

## RISOLUZIONE OIV-OENO 687-2023

### VALIDAZIONE DEL METODO DI DOSAGGIO DELL'ACIDO SORBICO NEI VINI MEDIANTE CROMATOGRAFIA LIQUIDA (OENO 6/2006)

AVVISO: La presente risoluzione modifica la seguente risoluzione:  
- OENO 6/2006

L'ASSEMBLEA GENERALE,

VISTO l'articolo 2, paragrafo 2 iv dell'Accordo del 3 aprile 2001 che istituisce l'Organizzazione internazionale della vigna e del vino,

SU PROPOSTA della Sottocommissione "Metodi di analisi",

CONSIDERATA la risoluzione OENO 06/2006 "Dosaggio degli acidi sorbico, benzoico e salicilico nei vini mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni", adottata nel 2006,

CONSIDERATO che la presente validazione riguarda solo l'acido sorbico,

DECIDE di aggiungere l'allegato A "Validazione del metodo di dosaggio dell'acido sorbico nei vini mediante cromatografia liquida" e modificare il metodo relativo all'acido sorbico da tipo IV a tipo II,

DECIDE di modificare la risoluzione OENO 06/2006 "Dosaggio degli acidi sorbico, benzoico e salicilico nei vini, mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni", e di conseguenza anche il metodo OIV-MA-AS313-20, come segue (le parti aggiunte sono in grassetto, le parti eliminate sono barrate):

#### 2. Campo di applicazione

Tutti i vini o mosti di uva, in particolare quelli in grado di contenere soltanto tracce di acido sorbico, benzoico o salicilico (~~evidenziato a partire da 1 mg/l).~~

#### 3. Principio del metodo

Gli antisettici vengono dosati con CLHP mediante iniezione diretta del campione in una colonna che funziona per suddivisione in fasi inverse e isocratica con rilevamento ~~nell'ultravioletto a 235 nm.~~<sup>[1]</sup>

**4.11. Soluzione idroalcolica a 50% vol. o altra concentrazione adeguata. Mettere 500 ml di alcol puro (4.10) in un matraccio da 1 l e completare con acqua distillata (4.1).**

**5.7. Rivelatore in grado di funzionare nell'ultravioletto a 235 nm(1) munito di una**

vaschetta a circolazione per HPLC (per esempio di 8 µl con 1 cm di tragitto ottico).

5.8. Colonna per CLHP di fase stazionaria da 5 µm del tipo silice innestata con gruppi funzionali ottadecilenici (C18) lunghi 20 cm e dal diametro interno di 4 mm(1).

6.2. Degasificare il solvente d'eluizione (4.6) per 5 minuti mediante bagno a ultrasuoni (5.2) o qualsiasi altro metodo adatto.

6.3. Filtrare il solvente utilizzando il dispositivo (5.43).

## 8. Espressione di calcolo

Dopo aver individuato i picchi degli acidi da dosare nel campione, paragonare l'area dei picchi con quelle degli acidi di una soluzione figlia (4.13) di concentrazione C nota.

Sia data, per esempio, s l'area del picco dell'acido da dosare. S l'area del picco della soluzione (4.13) di concentrazione C

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

È anche possibile utilizzare una curva di calibrazione e determinare la concentrazione per interpolazione.

## 9. Caratteristiche del metodo

### 9.1 Per l'acido sorbico

La prova interlaboratorio e i relativi risultati sono riportati nell'allegato A.

- $r = 0.0148 x + 0.5498$
- $R = 0.0936 x + 1.5542$
- x: concentrazione di acido sorbico (mg/l)

### 9.2 Per gli acidi benzoico e salicilico

|                         | Acido sorbico | Acido benzoico | Acido salicilico |
|-------------------------|---------------|----------------|------------------|
| Intervallo di linearità | 0 a 200 mg/l  | 0 a 200 mg/l   | 0 a 200 mg/l     |

|                                 |        |        |        |
|---------------------------------|--------|--------|--------|
| Accuratezza (tasso di recupero) | >90%   | >90%   | >90%   |
| Ripetibilità: r*                | 2%     | 3%     | 8%     |
| Riproducibilità: R*             | 8%     | 9%     | 12%    |
| Limite di determinazione        | 3 mg/l | 3 mg/l | 3 mg/l |
| Limite di quantificazione       | 5 mg/l | 6 mg/l | 7 mg/l |
| Incertezza                      | 11%    | 12%    | 13%    |

## ALLEGATO A - Dati statistici ottenuti dai risultati delle prove interlaboratorio

I parametri illustrati di seguito sono stati definiti durante una prova interlaboratorio. Questa prova è stata condotta dal laboratorio dell'Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto (Portogallo).

Anno in cui è stata condotta la prova interlaboratorio: 2020

## 1. Laboratori: 23 laboratori di 14 paesi diversi

|  |                |
|--|----------------|
| HBLA und Bundesamt für Wein- und Obstbau Klosterneuburg    | Austria        |
| Department of Agriculture                                  | Cyprus         |
| Czech Agriculture and Food Inspection Authority            | Czech Republic |
| Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne              | France         |
| Laboratoires Dubernet                                      | France         |
| Service Commun des Laboratoires-Laboratoire de Montpellier | France         |
| Service Commun des Laboratoires-Laboratoire de Bordeaux    | France         |
| Landesuntersuchungsamt, Institut für Lebensmittelchemie    | Germany        |
| Lebensmittel- u. Veterinärinstitut Braunschweig/Hannover   | Germany        |
| National Food Chain Safety Office                          | Hungary        |

|   |                    |
|---|--------------------|
| Unione Italiana Vini Servizi                                      | Italy              |
| Vassanelli Lab s.r.l.   | Italy              |
| AsureQuality Ltd Laboratory Services                              | New Zealand        |
| Arcus Norway AS   | Norway             |
| ASAE-Autoridade de Segurança Alimentar e Económica                | Portugal           |
| Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto                          | Portugal           |
| RUDN University   | Russian Federation |
| National Laboratory of Health, Environment and Food (Novo Gorica) | Slovenia           |
| National Institute of Chemistry                                   | Slovenia           |
| National Laboratory of Health, Environment and Food (Novo Mesto)  | Slovenia           |
| Laboratorio Arbitral Agroalimentario.                             | Spain              |
| Estación Enológica de Haro- La Rioja                              | Spain              |
| Cukurova University Food Engineering Dept.                        | Turkey             |

## 2. Numero di campioni: 6 campioni in duplicato

- 2 vini bianchi: A/G, C/K
- 1 vino bianco - vendemmia tardiva: I/O
- 1 vino rosso: D/M
- 1 vino rosé: B/F
- 1 vino rosso fortificato (titolo alcolometrico 19% vol.): E/N

## 3. Condizioni analitiche

Le condizioni analitiche sono riassunte nella tabella 1.

## 4. Risultati individuali

I risultati individuali per l'acido sorbico (mg/L) sono riassunti nella tabella 2.

## 5. Analisi dei dati

- L'analisi statistica è stata eseguita secondo le raccomandazioni dell'OIV al fine di ottenere dati di precisione.
- I valori inferiori al limite di quantificazione sono stati considerati come valori normali.
- La determinazione dei valori aberranti è stata valutata mediante i test di Cochran e Grubbs.
- I risultati sono riassunti nelle tabelle 3 e 4.
- I limiti di ripetibilità e riproducibilità in funzione della concentrazione di acido sorbico sono rappresentati in figura 1.
- Il punteggio Z di ogni laboratorio è stato valutato rispetto ai valori complessivi dei diversi campioni. I risultati sono riportati in figura 2.

**TABELLA 1 - CONDIZIONI ANALITICHE**

| Codice lab. | Curva di calibrazione | Colonna                                     | Rilevamento                | Fase mobile   | Portata (mL/min) | Temperatura della colonna (°C) | Vol. di iniezione (µL) |
|-------------|-----------------------|---|----------------------------|---|------------------|--------------------------------|------------------------|
| 1           | sì                    | Altima C18LL (250 x 4,6 mm, 5 µm)           | $\lambda = 235 \text{ nm}$ | H <sub>2</sub> O pH=2,0/MeOH/THF (650/280/70)   | 1                | ambiente                       | 20                     |
| 2           | sì                    | Luna Phenomenex C18 (250 x 4,6 mm)          | $\lambda = 235 \text{ nm}$ | 0,389 acetato di ammonio in 1 L H <sub>2</sub> O + 250 mL ACN (aggiustato a pH=4, con CH <sub>3</sub> COOH) | 1,25             | 35                             | 20                     |
| 3           | sì                    | Poreshell 120 EC-C18 (150 x 4,4 mm, 2,7 µm) | $\lambda = 235 \text{ nm}$ | A: 0,7% THF in H <sub>2</sub> O (pH=2)/B: MeOH (80% A e 20% B)  | 1,5              | 40                             | 5                      |

|    |    |  |                 |  |     |    |    |
|----|----|--|-----------------|--|-----|----|----|
| 4  | sì | RP-18 (250-4)  | $\eta$ = 254 nm | tampone di acetato di ammonio pH 4,4; MeOH = 70:30   | 1   | 40 | 20 |
| 6  | sì | PerfectSil Target ODS-3 HD (250 x 4,6 mm, 5 $\mu$ m)     | $\eta$ = 235 nm | ACN:soluzione tampone (35:65); soluzione tampone = acetato di ammonio (1,8 g/L) + acido acetico pH=4,3 | 1   | 40 | 2  |
| 7  | sì | PoroShell C18 (4,6 x 75 mm, 2,7 $\mu$ m)                 | $\eta$ = 235 nm | isocratica: 80% H <sub>2</sub> O acidificata con acido solforico; 20% ACN                              | 1,5 | 25 | 20 |
| 8  | sì | Rezex-ROA - acido organico H+ 8 % (300 x 7,8 mm)         | $\eta$ = 254 nm | solvente di eluizione: acido solforico 0,025M  | 1   | 90 | 50 |
| 9  | sì | Colonna Ultrasphere ODS HICROM (250 x 4,6 mm, 5 $\mu$ m) | $\eta$ = 235 nm | 650 mL H <sub>2</sub> O pH 2 con 280 mL MeOH + 7 mL THF  | 0,6 | 25 | 20 |
| 10 | sì | Teknokroma Trace Excel 120 ODSB (20 x 0,4 cm, 5 $\mu$ m) | $\eta$ = 235 nm | 650 mL H <sub>2</sub> O pH 2 (HCl 0,1M) + 280 mL MeOH + 7 mL THF                                       | 1   | 24 | 20 |
| 11 | sì | C18 (200 x 4 mm)   | $\eta$ = 235 nm |  |     |    |    |
| 12 | sì | Chromolith RP18 (100 x 4,6 mm, 5 $\mu$ m)                | $\eta$ = 235 nm | 770 H <sub>2</sub> O pH=2,3 (0,8 mL H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ): isopropanolo 200 mL, ACN 30 mL   | 1   | 25 | 10 |
| 13 | sì | Phenomenex Gemini C18 (150 x 2 mm, 5 $\mu$ m)            | $\eta$ = 240 nm | 0,925 g acetato di ammonio + 1,2 L H <sub>2</sub> O + 0,8 L MeOH (pH 5,5 acido acetico)                | 0,4 | 40 | 10 |
| 15 | sì | C18 (200 x 4 mm, 5 $\mu$ m)                              | $\eta$ = 235 nm | 90% v/v H <sub>2</sub> O 15 mL acido acetico + 15 g acetato di ammonio 10% v/v MeOH                    | 1   | 40 | 10 |

|    |    |  |            |  |     |          |    |
|----|----|--|------------|--|-----|----------|----|
| 16 | sì | Prodigy ODS-3 100 (150 x 4,6 mm, 5 µm) w/ colonna di guardia C18 | λ = 261 nm | 80% v/v H <sub>2</sub> O pH=4 (acido acetico puro) + acetato di ammonio 0,005M 20% v/v ACN   | 1,2 | 40       | 50 |
| 17 |    | Kinetex RP-C18 (150x4,6 mm, 5 µm)                                | λ = 230 nm | 11/89. MeOH: tampone (tampone = 3,0 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 3,0 g K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + 100 mL H <sub>2</sub> O) | 0,6 | 40       | 6  |
| 18 | sì | Luna Phenomenex C18  | λ = 224 nm | tampone fosfato 95%:ACN 5 %  | 1,2 | ambiente | 20 |
| 19 | sì | Phenomenex Aqua C18 125A (250 x 4,6 mm, 5 µm)                    | λ = 235 nm | acetato di ammonio 0,005M (pH 4):ACN = 8:2   | 1   | 25       | 2  |
| 20 | sì | Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 x 150 mm, 5 µm)                      | λ = 235 nm | 650 mL H <sub>2</sub> O pH 2 (HCl 0,1M) + 280 mL MeOH + 7 mL THF   | 1   | ambiente | 5  |
| 21 | sì | Nucloedur RP-18 100-C18 (50 mm, 3 µm)                            | λ = 262 nm | A:B = 80:20; A: acetato di ammonio 0,002 mol/L. pH=4,1 (aggiustato con acido acetico conc.); B: MeOH/ACN 2:1                             | 1   | 60       | 6  |
| 22 | sì | HYPERSIL ODS (250 X 4,6 mm, 5 µm)                                | λ = 235 nm |  | 1,8 | 40       | 20 |
| 23 | sì | RP-C18 (150 x 4,6 mm, 5 µm)                                      | λ = 235 nm |  | 1   | 25       | 20 |
| 24 | sì | Purospher RP-C18 (125 x 4 mm, 5 µm)                              | λ = 235 nm | MeOH/tampone di acetato di sodio 0,02M pH 4,4 = (30/70 v/v)  | 0,8 | 40       | 5  |
| 26 | sì | Kinetex XB-C18 (100 x 4,6 mm, 2,6 µm)                            | λ = 254 nm | Acqua 0,1% TFA; ACN 0,1% TFA   | 1,5 | 30       | 10 |

**TABELLA 2 - RISULTATI INDIVIDUALI PER L'ACIDO SORBICO (mg/L)**

| Codice laboratorio | Vino bianco (A) |      | Vino Rosé (B) |       | Vino bianco (C) |      | Vino rosso (D) |     | Vino fortificato (E) |     | Vino rosé (F) |       | Vino bianco (G) |      | Vino bianco (I) |       | Vino bianco (K) |      | Vino rosso (M) |     | Vino fortificato (N) |      | Vino bianco (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 |



**TABELLA 3 - RISULTATI PER L'ACIDO SORBICO (mg/L)**

| Codice laboratorio | Vino bianco         |                     | Vino Rosé            |                      | Vino bianco         |                     | Vino rosso         |                      | Vino fortificato      |                       | Vino bianco          |                      |
|--------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
|                    | 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 <sup>c)</sup>    | 2.40 <sup>c)</sup>    | 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 <sup>c)</sup> | 6.34                 | 1.95 <sup>c)</sup>    | 2.08 <sup>c)</sup>    | 120.65               | 120.60               |
| 7                  | 34.50               | 35.00               | 217.50               | 218.00               | 84.50               | 85.00               | 5.50               | 5.00                 | 3.00 <sup>b)</sup>    | 2.00 <sup>b)</sup>    | 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 <sup>c)</sup>    | 2.13 <sup>c)</sup>    | 118.50               | 119.50               |
| 11*                | 36.90               | 36.95               | 228.55               | 224.90               | 90.30               | 88.70               | 4.70               | 4.15                 | 2.00 <sup>c)</sup>    | 2.00 <sup>c)</sup>    | 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 <sup>b)</sup> | 214.50 <sup>b)</sup> | 86.50 <sup>b)</sup> | 91.00 <sup>b)</sup> | 5.65               | 6.55                 | 7.60 <sup>a)</sup>    | 7.60 <sup>b)</sup>    | 124.50               | 127.50               |
| 19                 | 30.50 <sup>b)</sup> | 28.50 <sup>b)</sup> | 185.00 <sup>a)</sup> | 98.00 <sup>a)</sup>  | 71.50 <sup>a)</sup> | 69.00 <sup>a)</sup> | 8.00 <sup>b)</sup> | 4.50 <sup>c)b)</sup> | -1.00 <sup>c)a)</sup> | -1.00 <sup>c)a)</sup> | 105.50 <sup>b)</sup> | 115.50 <sup>b)</sup> |
| 20                 | 35.50               | 34.75               | 217.20               | 218.05               | 84.65               | 85.05               | 8.00 <sup>b)</sup> | 5.75 <sup>b)</sup>   | 2.30 <sup>c)</sup>    | 2.35 <sup>c)</sup>    | 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 <sup>c)</sup>    | 1.70 <sup>c)</sup>    | 123.65               | 124.05               |
| 24                 | 34.10               | 33.75               | 215.00               | 215.00               | 81.95               | 83.55               | 4.10 <sup>c)</sup> | 4.10 <sup>c)</sup>   | 2.75 <sup>c)</sup>    | 2.75 <sup>c)</sup>    | 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) Values rejected by Grubbs test on mean outliers

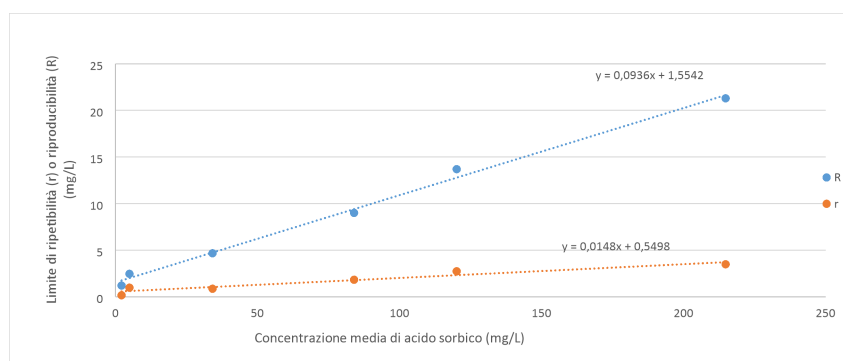
b) Values rejected by Cochran test variance outliers

c) Value identified by the laboratory below Quantification Limit

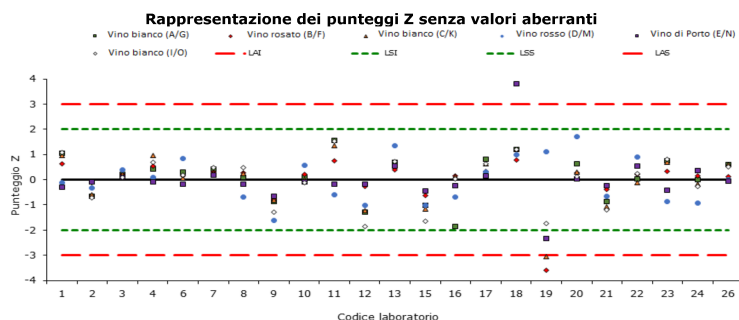
**TABELLA 4 - DATI DI PRECISIONE**

| Indicatori                             | Vino bianco<br>(A/G) | Vino rosé<br>(B/F) | Vino bianco<br>(C/K) | Vino rosso<br>(D/M) | Vino<br>fortificato<br>(E/N) | Vino bianco<br>(I/O) |
|--|----------------------|--------------------|----------------------|---------------------|------------------------------|----------------------|
| N° di laboratori                       | 22                   | 21                 | 21                   | 21                  | 20                           | 22                   |
| N° di ripetizioni                      | 2                    | 2                  | 2                    | 2                   | 2                            | 2                    |
| Minimo (mg/L)                          | 30,20                | 196,38             | 78,00                | 3,32                | 1,25                         | 109,00               |
| Massimo (mg/L)                         | 36,95                | 228,55             | 90,30                | 7,00                | 3,00                         | 128,25               |
| Varianza della ripetibilità $s_r^2$    | 0,0942               | 1,5249             | 0,4191               | 0,1201              | 0,0037                       | 0,9397               |
| Varianza intergruppo $s_L^2$           | 2,6370               | 55,1140            | 9,7049               | 0,6418              | 0,1793                       | 22,4914              |
| Varianza della riproducibilità $s_R^2$ | 2,7312               | 56,6389            | 10,1240              | 0,7619              | 0,1830                       | 23,4311              |
| Media (mg/L)                           | <b>34,16</b>         | <b>214,72</b>      | <b>83,96</b>         | <b>4,92</b>         | <b>2,15</b>                  | <b>120,07</b>        |
| Scarto tipo di ripetibilità (mg/L)     | 0,31                 | 1,23               | 0,65                 | 0,35                | 0,06                         | 0,97                 |
| Limite di ripetibilità (mg/L)          | 0,869                | 3,495              | 1,832                | 0,981               | 0,172                        | 2,743                |
| RSD% di ripetibilità                   | 0,9                  | 0,6                | 0,8                  | 7,0                 | 2,8                          | 0,8                  |
| Scarto tipo di riproducibilità (mg/L)  | 1,65                 | 7,53               | 3,18                 | 0,87                | 0,43                         | 4,84                 |
| Limite di riproducibilità (mg/L)       | 4,677                | 21,298             | 9,005                | 2,470               | 1,211                        | 13,699               |
| RSD% di riproducibilità                | 4,8                  | 3,5                | 3,8                  | 17,7                | 19,9                         | 4,0                  |
| <b>HORRAT</b>                          | <b>0,5</b>           | <b>0,5</b>         | <b>0,5</b>           | <b>1,4</b>          | <b>1,4</b>                   | <b>0,5</b>           |

**FIGURA 1 – CORRELAZIONE TRA CONCENTRAZIONE DI ACIDO SORBICO E PRECISIONE**



**FIGURA 2 – RAPPRESENTAZIONE DEI PUNTEGGI Z SENZA VALORI ABERRANTI**



\*LAI: limite inferiore di azione; LAS: limite superiore di azione; LSI: limite inferiore di allarme; LSS: limite superiore di allarme

\*LAI: limite inferiore di azione; LAS: limite superiore di azione; LSI: limite inferiore di allarme; LSS: limite superiore di allarme

<sup>[1]</sup> Per l'analisi dell'acido sorbico, la colonna e la lunghezza d'onda sono indicate a titolo di esempio.