egészíteni a kis mennyiségek meghatározására szolgáló eljárás és az etanolban található szén izotóparányának meghatározására szolgáló új módszer ismertetésével.
- (6) Az e rendeletben előírt intézkedések összhangban vannak a Borpiaci Irányítóbizottság véleményével,

ELFOGADTA EZT A RENDELETET:

1. cikk

A 2676/90/EGK rendelet melléklete a következőképpen módosul:

1. A 20. fejezet („D-almasav”) 8. pontja helyébe ennek a rendeletnek az I. melléklete lép.
2. Az e rendelet II. mellékletében ismertett 45. fejezettel egészül ki.

2. cikk

Ez a rendelet az Európai Unió Hivatalos Lapjában való kihirdetését követő hetedik napon lép hatályba.

Ez a rendelet teljes egészében kötelező és közvetlenül alkalmazandó valamennyi tagállamban.

Kelt Brüsszelben, 2003. március 10-én.

a Bizottság részéről

Franz FISCHLER

a Bizottság tagja

⁽¹⁾ HL L 345., 2001.12.29., 10. o.

⁽²⁾ HL L 179., 1999.7.14., 1. o.

⁽³⁾ HL L 194., 2000.7.31., 1. o.

⁽⁴⁾ HL L 272., 1990.10.3., 1. o.

I. MELLÉKLET

„8. D-ALMASAV (D(+)-ALMASAV) ARÁNYA KIS MENNYISÉGET TARTALMAZÓ BOROKBAN

8.1. ALKALMAZÁSI TERÜLET

Az ismertetett módszer 50 mg/l-nél kevesebb D-almasavat tartalmazó borokban alkalmazható a D-almasav enzimikus úton történő meghatározásához.

8.2. ALAPELV

A módszer elvének leírása az 1. pontban található. Miután a küvettába 50 mg/l D-almasavat teszünk, a fejlődő NADH mennyisége arányos a jelen lévő D-almasav mennyiségével, és 340 nm-es hullámhosszon mért abszorpció növekedése alapján határozzuk meg.

8.3. REAGENSEK

0,199 g/l-es D-almasav-oldat és a 2. pontban megjelölt reagens.

8.4. ESZKÖZÖK

L. a 3. pontban megjelölt eszközöket.

8.5. MINTA-ELŐKÉSZÍTÉS

L. a 4. pontban

8.6. A MEGHATÁROZÁS MENETE

A meghatározás az 5. pont szerint történik, úgy, hogy a küvettába 50 mg/l D-almasavat teszünk (0,025 ml 0,199 g/l-es D-almasav-oldatot ugyanennyi térfogatú víz helyett), és a kapott értékekből levonunk 50 mg/l-t.

8.7. VALIDÁLÁS

A D(+)-almasav arányának 50 mg/l izomer hozzáadása után történő meghatározására szolgáló módszerrel kapcsolatos validálás összefoglalása az alábbi táblázatban található.

Mérési tartomány	0–70 mg/l D-almasav. E határok között a módszer lineáris, és a korrelációs együttható 0,990 és 0,994 között van.
Méréshatár	24,4 mg/l
Kimutatási határ	8,3 mg/l
Érzékenység	0,0015 abs/mg/l
Kinyerési hányad	fehérborok: 87,5–115,0 %, vörösborok: 75–105 %
Ismételhetőség	= 12,4 mg/l fehérborokra (az OIV-módszer szerint = 12,5 mg/l) = 12,6 mg/l vörösborokra (az OIV-módszer szerint = 12,7 mg/l)
Relatív szórási együttható	4,2–7,6 % (fehér- és vörösborokra egyaránt)
Laboratóriumok közötti szórás	CV = 7,4 % (s = 4,4 mg/l; átlag = 59,3 mg/l)”

II. MELLÉKLET

„45. SZŐLŐMUST, SZŐLŐMUSTSÚRÍTMÉNY VAGY FINOMÍTOTT SZŐLŐMUSTSÚRÍTMÉNY FERMENTÁLÁSÁVAL ELŐÁLLÍTOTT BORALKOHOL VAGY ETANOL $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ IZOTÓPARÁNYÁNAK MEGHATÁROZÁSA IZOTÓPOS TÖMEGSPEKTROMETRIÁVAL

1. ALKALMAZÁSI TERÜLET

A módszer lehetővé teszi szőlőből készült termékek (must, szőlőmustsűrítmény, finomított szőlőmustsűrítmény) fermentálásával előállított boralkohol és etanol $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -izotóparányának meghatározását.

2. REFERENCIASZABVÁNYOK

ISO: 5725:1994 „A meghatározási módszerek és eredmények pontossága (hibátlanúság és pontosság): alpmódszer egy szabványos mérési módszer ismételhetőségének és reprodukálhatóságának meghatározására”

V-PDB: Vienna-Pee-Dee Belemnite (RPDB = 0,0112372).

A rendelet mellékletének 8. módszere: „A szőlőmust, szőlőmustsűrítmény, finomított szőlőmustsűrítmény és bor feljavításának kimutatása a deutérium mágneses magrezonancias mérésével (SNIF-NMR).”

3. KIFEJEZÉSEK ÉS MEGHATÁROZÁSOK

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$: szén-13 (^{13}C)- és szén-12 (^{12}C)-izotópok aránya egy adott mintában.

$\delta^{13}\text{C}$: szén-13 (^{13}C)-tartalom ezrelékben (‰) kifejezve.

SNIF-NMR: a vizsgált természetes izotóp frakcionálása mágneses rezonanciával.

V-PDB: Vienna-Pee-Dee Belemnite. A PDB a 13-as szénizotóp-tartalom természetes változatainak mérésére szolgáló elsődleges referenciaanyag, amely a dél-karolinai (USA) Pee-Dee formációból származó krétakori belemnitből előállított kalcium-karbonátból áll. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -izotóparánya (vagy RPDB) 0,0112372. A PDB-készletek már régóta kimerültek, mégis ez maradt a 13-as szénizotóp-tartalom természetes változatainak kifejezésére használt elsődleges referencia, amely szerint a bécsi Nemzetközi Atomenergia-ügynökségtől (IAEA) beszerezhető referenciaanyagokat kalibrálják. A természetben előforduló szén-13 izotópos előfordulását hagyományosan a V-PDB arányában fejezzük ki.

m/z: tömeg/töltés arány.

4. A MEGHATÁROZÁS ELVE

A fotoszintézis során a szén-dioxid asszimilációja a növényekben két fő anyagcseré útján történik, a C_3 -metabolizmuson (Calvin-ciklus) és a C_4 -metabolizmuson (Hatch és Slack) keresztül. E két fotoszintetikus mechanizmus különböző típusú izotópfractionálást jelent. A C_4 -növényekből származó termékek, így például a cukrok és fermentációval keletkező alkohol nagyobb mennyiségű 13-as szénizotópot tartalmaznak, mint a C_3 -növények hasonló termékei. A legtöbb növény, így a szőlő és a cukorrépa is a C_3 -csoportba tartozik. A cukornád és a kukorica viszont a C_4 -csoportba tartoznak. A ^{13}C -tartalom mérése lehetővé teszi a szőlőtermékekhez (szőlőmust, bor stb.) hozzáadott C_4 -eredetű cukrok (cukornád- vagy kukorica-izoglükóz) kimutatását és kiértékelését. A ^{13}C -tartalomra és a SNIF-NMR-rel kapott adatok együttesen lehetővé teszik a C_3 - és C_4 -növényekből származó cukrok és alkoholok hozzáadott mennyiségeinek kvantitatív meghatározását.

A ^{13}C -tartalmat úgy határozzuk meg, hogy a minta teljes elégetése során képződő szén-dioxidot mérjük. A ^{18}O -, ^{17}O -, ^{16}O -, ^{13}C - és ^{12}C -izotópok különböző lehetséges kombinációiból származó fő tömeg-izotópmerek – a 44-es ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$), a 45-ös ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ és $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$) és a 46-os ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) – mennyiségét egy izotóparány-mérő tömegspektrométer három különböző kollektora által mért ionáramokból határozzuk meg. Alacsony koncentrációjuk miatt a $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ és a $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ izotópmerek hozzájárulása elhanyagolható. Az $m/z = 45$ -re kapott ionáramot korrigálni kell a $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ -ra, amelyet az $m/z = 46$ -ra mért tényleges áramintenzitás alapján kell kiszámítani, figyelembe véve a ^{18}O és ^{17}O relatív mennyiségét (Craig-korrektció). A nemzetközi referenciaanyaggal, a V-PDB-vel kalibrált referenciaanyaggal történő összehasonlítás lehetővé teszi a ^{13}C -tartalom kiszámítását a relatív $\delta^{13}\text{C}$ -skálán.

5. REAGENSEK

A szükséges anyagok és eszközök a laboratóriumban használt berendezéstől függenek (6. pont). A leggyakrabban alkalmazott rendszerek elemanalizátorokon alapulnak. A rendszerekhez használhatók olyan kiegészítők, amelyek lehetővé teszik lezárt fémkapszulákban helyezett minták alkalmazását, vagy folyékony minták beinjektálását egy szeptumon keresztül, fecskendő alkalmazásával.

Az alkalmazott berendezéstől függően az alábbi referenciaanyagokat, reagenseket és eszközöket használhatjuk:

- referenciaanyagok
- az IEAE-től:

Név	Anyag	$\delta^{13}\text{C}$ a V-PDB (9)-hez képest
– IEAE-CH-6	Szacharóz	– 10,4 ‰
– IEAE-CH-7	Polietilén	– 31,8 ‰
– NSB22	Olaj	– 29,7 ‰
– USGS24	Grafit	– 16,1 ‰

- a geel-i (B) IRMM-től (Eталонanyag- és Mérésügyi Intézet):

Név	Anyag	$\delta^{13}\text{C}$ a V-PDB (9)-hez képest
– CRM/BCR 656	Boralkohol	– 26,93 ‰
– CRM/BCR 657	Glükóz	– 10,75 ‰
– CRM/BCR 660	Vizes alkohololdat (alkohol-tartalom: 12 %)	– 26,72 ‰

- nemzetközi referenciaanyagokkal kalibrált, ismert $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -arányú standard minta,
- continuous-flow (átfolyásos) rendszerekhez szükséges fogyóeszközök jegyzéke a teljesség igénye nélkül:
 - hélium az analízishez (CAS 07440-59-7),
 - oxigén az analízishez (CAS 07782-44-7),
 - szén-dioxid az analízishez, másodlagos referenciagázként a ^{13}C -tartalom meghatározásához (CAS 00124-38-9),
 - oxidációs reagens az égetőrendszer kemencéjéhez, például réz(II)-oxid elemi analízishez (CAS 1317-38-0),
 - vízmegkötő anyag az égés során keletkező víz eltávolítására, például anhidron-elemanalízishez (magnézium-perklorát) (CAS 10034-81-8) (nem szükséges olyan berendezésekhez, amelyekben van kriogén-csapdák vagy szelektív permeabilis kapillárisokkal működő vízelváltó rendszer).

6. KÉSZÜLÉKEK ÉS BERENDEZÉSEK

6.1. Izotóparány-tömegspektrométer (IRMS)

Természetes előfordulású CO_2 -gáz relatív ^{13}C -tartalmának legalább 0,05 ‰ belső pontosságú relatív értékben (9. pont) kifejezett meghatározására alkalmas izotóparány-tömegspektrométer (IRMS). A belső pontosság itt ugyanannak a CO_2 -mintának a két mérése közötti különbséget jelenti. Az izotóparányok mérésére alkalmazott tömegspektrométer általában hármass kollektorral van felszerelve, hogy egyszerre mérhesse az $m/z = 44, 45$ és 46 intenzitását. Az izotóparány-tömegspektrométernek vagy kettős bemeneti nyílással kell rendelkeznie, hogy felváltva tudja mérni az ismeretlen mintát és a referenciamintát, vagy tartalmaznia kell egy olyan integrált rendszert, amely elvégzi a minták kvantitatív elégetését, és elválasztja a szén-dioxidot a többi égéstermektől, mielőtt megtörténne a tömegspektrometriás mérés.

6.2. Égetőkészülék

Égetőkészülék, amely alkalmas etanol szén-dioxiddá történő kvantitatív átalakítására és az egyéb égéstermékek, ezen belül a víz eltávolítására az izotópok frakcionálása nélkül. A készülék lehet continuous-flow rendszer, amely a tömegspektrometriás berendezés részét képezi (6.2.1. pont), vagy egy külön égetőrendszer (6.2.2. pont). A készüléknek lehetővé kell tennie a legalább a (11. pontban) megjelölt pontosságot.

6.2.1. Continuous-flow rendszerek

Ezek a rendszerek vagy egy elemanalizátort, vagy egy gázkromatográfot tartalmaznak az égetőrendszerrel sorba kötve.

A fémkapszulás minták fogadására alkalmas rendszerekhez az alábbi laboratóriumi eszközökre van szükség:

- kalibrált mikrofecskendő vagy mikropipetta megfelelő tűkkel,
- legalább μg pontosságú mérleg,
- csipesz a kapszulázáshoz,
- ónkapszula folyékony mintákhoz,
- ónkapszula szilárd mintákhoz.

Megjegyzés: az etanolminták párolgásának megakadályozása érdekében a kapszulákba beletehetünk egy nedvszívó anyagot is (például Chromosorb W 45-60-as mesh-számút), feltéve, ha előzőleg egy minta nélküli méréssel ellenőriztük, hogy nem tartalmaz olyan mennyiségű szén, amely befolyásolná a mérések eredményét.

Egy folyadék injektorral felszerelt elemanalizátor vagy egy égetéssel kromatográfiás előkészítő rendszer alkalmazásakor az alábbi laboratóriumi eszközökre van szükség:

- fecskendő a folyadékokhoz,
- légmentesen záró rendszerrel és inert szeptumokkal felszerelt lombikok.

A fent felsorolt laboratóriumi eszközök csak példák, amelyek a laboratóriumban használt égető- és tömegspektrometriás készülék típusától függően más, azonos teljesítményű berendezésekkel is helyettesíthetők.

6.2.2. Külső előkészítő rendszer

A mérendő minták elégetésével előállított szén-dioxid-mintákat és a referenciamintákat gömb lombikokba gyűjtjük, majd behelyezzük izotópanalízis céljából a spektrométer kettős bemenetébe. Sokféle, szakirodalomban ismertett égetőkészülék alkalmazható:

- keringő oxigénnel feltöltött zárt égetőrendszerek,
- hélium- és oxigénáramos elemanalizátorok,
- oxidálószerként réz(II)-oxiddal töltött, lezárt üveggömbök.

7. A VIZSGÁLANDÓ MINTÁK ELŐKÉSZÍTÉSE

Az izotópvizsgálat előtt a borból ki kell vonni az etanolt. Ezt a bornak a 8. módszer (SNIF-NMR) 3.1. pontjában ismertett desztillálásával végezzük.

Szőlőmust, szőlőmustsűrítmény és finomított szőlőmustsűrítmény esetében a cukrokat először etanollal kell fermentálni a 8. módszer 3.2. pontja szerint.

8. A MÉRÉS MENETE

Az előkészítés minden lépését úgy kell végezni, hogy az etanol mennyiségében ne legyen jelentősebb párolgási veszteség, amely megváltoztatná a minta izotóp-összetételét.

Az alábbiakban egy, az etanolminták kereskedelmi forgalomban kapható automatikus égetőrendszerek segítségével történő elégetésére általánosan alkalmazott eljárást ismertetünk. Az izotópanalízishez szükséges szén-dioxid előállításához bármely egyéb olyan módszer is alkalmazható, amely biztosítja, hogy az etanolminta párolgási veszteség nélkül és teljes egészében szén-dioxiddá alakuljon át.

Elemanalizátor alkalmazásán alapuló kísérleti eljárás:

- a) a minták kapszulába helyezése:
 - használjunk kapszulákat, csipeszeket és egy tálcát, amelyek mindegyikének tisztának kell lennie,
 - a csipesz segítségével fogjunk meg egy megfelelő méretű kapszulát,
 - egy mikropipetta segítségével tegyünk megfelelő mennyiségű folyadékot a kapszulába,
 - *Megjegyzés:* 2 mg szén előállításához 3,84 mg abszolút etanol vagy 4,17 mg 92 tömegszázalék alkoholtartalmú desztillátum kell. A desztillátum megfelelő mennyiségét ennek alapján kell kiszámolni, a tömegspektrometriás készülék érzékenysége szerint szükséges szénmennyiségnek megfelelően,
 - a csipesz segítségével zárjuk le a kapszulát,

- minden kapszula legyen teljesen zárt. Ha nem az, el kell dobni, és új kapszulát kell készíteni,
 - minden mintából két kapszulát kell készíteni,
 - tegyük a kapszulákat az elemanalizátor automata mintavevőjén lévő tálca megfelelő helyére. Minden kapszulát gondosan el kell látni sorszámmal,
 - helyezzük a referenciamintákat tartalmazó kapszulákat szisztematikusan a mintasorozatok elejére és végére,
 - a mintasorozatokba szabályos közönként tegyünk egy-egy kontrollmintát;
- b) az elemanalízis és a tömegspektrometriás készülék ellenőrzése és beállítása:
- a minta optimális elégetéséhez megfelelően állítsuk be az elemanalizáló kemencék hőmérsékletét és az oxigén- és héliumáramot,
 - ellenőrizzük, hogy az elemanalizáló és a tömegspektrometriás készülék nem szivárogo-e (például úgy, hogy a N_2 -nek megfelelő $m/z = 28$ -nál ellenőrizzük az ionáramot),
 - állítsuk be a tömegspektrométer $m/z = 44$ -, 45 - és 46 -nál történő ionáram mérésre,
 - a minták mérése előtt ismert kontrollminták alkalmazásával ellenőrizzük a rendszert;
- c) a mérések elvégzése:

Az elemanalizátor (vagy a kromatográf) automata mintavevőjére helyezett minták sorban egymás után bekerülnek a rendszerbe. Az egyes minták elégetésekor képződő szén-dioxid átkerül a tömegspektrométerbe, ahol megtörténik az ionárammérés. A rendszerhez kapcsolt számítógép rögzíti a mért ionáramértékeket, és kiszámítja az egyes mintákhoz tartozó δ -értékeket (9. pont).

9. AZ EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

A módszer célja a borból vagy a szőlő fermentálásával előállított termékekből kinyert etanol $^{13}C/^{12}C$ -izotóp-arányának meghatározása. A $^{13}C/^{12}C$ -izotóp-arányt egy referenciamintától való eltéréssel fejezhetjük ki. A szén-13 izotópos eltérését ($\delta^{13}C$) ezután egy ezrelékes delta-skálán ($\delta/1\ 000$) számíthatjuk ki úgy, hogy összehasonlítjuk a mérendő mintával kapott eredményeket egy, az elsődleges nemzetközi referenciaminta (V-PDB) alapján előzetesen kalibrált referenciaminta eredményeivel. A $\delta^{13}C$ -értékeket a referenciához képest a következőképpen fejezzük ki:

$$\delta^{13}C_{\text{minta/referencia}} \% = 1\ 000 \times (R_{\text{minta}} - R_{\text{referencia}}) / R_{\text{referencia}}$$

ahol a R_{minta} és az $R_{\text{referencia}}$ a minta és a referenciaként használt szén-dioxid $^{13}C/^{12}C$ -izotóp-aránya.

A $\delta^{13}C$ -értékeket a V-PDB-hez képest a következőképpen fejezzük ki:

$$\delta^{13}C_{\text{minta/V-PDB}} \% = \delta^{13}C_{\text{minta/referencia}} + \delta^{13}C_{\text{referencia/V-PDB}} + (\delta^{13}C_{\text{minta/referencia}} \times \delta^{13}C_{\text{referencia/V-PDB}}) / 1\ 000$$

ahol a képletben a $\delta^{13}C_{\text{referencia/V-PDB}}$ a referenciaminta előzetesen meghatározott izotópos eltérése a V-PDB-től.

A berendezésben mérési feltételek változása miatt az egymás utáni mérések során kisebb eltérések tapasztalhatók. Ilyen esetben a minták $\delta^{13}C$ -értékeit a standard minta mért és valós $\delta^{13}C$ -értéke közötti különbségnek megfelelően kell korrigálni, és a valós $\delta^{13}C$ -értéket előzetesen a V-PDB-nek egy nemzetközi referencianyaggal történő összehasonlításával kell kalibrálni. Feltételezhetjük, hogy a standard két mérése közötti eltérés, és így a mintákkal kapott eredményekre alkalmazandó korrekció is lineáris. A standard mintát minden mintasorozat előtt és után meg kell mérni, majd ezt követően lineáris interpoláció alkalmazásával számíthatjuk ki az egyes minták korrekcióját.

10. MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS ÉS -ELLENŐRZÉS

Ellenőrizzük, hogy a referenciaminta ^{13}C -értékének eltérése az elfogadható értéktől legfeljebb 0,5 % legyen. Ha nagyobb, ellenőrizni kell, és szükség esetén módosítani kell a spektrométer beállításait.

Minden egyes minta esetében ellenőrizzük, hogy az egymás után lemért két párhuzamos kapszula eredményei közötti eltérés nem haladja meg a 0,3 %-ot. Egy minta végeredménye a két kapszulára kapott értékek átlaga. Ha az eltérés meghaladja a 0,3 %-ot, a mérést meg kell ismételni.

A mérés helyességének ellenőrzése történhet az $m/z = 44$ -nél mért ionáram alapján, amely arányos az elemanalizátorba injektált szén mennyiségével. Standard körülmények között az ionáramnak nagyrészt állandónak kell lennie a vizsgált mintákra. Jelentős eltérés jelezheti az etanol elpárolgását (például a kapszulák nem megfelelő zárása esetén) vagy az elemanalizátor, illetve a tömegspektrométer instabilitását.

11. A MÓDSZER TELJESÍTMÉNYÉNEK JELLEMZŐI (Pontosság)

Borból, valamint cukornádból és cukorrépából származó alkoholpárlat, továbbá ilyen kiindulóanyagok különböző keverékeit tartalmazó desztillátumokon laboratóriumok közötti körvizsgálatot végeztek (11.1. pont). Mivel ez a vizsgálat nem vette figyelembe a desztillációs eljárást, borokon végzett más laboratóriumok közötti körvizsgálatok (11.2. pont) adatait és különösen az izotópos mérésekkel kapcsolatos alkalmassági teszt sorozatokat is figyelembe vették. Az eredmények alapján megállapítható, hogy megfelelő körülmények között, és különösen a SNIF-NMR-es mérések körülményei között, különböző desztillációs rendszerek alkalmazása esetén nem jelentkeznek szignifikáns különbségek a boralkohol $\delta^{13}\text{C}$ -értékének meghatározásában. A bor mérése során megfigyelt pontossági jellemzők majdnem teljesen megegyeztek a desztillátumokkal végzett közös körvizsgálatok (11.1. pont) során kapottakkal.

11.1. Laboratóriumok közötti körvizsgálatok desztillátumokon

A laboratóriumok közötti körvizsgálat időpontja: 1996.

A laboratóriumok száma: 20

Mintasám: Hat minta kettős vakpróba összehasonlításban

Vizsgálandó anyag: etanol $\delta^{13}\text{C}$ -értéke

Mintakód	Borászati eredetű alkohol	Cukorrépából származó alkohol	Cukornádból származó alkohol
A & G	80 %	10 %	10 %
B & C	90 %	10 %	0 %
D & F	0 %	100 %	0 %
E & I	90 %	0 %	10 %
H & K	100 %	0 %	0 %
J & L	0 %	0 %	100 %

Minta	A/G	B/C	D/F	E/I	H/K	J/L
Laboratóriumok száma a kieső eredmények kiszűrése után	19	18	17	19	19	19
Az elfogadott eredmények száma	38	36	34	38	38	38
Átlagérték ($\delta^{13}\text{C}$) ‰	- 25,32	- 26,75	- 27,79	- 25,26	- 26,63	- 12,54
S_t^2	0,0064	0,0077	0,0031	0,0127	0,0069	0,0041
Az ismételhetőség szórása (S_t) ‰	0,08	0,09	0,06	0,11	0,08	0,06
Ismételhetőségi határ r ($2,8 \times S_t$) ‰	0,22	0,25	0,16	0,32	0,23	0,18
S_R^2	0,0389	0,0309	0,0382	0,0459	0,0316	0,0584
A reprodukálhatóság szórása (S_R) ‰	0,20	0,18	0,20	0,21	0,18	0,24
Reprodukálhatósági határ R ($2,8 \times S_R$)	0,55	0,49	0,55	0,60	0,50	0,68

11.2. Két boron és egy alkoholon végzett laboratóriumok közötti körvizsgálatok

A laboratóriumok közötti körvizsgálat időpontja: 1996

A laboratóriumok száma: 14 a bor desztillálásához, amelyből hét meg is mérte a boralkoholok $\delta^{13}\text{C}$ -értékét

Nyolc az alkoholminta $\delta^{13}\text{C}$ -értékének méréséhez

Mintasám: Három (9,3 % (V/V) fehérbor, 9,6 % (V/V) fehérbor és 93 % (m/m) alkohol)

Vizsgálendő anyag: etanol $\delta^{13}\text{C}$ -értéke

Minta	Vörösbor	Fehérbor	Alkohol
A laboratóriumok száma	7	7	8
Az elfogadott eredmények száma	7	7	8
Átlagérték ($\delta^{13}\text{C}$) ‰	- 26,20	- 26,20	- 25,08
Reprodukálhatósági variancia S_R^2	0,0525	0,0740	0,0962
A reprodukálhatóság szórása (S_R) ‰	0,23	0,27	0,31
Reprodukálhatósági határ R ($2,8 \times S_R$) ‰	0,64	0,76	0,87

A részt vevő laboratóriumok különböző desztillációs rendszereket alkalmaztak. A résztvevők által visszaküldött összes desztillátumon egy-egy laboratóriumban elvégzett izotóp-meghatározások ($\delta^{13}\text{C}$) nem mutattak rendellenes értékeket, vagy olyanokat, amelyek szignifikánsan különböztek volna az átlagértéktől. Az eredmények szórása ($S^2 = 0,0059$) megfelelt a desztillátumokon végzett körvizsgálatban (11.1. pont) kapott ismételtetőségi varianciának (S_r^2).

11.3. Az izotópvizsgálatok elvégzésére való alkalmasság ellenőrzése érdekében elvégzett tanulmányok eredményei

1994. decembere óta rendszeresen szerveznek nemzetközi tanulmányokat a boron és alkoholon (96 % (V/V) desztillátumok) végzett izotópos mérésekben való jártasság tesztelésére. Az eredmények lehetővé teszik a részt vevő laboratóriumok számára, hogy ellenőrizzék az általuk végzett vizsgálatok minőségét. A statisztikai adatok alapján meghatározhatjuk a mérések reprodukálhatósági körülmények közötti varianciáját, és ezáltal megbecsülhetjük a variancia-paramétereket és a reprodukálhatósági határt. A borokban és desztillátumokban található etanolok $\delta^{13}\text{C}$ -meghatározásakor kapott eredmények az alábbi táblázatban találhatók:

Időpont	Borok				Desztillátumok			
	N	S_R	S_R^2	R	N	S_R	S_R^2	R
1994. december	6	0,210	0,044	0,59	6	0,151	0,023	0,42
1995. június	8	0,133	0,018	0,37	8	0,147	0,021	0,41
1995. december	7	0,075	0,006	0,21	8	0,115	0,013	0,32
1996. március	9	0,249	0,062	0,70	11	0,278	0,077	0,78
1996. június	8	0,127	0,016	0,36	8	0,189	0,036	0,53
1996. szeptember	10	0,147	0,022	0,41	11	0,224	0,050	0,63
1996. december	10	0,330	0,109	0,92	9	0,057	0,003	0,16
1997. március	10	0,069	0,005	0,19	8	0,059	0,003	0,16
1997. június	11	0,280	0,079	0,78	11	0,175	0,031	0,49
1997. szeptember	12	0,237	0,056	0,66	11	0,203	0,041	0,57
1997. december	11	0,127	0,016	0,36	12	0,156	0,024	0,44
1998. március	12	0,285	0,081	0,80	13	0,245	0,060	0,69
1998. június	12	0,182	0,033	0,51	12	0,263	0,069	0,74
1998. szeptember	11	0,264	0,070	0,74	12	0,327	0,107	0,91
Súlyozott átlag		0,215	0,046	0,60		0,209	0,044	0,59

N: részt vevő laboratóriumok száma.

11.4. Ismételhetőségi és reprodukálhatósági határok

A fenti táblázatokban megadott, különböző laboratóriumok közötti körvizsgálatok adatai alapján erre a módszerre – a desztillálási szakaszt is beleértve – az alábbi ismételhetőségi és reprodukálhatósági határokat állapíthatjuk meg:

ismételhetőségi határ r : 0,24

reprodukálhatósági határ R : 0,6.”
