

P. Schropp und W. Stempf

# Beurteilung analytischer Qualitätsparameter bei Bier – Ergebnisse der Doemens Bier-Ringanalysen

Teil I: Ringanalysen – eine effektive Methode zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit des eigenen Qualitätssicherungslabors

**Ringanalysen gehören heutzutage zu den wichtigsten Instrumentarien der internen und externen Qualitätssicherung. Bei den Doemens Bier-Ringanalysen werden in vierteljährlichem Rhythmus 13 verschiedene Analysenparameter chemisch-technisch untersucht. Die richtige Interpretation der hierbei gewonnenen statistischen Daten und die sinnvolle Umsetzung der Ergebnisse ist entscheidend für die Beurteilung und Verbesserung der Leistungsfähigkeit des eigenen Labors.**

BC 30 Allgemeines (Brauereibetriebskontrolle)

(Deskriptoren: Analysenmethoden, Bier, Ringanalyse.

Descriptors: Analysis methods, beer, collaborative trial).

## 1 Einleitung

Die konsequente Qualitätskontrolle in einer Brauerei umfasst viele Tätigkeiten. Regelmäßige Kalibrierung der Messgeräte, geschultes Personal, Kenntnis und Gebrauch einschlägiger Analysenvorschriften sind Grundvoraussetzungen für eine verantwortungsvolle und zuverlässige Qualitätskontrolle hergestellter oder sich bereits in Verkehr befindlicher Produkte der Brauwirtschaft. Und trotzdem sind diese Maßnahmen oftmals nicht ausreichend. Woher weiß ein Laborleiter, ob der gerade gemessene Wert auch tatsächlich dem „wahren“ Wert entspricht oder diesem zumindest ziemlich nahe kommt? Wie kann ein Laborleiter die Genauigkeit einer bestimmten Analysenmethode beurteilen?

Die tatsächliche analytische Leistung eines Labors kann nur durch Vergleich mit anderen Laboratorien im Rahmen von Ringanalysen überprüft werden. Diese Qualitätsüberprüfung hat in jüngster Vergangenheit stark an Bedeutung gewonnen, da neben der innerbetrieblichen Notwendigkeit diese Überprüfung auch hinsichtlich einer Akkreditierung nach DIN EN 45001 (bzw. neuerdings DIN EN ISO 17025) gefordert wird.

## 2 Anforderungen an analytische Messwerte

Analysenergebnisse müssen genau (präzise), richtig und vergleichbar sein. Nur unter diesen Voraussetzungen sind analytische Daten verwertbar.

### 2.1. Präzision

Angaben über die Präzision einer Analysenmethode finden sich in den Standardwerken der Brauereianalytik, d.h. den Brautechnischen Analysenmethoden der MEBAK und der EBC, aber auch in der Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG. Da die darin aufgeführten Daten über die Genauigkeit des jeweiligen Untersuchungsverfahrens in der Regel aus nur einer Ringanalyse stammen, an der eigens dafür ausgewählte und spezialisierte Labors teilgenommen haben, sind diese Angaben nicht zwangsläufig auf die Präzision der in der täglichen Routinepraxis ermittelten Analysenwerte übertragbar.

### 2.2 Richtigkeit

Des Weiteren ist es von größtem Interesse, die Richtigkeit der im eigenen Labor ermittelten Analysenwerte beurteilen zu können. Ein gemessener Wert ist nur dann richtig, wenn er dem „wahren“ Wert entspricht. Dies kann in der Regel nur durch einen Vergleich von Analysendaten mit anderen Labors erfolgen. Da heutzutage auch immer häufiger Analysenautomaten im Labor eingesetzt werden, sind Angaben über deren Zuverlässigkeit und Richtigkeit ebenfalls von großer Wichtigkeit.

### 2.3 Vergleichbarkeit

Nicht zuletzt ist auch die Frage der Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen ein wichtiger Beurteilungsfaktor. So kommt es auch in der Praxis öfters zu Meinungsverschiedenheiten, da Proben mit unterschiedlichen Methoden untersucht werden, deren Ergebnisse nicht oder nur schwierig miteinander vergleichbar sind, z.B. Bestimmung des Jodwertes unter Zuhilfenahme unterschiedlicher Extraktionsmittel (Phosphat-Puffer bzw. Wasser) oder Stammwürze-Bestimmung von Doppelbockbieren nach unterschiedlichen Methoden (destillativ bzw. refraktometrisch). Daher ist es wichtig, bei Untersuchungen eine bestimmte Methode vorzugeben, bzw. das Analyseergebnis zusammen mit der Angabe der eingesetzten Methode zu versehen, um die Leistungs-

fähigkeit unterschiedlicher Methoden hinreichend interpretieren und beurteilen zu können. Dies ist auch der Grund, dass gemäß DIN EN ISO 17025 akkreditierte Institute neben dem Ergebnis auch das angewendete Verfahren auf den Prüfberichten anzugeben haben.

Da zuverlässige Angaben über die Eignung und Leistungsfähigkeit analytischer Labors bzw. analytischer Untersuchungsverfahren erst nach regelmäßiger Durchführung von Ringanalysen und deren Auswertung unter Anwendung statistischer Methoden erhältlich sind, wurde Doemens von der Brauwirtschaft beauftragt, in regelmäßigen Abständen für alle interessierten Laboratorien Bier-Ringanalysen zu koordinieren und auszuwerten.

### 3 Durchführung der Ringanalysen

Die Doemens Bier-Ringanalysen finden vierteljährlich statt. Ebenso ist eine halbjährliche Teilnahme möglich.

Regelmäßige Teilnehmer an den bislang durchgeführten Ringversuchen sind derzeit 74 Laboratorien von Brauereien aus Deutschland, Österreich, Polen, Schweiz, Italien und Tschechien, sowie Landesuntersuchungsämter, Zolltechnische Prüfanstalten, Hersteller von analytischen Geräten und private brautechnische Untersuchungseinrichtungen. Integriert wurden ebenfalls die Laboratorien der MEBAK-Mitglieder.

Tabelle 1 gibt die 13 Analysenparameter mit den entsprechenden Verfahren an, welche bei den Doemens-Ringanalysen zur Anwendung kommen.

Zur Untersuchung gelangen jeweils vier verschiedene Biergattungen (alkoholfreies Bier, Schankbier, Vollbier, Starkbier), die jedem Teilnehmer zur Auswahl freistehen. Die Biere werden von ausgewählten Brauereien zur Verfügung gestellt, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Homogenität des Probenmaterials gelegt wird (eine Charge, ein Füllerlauf).

Da die erfolgreiche Absolvierung eines Ringversuchs für die Laboratorien sehr wichtig ist, ist auch die Versuchung für die Laboratorien groß, bei der Analytik der Ringanalysenproben einen sehr viel höheren Aufwand als bei Routineproben zu betreiben. Die einzige Möglichkeit, dem entgegenzuwirken, ist die Limitierung der Probenmenge. Diese sollte aber zumindest so groß bemessen sein, dass für jeden zu bestimmenden Parameter eine Doppel- bis Dreifachbestimmung möglich ist. Dementsprechend werden bei den Doemens-Ringanalysen jeweils 5 Flaschen pro Biergattung verschickt.

### 4 Wichtige Parameter einer statistischen Auswertung

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt methodenspezifisch, d.h. jeder Analysenparameter, der über unterschiedliche Untersuchungsmethoden in den einzelnen Labors bestimmt wird, erfährt eine separate Auswertung je nach angewandter Methode. Somit lässt sich aus den ermittelten statistischen Daten ein Methodenvergleich leicht durchführen.

Vor der eigentlichen statistischen Auswertung muss zunächst ein Ausreißertest durchgeführt werden. In einer Datenreihe bezeichnet man diejenigen Werte als Ausreißer, die sich nicht zufallsbedingt, sondern durch systematische Einflüsse von den übrigen Daten unterscheiden. Dadurch wird der Mittelwert einer Datenreihe beeinflusst und verfälscht. Die mit den diversen Tests erkannten Ausreißer werden gekennzeichnet und aus der Datenreihe eliminiert. Bei den Doemens-Ringanalysen wird der Ausreißertest nach DIXON herangezogen, da dieser gemäß der DIN-

**Tabelle 1 Analysenparameter mit den zugrunde liegenden Methoden**

<u>Parameter</u>	<u>Methode</u>
Stammwürze	- destillativ - refraktometrisch - SCABA - Dichte/Schall-Verfahren (DSA 48)
Alkohol	siehe unter „Stammwürze“
scheinbarer Extrakt	- Biegeschwinger - Spindel
wirklicher Extrakt	siehe unter „Stammwürze“
Ausstoßvergärungsgrad	siehe unter „Stammwürze“
pH-Wert	- potentiometrisch
Bierfarbe	- spektralphotometrisch (MEBAK 2.16.2) - visuell durch Farbvergleich (Komparator)
Kohlensäure	- manometrisch - nach Blom und Lund
Diacetyl	- gaschromatographisch - photometrisch (VDK)
Bitterstoffe	- Bittereinheiten (MEBAK/EBC-Methode)
Schaumhaltbarkeit	- nach NIBEM - nach Ross und Clark
Trübung	- Trübungsphotometer Dr. Lange LTP 6B - andere Trübungsmessgeräte
Hefezellzahl	- Thomakammer - CellCounter

Norm 53804 für eine Stichprobenanzahl N von weniger als 30 empfohlen wird (4).

Anschließend wird aus den ausreißerbereinigten Analysenwerten der Gesamtmittelwert  $\bar{x}$  aller Analysenwerte errechnet. Angegeben werden weiterhin die Minimum- und Maximumwerte aller Analysendaten, die Wiederholstandardabweichung  $s_r$ , die Wiederholbarkeit  $r_{95}$ , die Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Vergleichbarkeit  $R_{95}$ . Zur besseren Übersicht wird neben der statistischen Auswertung jeweils eine Grafik erstellt, die neben den Abweichungen der einzelnen Laborwerte vom Gesamtmittelwert  $\bar{x}$  auch Überschreitungen der doppelten Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  vom Mittelwert sichtbar macht.

Ein Ziel des Ringversuchs ist die quantitative Aussage über die Genauigkeit einer normierten Untersuchungsmethode, ausgedrückt durch die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung ( $s_r$  und  $s_R$ ) bzw. durch die Wiederholbarkeit  $r_{95}$  und Vergleichbarkeit  $R_{95}$ . Die Definition für die statistischen Parameter „Wiederholbarkeit“ und „Vergleichbarkeit“ wurde in der DIN ISO 5725 niedergelegt.

Tabelle 2 Stammwürzebestimmung bei einem Vollbier Hell

Labor	Destillation			Refraktometrie			SCABA			Dichte/Schall		
	1. MW	2. MW	$x_1$	1. MW	2. MW	$x_1$	1. MW	2. MW	$x_1$	1. MW	2. MW	$x_1$
2							11,45	11,47	11,46			
7	11,64	11,61	11,63				11,44	11,43	11,44			
5				11,29	11,29	11,29						
7	11,56	11,62	11,59				11,54	11,56	11,55			
8							11,47	11,45	11,46			
9	11,54	11,50	11,52									
10				11,71	11,69	11,70						
11							11,63	11,64	11,64			
13				11,94	11,94	11,94						
14	11,79	11,43	11,41									
17							11,36	11,41	11,39			
18							11,55	11,53	11,54			
19							11,50	11,52	11,51			
20				11,75	11,75	11,75						
21							11,59	11,62	11,61	11,50	11,52	11,51
22	11,46	11,50	11,48	11,36	11,36	11,36						
23	11,54	11,55	11,55									
24										11,69	11,67	11,68
26	11,72	11,72	11,72									
28										11,68	11,66	11,67
29				11,55	11,54	11,55						
31							11,48	11,48	11,48			
32							11,50	11,53	11,52			
35	11,55	11,48	11,52							11,55	11,55	11,55
36							11,56	11,56	11,56			
37	11,69	11,78	11,74							11,55	11,56	11,56
38							11,64	11,57	11,61			
39	11,46	11,48	11,47	11,65	11,68	11,67				11,72	11,66	11,69
40							11,51	11,48	11,50			
41							11,49	11,51	11,50			
43				11,41	11,41	11,41						
45	13,31*	12,38*	12,85*				10,59*		10,59*	11,60	11,68	11,64
46							11,40	11,44	11,42			
48							11,59	11,58	11,59			
49	11,57	11,57	11,57	11,66	11,64	11,65				11,62	11,62	11,62
50				11,63	11,65	11,64						
51				11,76		11,76	11,59		11,59			
52							11,58	11,56	11,57			
53				11,80	11,80	11,80						
54	11,51	11,55	11,53							11,51	11,54	11,53
56												
57	11,51	11,57	11,52							11,60	11,60	11,60
58				11,52	11,54	11,53						
60	11,63	11,54	11,59							11,66	11,62	11,64
61										11,63	11,64	11,64
62										11,58	11,56	11,57
70	11,56	11,57	11,57	11,57	11,63	11,60						
71										11,80*	11,81*	11,81*

Abkürzungen: 1. MW = 1. Messwert  
 2. MW = 2. Messwert  
 $x_1$  = Labormittelwert  
 \* = Ausreißer nach DIXON

**Wiederholbarkeit  $r_{95}$ :**

„Die Wiederholbarkeit  $r$  ist derjenige Wert, unterhalb dessen man die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die man mit demselben Verfahren an identischem Prüfmaterial und unter denselben Bedingungen (derselbe Arbeiter, dasselbe Gerät, dasselbe Labor, kurze Zeitspanne) erhalten hat, mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit erwarten darf; wenn nichts anderes angegeben ist, so ist diese Wahrscheinlichkeit 95%.“

**Vergleichbarkeit  $R_{95}$ :**

„Die Vergleichbarkeit  $R$  ist derjenige Wert, unterhalb dessen man die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die man an identischem Material, aber unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Bearbeiter, verschiedene Geräte, verschiedene Labors und/oder zu verschiedenen Zeiten) gewonnen hat, mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit erwarten darf; wenn nichts anderes angegeben ist, so ist diese Wahrscheinlichkeit 95%.“

Die Wiederholbarkeit  $r_{95}$  und die Vergleichbarkeit  $R_{95}$  sind folglich zwei Parameter, die die Präzision eines gegebenen Prüfverfahrens beschreiben, das unter zwei verschiedenen Umständen wiederholt wird. Zur Berechnung sind die folgenden Formeln gebräuchlich:

Wiederholbarkeit  $r_{95} = 2,83 s_r$

Vergleichbarkeit  $R_{95} = 2,83 s_R$

**5 Statistische Auswertung durch die Ringanalysenleitung (Beispiel: Stammwürzebestimmung eines Vollbiers)**

Tabelle 2 zeigt die beim Doemens-Technikum eingegangenen Meßwerte der Teilnehmer für die Stammwürzebestimmung bei einem Vollbier Hell. Die Messergebnisse werden entsprechend der verwendeten Methode (Destillation, Refraktometrie, SCABA, Dichte/Schall) separat ausgewertet. Der Ausreißertest nach DIXON ergab für Labor-Nr. 45 einen Ausreißer bei der destilla-

tiven Bestimmung sowie bei der SCABA-Messung (jeweils mit einem Stern markiert). Ebenso liegt bei Labor 71 (Dichte/Schall-Bestimmung) ein Ausreißer vor, so dass diese Messergebnisse von der statistischen Auswertung ausgeschlossen wurden, um eine Verfälschung des Gesamtmittelwerts  $\bar{x}$  und aller weiteren statistischen Parameter zu verhindern.

Tabelle 3 gibt die ausreißerbereinigten statistischen Kennzahlen der einzelnen Methoden, die bei diesem Ringanalysendurchgang erhalten wurden, wieder.

In Abbildung 1 bis 4 sind alle Messergebnisse graphisch dargestellt. Zusätzlich wird hier der Sollbereich Gesamtmittelwert  $\bar{x} \pm 2 s_R$  dargestellt, in der sich die Einzelergebnisse befinden sollten.

Die Breite des Bereichs  $\bar{x} \pm 2 s_R$  bzw. die Angabe der Vergleichbarkeit  $R_{95}$  in Tabelle 3 zeigen, dass die automatisierten Verfahren wie SCABA und Dichte/Schall eine geringere Streuung der Messwerte ergeben als die manuellen Verfahren Destillation und Refraktometrie (eine ausführliche Auswertung hinsichtlich Präzision, Richtigkeit und Vergleichbarkeit der einzelnen Methoden folgt in Teil II dieser Publikationsreihe).

**6 Sinnvolle Maßnahmen im Betrieb**

Die regelmäßige Teilnahme an Ringanalysen ermöglicht sowohl die Überprüfung der analytischen Qualität im eigenen Labor als auch – falls notwendig – den korrigierenden Eingriff bei schlechtem Abschneiden durch den jeweiligen Laborleiter oder QM-Beauftragten.

Was man unter „schlechtem Abschneiden“ versteht, ist prinzipiell dem einzelnen Betrieb vorbehalten. Sinnvoll und allgemein gebräuchlich ist, die doppelte Vergleichsstandardabweichung  $2 s_R$  als Kriterium anzusehen. Bei der Doemens Bier-Ringanalyse wird dementsprechend als Hilfestellung bei der graphischen Darstellung der Sollbereich  $\bar{x} \pm 2 s_R$  gekennzeichnet, wodurch eine schnelle Beurteilung möglich wird (siehe Abb. 1 – 4). Folgt man dieser Empfehlung, so werden korrigierende Maßnahmen ergriffen, wenn der Mittelwert des eigenen Labors um mehr als die doppelte Vergleichsstandardabweichung ( $2 s_R$ ) vom Gesamtmittelwert  $\bar{x}$  aller Teilnehmer, welcher als „wahrer“ Wert betrachtet werden

**Tabelle 3 Statistische Daten der Stammwürzebestimmung bei einem Vollbier Hell**

	Destillation	Refraktometrie	SCABA	Dichte/Schall
Anzahl der Teilnehmer $i$	15	14	19	13
Gesamtmittelwert $\bar{x}$ der Messwerte aller Labors	11,56	11,62	11,52	11,61
Minimalwert	11,39	11,29	11,36	11,50
Maximalwert	11,78	11,94	11,64	11,72
Wiederholstandardabweichung aller Labors $s_r$	0,026	0,010	0,016	0,017
Wiederholbarkeit $r$	0,07	0,03	0,05	0,05
Vergleichstandardabweichung aller Labors $s_R$	0,089	0,177	0,070	0,061
Vergleichbarkeit $R$	0,25	0,50	0,20	0,17
Ausreißer	Labor 45	–	Labor 45	Labor 71

Sämtliche statistischen Daten sind ausreißerbereinigt.

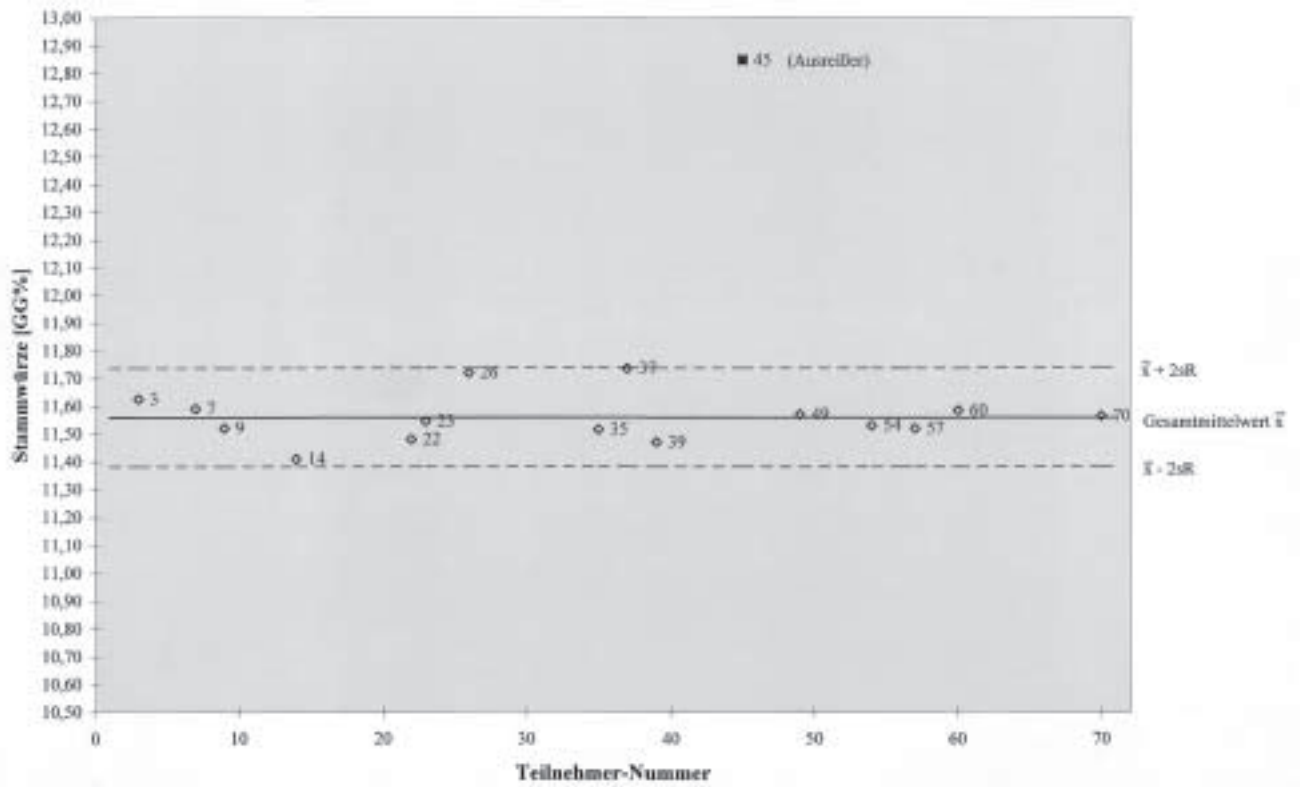


Abb. 1 Stammwürze Vollbier Hell; Methode: Destillation

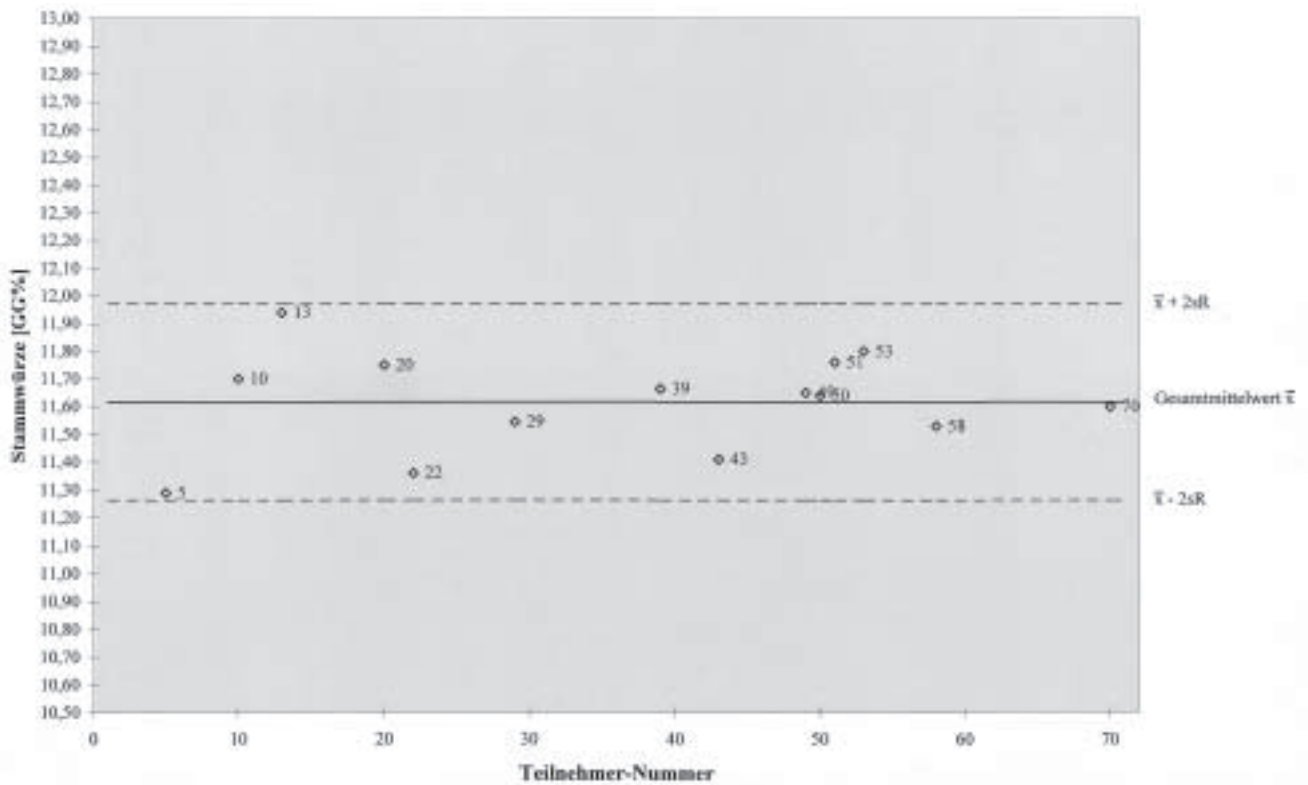


Abb. 2 Stammwürze Vollbier Hell; Methode: Refraktometrie

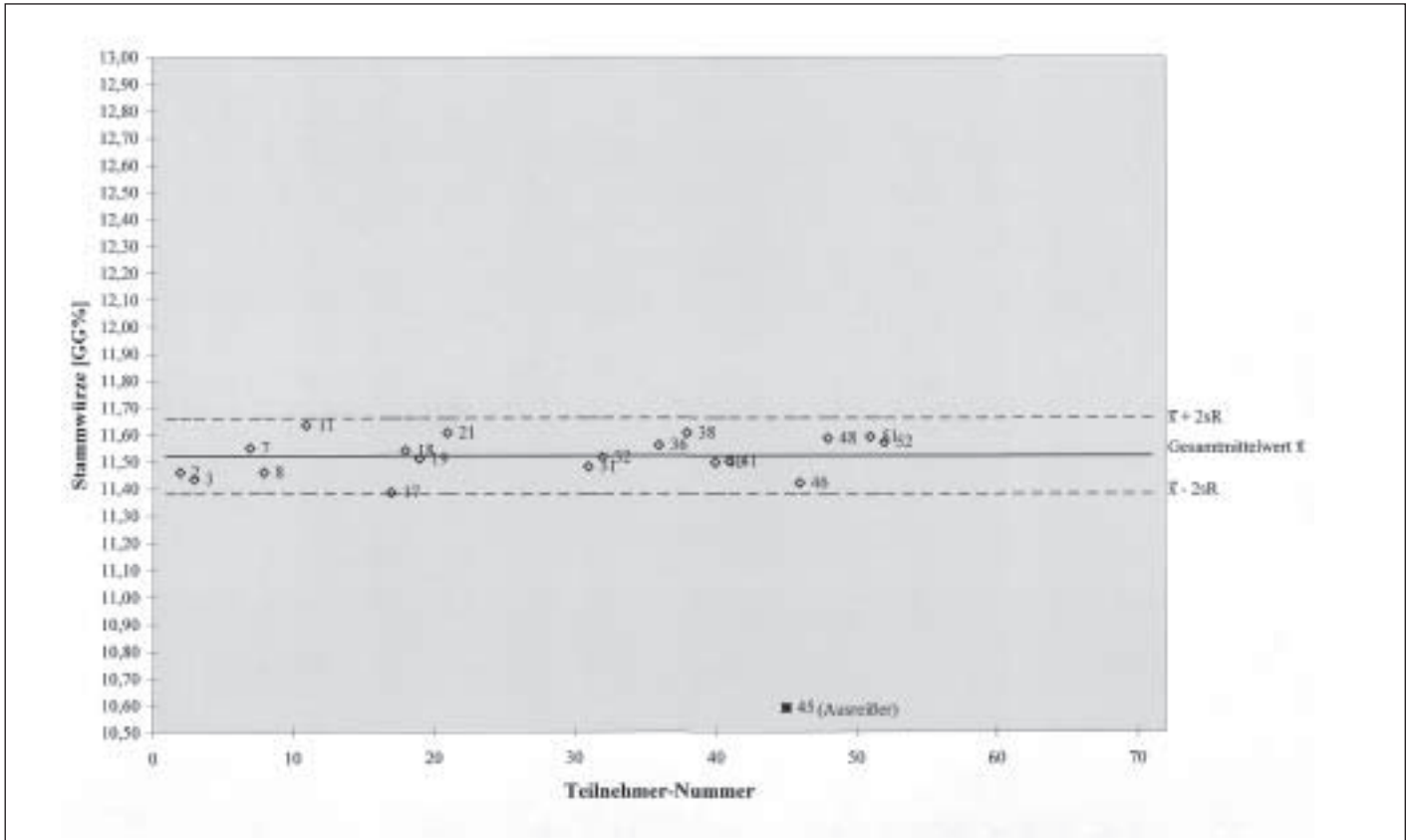


Abb. 3 Stammwürze Vollbier Hell; Methode: SCABA

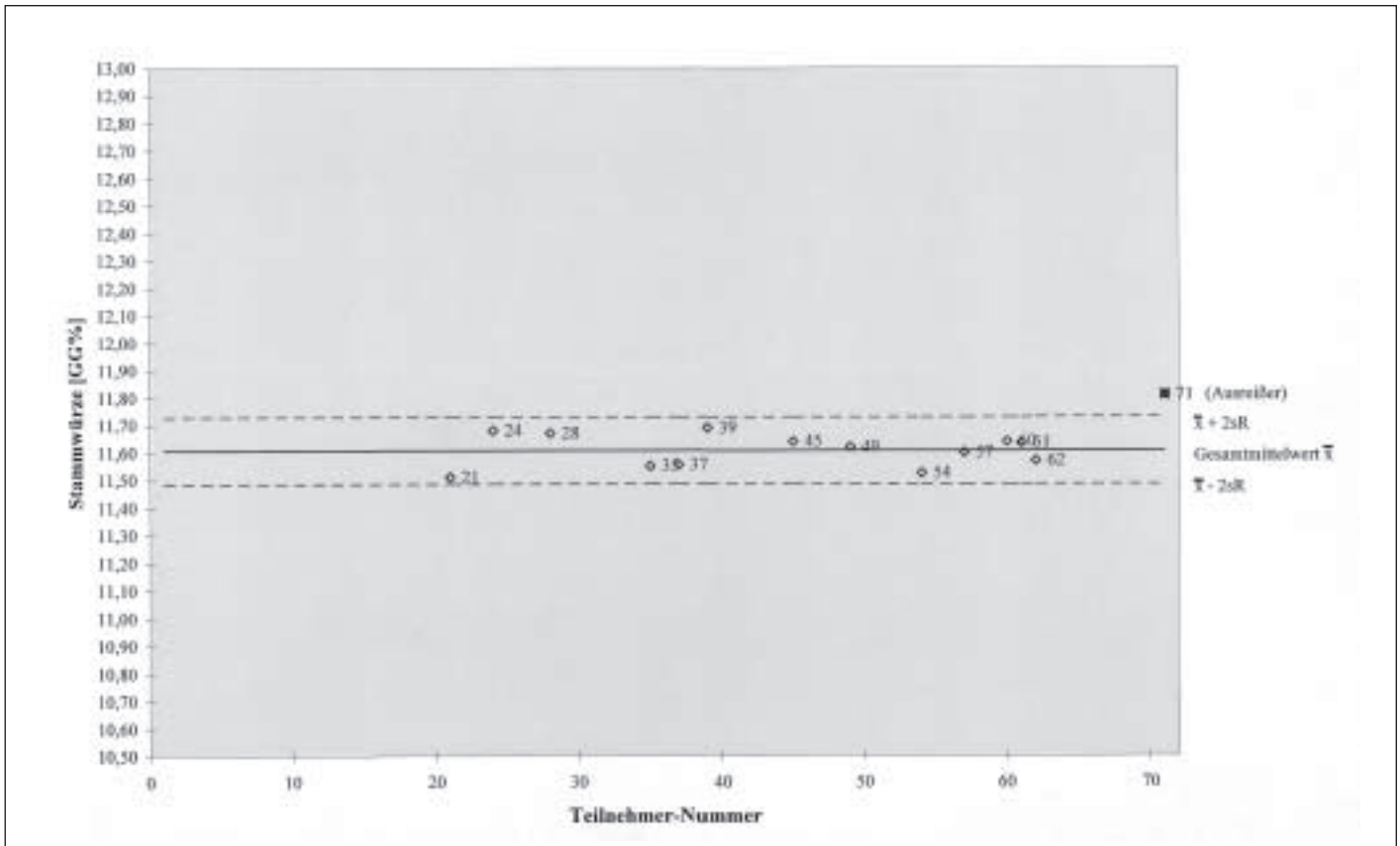


Abb. 4 Stammwürze Vollbier Hell; Methode: Dichte/Schall

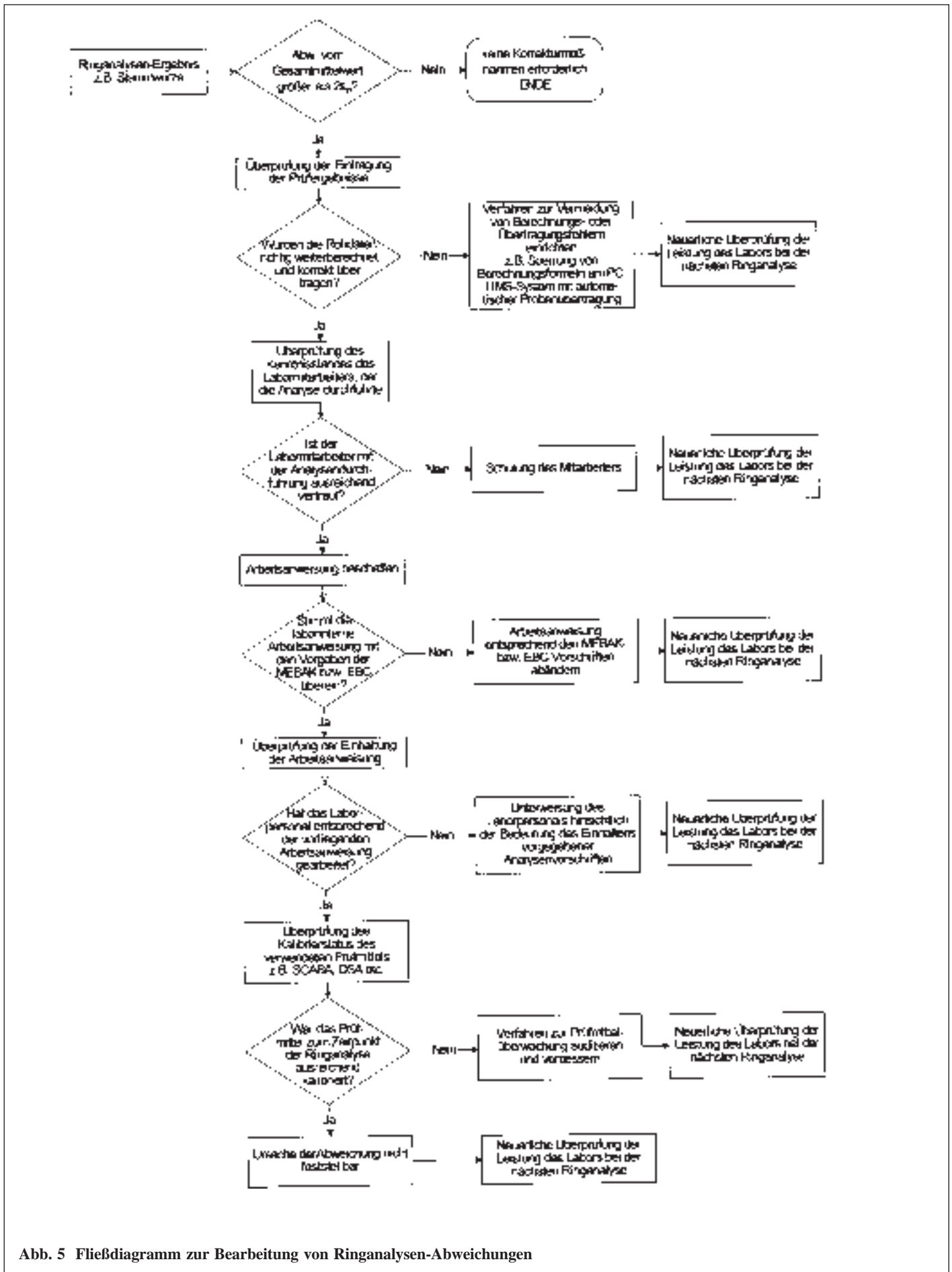


Abb. 5 Fließdiagramm zur Bearbeitung von Ringanalysen-Abweichungen

muss, abweicht. Bei dem hier beschriebenen Ringanalysen-Durchgang läge somit Handlungsbedarf vor bei Labor 45 und 71.

In derartigen Fällen müssen die Fehlerursachen aufgespürt werden. Hierzu sollte die Person, welche die Auswertung vornimmt (normalerweise Laborleiter oder QM-Beauftragter), eine grundlegende Ursachenermittlung vornehmen. Diese kann sich beispielsweise auf folgende Überprüfungen erstrecken:

- Überprüfung der entsprechenden Arbeitsanweisung (individuelle Hausmethoden sind kaum vergleichbar!);
- Überprüfung der Einhaltung dieser Arbeitsanweisung (bei der Ringanalyse vorgegebene Vorschriften der MEBAK bzw. EBC müssen eingehalten werden);
- Überprüfung des Kalibrierstatus der hierbei verwendeten Prüfmittel (regelmäßige Kalibrierung der Analysengeräte ist Grundvoraussetzung für richtige Analysenergebnisse);
- Überprüfung des Kenntnisstandes des jeweiligen Labormitarbeiters (nur geschulte Mitarbeiter können verlässliche Ergebnisse erzielen; Gefahr bei unerfahrenen Urlaubs- bzw. Krankenvertretungen sowie neuen Mitarbeitern in der Einarbeitungsphase);
- Überprüfung der Eintragung der Prüfergebnisse (fehlende Rohdaten; Übertragungsfehler usw.);

Hilfestellung kann hier ein Fließdiagramm leisten, wie es beispielhaft in Abbildung 5 dargestellt ist.

Die aufgespürten Fehlerursachen sowie die daraufhin zu ergreifenden Maßnahmen sollten auf jeden Fall dokumentiert werden, um bei wiederholtem Auftreten von Abweichungen konsequent und zielgerichtet vorgehen zu können.

*Die bei den bislang 22 Durchgängen gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich Präzision, Richtigkeit und Vergleichbarkeit unterschiedlicher Analysenmethoden sollen in mehreren Publikationen in loser Reihenfolge vorgestellt werden. Teil II dieser Reihe widmet sich den Parametern Stammwürze, Alkohol, Extrakt scheinbar, Extrakt wirklich sowie Ausstoßvergärungsgrad.*

## 7 Summary

**Schropp, P., and Stempf, W.: Evaluation of analytical quality parameters for beer – results of the Doemens beer ring analyses. Part I: Ring analyses – an effective method for examining the efficiency of your own quality assurance laboratory —** Monatsschrift für Brauwissenschaft 54, No. 5/6, 119 – 126, 2001

### BC 30 General (analysis methods)

Today ring analyses are one of the principal instruments used for internal and external quality assurance. With the Doemens beer ring analyses, 13 different analysis parameters are subjected to a chemical examination once every quarter. In order to evaluate and improve the efficiency of your own laboratory it is essential to interpret the statistical data obtained correctly and implement the results in the appropriate way.

**Schropp, P., et Stempf, W.: Evaluation de paramètres de qualité de la bière – Résultats des tests – interlaboratoires de bières de Doemens. Première partie : Test interlaboratoires – une méthode efficace de l'examen de la productivité de son propre laboratoire d'assurance qualité —** Monatsschrift für Brauwissenschaft 54, No. 5/6, 119 – 126, 2001

### BC 30 Généralités (Contrôles de fabrication en brasserie)

Les tests interlaboratoires appartiennent aujourd'hui aux instruments essentiels de l'assurance qualité interne et externe. Dans les tests interlaboratoires de bières de Doemens au rythme trimestriel, on a analysé 13 paramètres analytiques par des méthodes physico-chimiques. L'interprétation précise des résultats obtenus statistiquement et la transposition conforme des valeurs est essentielle pour l'évaluation et l'amélioration de la productivité de son propre laboratoire.

## 8 Literatur

1. Gottwald, W.: Statistik für Anwender, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
2. DIN EN ISO 17025 „Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien“, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2000.
3. DIN ISO 5725 „Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results, Part 2“, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1993.
4. DIN 53804, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1986.

(Manuskripteingang: 9. 2. 2001)