

2. Sitzung der Wein- und Fruchtsaftanalysekommision (WUFAK)

Protokoll vom 3. April 2009

Die BfR-Kommission für Wein- und Fruchtsaftanalysen wurde 2008 neu gegründet. Sie berät das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) insbesondere bei Fragestellungen zur Harmonisierung der Analysenvorschriften zur Lebensmittelüberwachung in Bezug auf Wein und Fruchtsaft und zur Entwicklung, Prüfung und Validierung von Analysemethoden für Erzeugnisse des Weingesetzes sowie Fruchtsaft. In die Kommission wurden 15 Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler aus Landesuntersuchungsämtern, der Industrie und privaten Laboratorien berufen. Die 2. Sitzung fand vom 2.-3. April 2009 am BfR in Berlin statt.

1 Begrüßung der Teilnehmer

Der Vorsitzende, Dr. Gerhard Scholten begrüßt die Teilnehmer und eröffnet die zweite Sitzung der BfR-Kommission für Wein- und Fruchtsaftanalysen. Es ist festzustellen, dass seit der 1. Sitzung ein reger Informationsaustausch zwischen den Kommissionsmitgliedern stattfindet.

2 Verabschiedung des Protokolls der konstituierenden Sitzung

Sowohl das Protokoll als auch das Ergebnisprotokoll der konstituierenden Sitzung werden angenommen.

3 Altersbestimmung von Wein

Wie bereits auf der 1. Sitzung (vgl. Protokoll vom 17. September 2008) werden verschiedene Parameter, die bei der Altersbestimmung von Rotwein hilfreich sein könnten, diskutiert. Die flüssig-chromatographische Bestimmung von Phenolen mittels LC-MS/MS wird angeführt, wobei jedoch auf die Komplexität der zu trennenden Materie und ebenso auf die Kosten der Analytik hingewiesen werden.

Erneut wird auf die Qualitätseinstufung Reserva/Grand Reserva eingegangen. Basierend auf der gaschromatographischen Aromaanalytik mittels GC-MS sowie GC-IRMS sind von einigen Kommissionsmitgliedern weitere Untersuchungen geplant, die die Unterscheidung von jungem Wein und „Grand Reserva“ untermauern sollen. Bezüglich der Altersbestimmung von Weinen wird prinzipiell angemerkt, dass önologische Verfahren bei der Herstellung kommerzieller Weine zu berücksichtigen sind. Aufgrund dieser ist die Übertragung der in Verbindung mit Laborweinen erzielten Erkenntnisse auf kommerzielle Weine nicht ohne Weiteres möglich. Ebenso werden mögliche Effekte während der Lagerung, Temperatur bzw. Tankmaterial diskutiert. In der Kommission herrscht nach wie vor die allgemeine Auffassung, dass eine Altersbestimmung bei Weißwein nicht möglich ist.

4 Allergenkennzeichnung bei Wein

Die neue Rechtsprechung zur Kennzeichnungspflicht für Allergien oder Unverträglichkeiten auslösende Stoffe der Europäischen Union (EU) sieht vor, dass ab Januar 2011 Weine, die mit bestimmten proteinhaltigen Schönungsmitteln behandelt worden sind, gekennzeichnet werden müssen.

Die EU-Kommission hat hierzu in der Vergangenheit mehrere Anträge von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) bewerten lassen, die für Wein eine permanente

Ausnahme von der Kennzeichnungspflicht erwirken wollten. Für Fischgelatine und Hausenblasenprodukte konnte den Anträgen zur dauerhaften Ausnahme von der Kennzeichnungspflicht gefolgt werden, weil ausreichend belegt werden konnte, dass keine Allergien auslösenden Rückstände im Wein nach einer Behandlung verbleiben. Für Milchprodukte (wie Casein) und Eiprodukte konnte den Anträgen hingegen nicht gefolgt werden, so dass für diese Behandlungen eine Kennzeichnung ab 2011 vorgesehen ist. Es ist in der EU-Kommission noch nicht abschließend geklärt, in welcher Form die Kennzeichnung zu erfolgen hat.

Die Internationale Organisation für Rebe und Wein (OIV) hat die Koordinierung verschiedener Aktivitäten hinsichtlich der Kennzeichnungspflicht übernommen. Dabei ist es zum einen von Bedeutung, leistungsfähige Analysemethoden zum Nachweis von verbleibenden Allergenen in Wein nach einer entsprechenden Behandlung zur Verfügung zu haben und zum anderen Schwellenwerte für diese Allergene in Wein zu etablieren. Bei den geeigneten Analysemethoden handelt es sich bisher um immunochemische Nachweisverfahren, wie beispielsweise ELISA, die in der Regel von kommerziellen Anbietern vertrieben werden. Da die Benennung eines bestimmten Herstellers für Standardsetzungen generell als kritisch zu beurteilen ist, hat die OIV sich daher darauf verständigt, Leistungskriterien für entsprechende Methoden außerhalb der Methodensammlung in Form von Leitlinien niederzulegen, so dass grundsätzlich nicht nur ein einziges Testverfahren eines Anbieters für die Bestimmung empfohlen wird.

Die Sachverständigen diskutieren insbesondere die Kennzeichnungspflicht für Casein, dessen mögliches Vorkommen in Handelsweinen von Weber et al.¹ bereits dokumentiert wurde (Untersuchung von 61 kommerziellen Proben, davon drei ~ 0,4 mg/L). Innerhalb der Kommission stellt sich die nachhaltige Forderung nach toxikologisch abgeleiteten Schwellenwerten. Die Mitglieder merken an, dass die Schwellenwerte in einem der Analytik zugänglichen Konzentrationsbereich oder evtl. doch unterhalb der Nachweisgrenze liegen können. Sollte die Kennzeichnungspflicht für die angeführten Behandlungsmittel Milch- und Eiprodukte ab 2011 eingeführt werden, ergibt sich für die Weinüberwachung die Fragestellung, ab welchem Gehalt von bestimmten Allergenen in Wein eine Kennzeichnung zu erfolgen hat. Zu dem jetzigen Kenntnisstand, ohne die Festlegung von Schwellenwerten, ist von einer Null-Toleranz auszugehen.

In diesem Zusammenhang wird die Frage nach der Beurteilung von Histamin aufgeworfen. Es gibt keine diesbezügliche OIV Resolution noch existiert in Deutschland ein Grenzwert, so dass von dem Minimierungsgebot ausgegangen wird. In der Schweiz existierte bis 2006 ein Grenzwert in Höhe von 10 mg/l. Die Kommission diskutiert über den Nutzen eines solchen Grenzwertes und stimmt darin überein, dass eine Grenzwertfestlegung für Histamin in Wein nicht sinnvoll ist, solange die Toxizität in Wein nicht belegt ist. Es liegen keine Angaben zur Anzahl klar nachgewiesener Krankheitsbilder durch Histamin in Wein vor. Es wird auch ausdrücklich auf den Unterschied zwischen Lebensmitteln und Getränken bzgl. Allergien hingewiesen. Flüssigkeiten werden vom Körper sehr viel schneller ausgeschieden. Für die nächste Sitzung wird das BfR den aktuellen Sachstand zur toxikologischen Einschätzung von Histamin in Wein klären und vorstellen. Die Allergen Kennzeichnung bei Wein soll im Rahmen der nächsten Sitzung erneut diskutiert werden.

¹ Weber P et al. (2009) Determination of the Bovine Food Allergen Casein in White Wines by Quantitative Indirect ELISA, SDS-PAGE, Western Blot and Immunostaining. J Agric Food Chem 57:8399-8405

5 Ist die Risikoabschätzung von Acetaldehyd in Destillaten abgeschlossen? Mit welchem Ergebnis?

Die Sachverständigen diskutieren den Sachstand der Bewertung von Acetaldehyd in Destillaten. Das BfR teilt mit, dass auf der Basis der verfügbaren Daten eine sichere Risikobewertung im Hinblick auf ein kanzerogenes Potenzial nach oraler Exposition nicht möglich ist. Somit kann derzeit auch nicht abgeschätzt werden, welchen Anteil Acetaldehyd an der kanzerogenen Wirkung von alkoholischen Getränken hat. Das BfR hält es auf Basis der verfügbaren Daten aber für gerechtfertigt, die gesundheitliche Undenklichkeit einer Verwendung von Acetaldehyd als Aromastoff zu hinterfragen. Diese Frage wird in der BfR-Kommission für Lebensmittelzusatzstoffe, Aromastoffe und Verarbeitungshilfsstoffe diskutiert.

6 Mangan und Vanadium in Wein

Die BfR-Stellungnahme zur toxikologischen Einordnung bzw. Bewertung von Vanadium und Mangan in Wein liegt vor und wird in ihrem Ergebnis der Kommission vorgestellt. Hintergrund hierfür war eine kürzlich erschienene Studie², wonach Schwermetalle in Wein ein erhöhtes gesundheitliches Risiko darstellen. Für die in Rede gebrachten Schwermetalle existieren Grenzwerte für Wein, die nach Erkenntnissen der Überwachung in der Regel deutlich unterschritten werden und nur in seltenen Ausnahmen Einzelfallüberschreitungen bekannt sind.

Lediglich für Vanadium und Mangan, für die in Wein keine gesetzlichen Höchstwerte bestehen, wurde eine Unsicherheit hinsichtlich eines möglichen Risikos identifiziert und durch das BfR bewertet. Das BfR kommt in einer Bewertung anhand von Expositionsdaten und verschiedenen Expositionsszenarien zu dem Schluss, dass im Fall von Vanadium selbst bei der Kombination hoher täglicher Aufnahmemengen mit hohen Gehalten an Vanadium im Wein die Wahrscheinlichkeit des Eintretens eines gesundheitlichen Risikos für den Verbraucher nicht erkennbar ist. Für Mangan ist die Wahrscheinlichkeit des Eintretens eines gesundheitlichen Risikos für den Verbraucher äußerst gering.

7 Benzol in Fruchtsaftgetränken

In der Vergangenheit wurde wiederholt auf erhöhte Benzolgehalte in Erfrischungsgetränken bzw. Fruchtsaftgetränken durch die Bildung ausgehend von Benzoesäure in Anwesenheit von Ascorbinsäure unter bestimmten Bedingungen hingewiesen. Mitglieder der Kommission weisen darauf hin, dass in Fruchtsäften und -nektaren im Allgemeinen keine erhöhten Benzolgehalte festgestellt werden, da diese nicht mit Benzoesäure konserviert werden. Die Ausnahme bilden Preiselbeer- und Cranberrysäfte, die natürlicherweise Benzoesäure aufweisen können. Den Herstellern soll empfohlen werden, diese Produkte auf deren Benzolgehalt zu kontrollieren. Eine weitere Problematik ergibt sich bei der Getränkeherstellung, bei der die Grundstoffe an sich häufig konserviert werden. Zudem ist die Verwendung von PET (Polyethylenterephthalat) als Verpackung problematisch, da die fehlende Hitzebehandlung eine Konservierung bedingt. Des Weiteren wird auf die Problematik in ungesäuerten Produkten wie z.B. bei Karottensaft hingewiesen. Aufgrund des relativ hohen pH-Wertes ist hier eine Sterilisation anstelle einer Pasteurisierung notwendig, die wiederum die Bildung von Benzol begünstigt.

² Naughton, DP und Petróczi, A, Chemistry Central Journal 2008, 2(1), art. no. 22

Die Sachverständigen weisen bezüglich der Bestimmung von Benzol in Lebensmitteln nachdrücklich darauf hin, dass bei der Bestimmung, unabhängig von der Art der verwendeten Methode, **unbedingt auf eine Artefakt-Bildung von Benzol** während der Analyse zu prüfen ist. Vor der Destillation muss ein alkalisches Medium geschaffen bzw. bei der GC-Headspace-Analyse muss ggf. die Temperatur modifiziert werden, da ansonsten im Zuge der Durchführung Benzol gebildet werden kann.

8 Umsetzung des OIV Beschlusses: Reduzierende Zucker, Reduzierende Substanzen – Summe Glucose und Fructose

Die OIV hat mit Resolution ECO 03/2003 festgelegt, dass anstelle des Terminus der reduzierenden Zucker die Summe an Glucose und Fructose verwendet werden soll. Die EU Rechtssetzung hat sich im Zuge der Weinmarktreform dieser Begrifflichkeit angepasst. Darüber hinaus ist ab August 2009 die Anwendung der Methoden der OIV-Methodensammlung³ in der EU verbindlich. Bislang wurden die reduzierenden Zucker reduktometrisch (Luff-Schoorl) bestimmt. Diese Methode (OIV Bezeichnung: MA-E-AS311-01-SUCRED) wird im Rahmen der Überarbeitung der OIV Methodensammlung entfallen, bzw. in „Bestimmung von reduzierenden Substanzen“ umbenannt. Daher stellt sich die Frage, wie und mit welcher Methode der Zuckergehalt bestimmt werden soll.

Die OIV Methodensammlung sieht drei Methoden zur Bestimmung von Glucose, Fructose und deren Summe vor:

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. Glucose and fructose (enzymatic method) | MA-E-AS311-02-GLUFRO (Typ II) |
| 2. Dosage of sugars by HPLC (Oeno 23/2003) | MA-E-AS311-03-SUCRES (Typ II) |
| 3. Glucose and fructose (pH-metry) (Oeno 10/2006) | MA-F-AS311-07-GLCFR2 (Typ III) |

Mit der pH-metrischen Methode MA-F-AS311-07-GLCFR2 kann lediglich die Summe von Glucose und Fructose ermittelt werden.

Nach Auffassung der Sachverständigen steht grundsätzlich der routinemäßigen Anwendung von anderen Methoden (z.B. FT-IR) nichts entgegen, sofern eine Methodenvergleichbarkeit in den Ergebnissen besteht. Im Rahmen einer Akkreditierung der Prüfeinrichtung muss die Vergleichbarkeit entsprechend belegt sein. In Grenzfällen bzw. im Fall von Beanstandungen muss allerdings eine OIV Referenzmethode (Typ II) angewendet werden. Prinzipiell ist auf die Methodenangabe im Analysenbericht hinzuweisen.

9 Beeinflussung der Weinzusammensetzung durch zugelassene moderne Verfahren (z.B. Elektrodialyse) bzw. Zusatz von extrakterhöhenden Mitteln (z.B. Mannoproteine, Gummi arabicum)

Die Sachverständigen der Kommission stellen fest, dass die Anwendung von neuen Verfahren zur Weinbehandlung die Weinzusammensetzung verändern und so unter Umständen zu einer fehlerhaften Beurteilung führen kann. So kann die Elektrodialyse fälschlicherweise den Schluss auf eine Wässerung bedingen. Um Fehleinschätzungen zu vermeiden, wird im Zweifelsfall empfohlen, im Betrieb direkt das Herstellungsverfahren zu erfragen. Insgesamt wird auf fehlende Informationen zum Verhalten des Weines vor und nach Behandlung hingewiesen. Derzeit werden auch mittels Isotopenanalytik Untersuchungen zum Verhalten des Weines vor und nach Elektrodialyse durchgeführt. Weitere Informationen sind für nächstes Jahr geplant.

³ www.oiv.int

Der nicht sachgemäße Einsatz von extrakterhöhenden Mitteln wie Gummi arabicum und Mannoprotein wurde diskutiert. Einen Ansatzpunkt für den Nachweis eines möglichen massiven Zusatzes von Gummi arabicum könnte die Analytik mittels $^1\text{H-NMR}$ bieten, wobei jedoch eine weite Streuung in Folge önologischer Verfahren, wie z.B. der Maische- bzw. Mostklärung zu erwarten ist. Im Hinblick auf Verfahren zum Nachweis von Dickungsmitteln in Lebensmitteln, die insbesondere zur Aufreinigung hilfreich sein könnten, wird auf die Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB verwiesen.

10 Spektrometrische Mineralstoffanalyse mittels AAS oder ICP/MS oder ICP-OES

Traditionell wird die Mineralstoffanalyse mittels AAS durchgeführt, wobei inzwischen die simultane Bestimmung mehrerer Elemente möglich ist. Die ICP/MS eignet sich prinzipiell für den Spurenbereich. Die ICP-OES wird für die Routine als geeignet angesehen. Der Konzentrationsbereich ist für alle in der Wein-Verordnung genannten Elemente ausreichend. Dennoch ist der Matrixeinfluss bei anderen Proben als Wasser zu berücksichtigen.

11 Bestimmung des Gehaltes an Malvidin-3,5-diglucosid

Nach Auffassung der Sachverständigen ist die Bestimmung von Malvidin-3,5-diglucosid für bestimmte Fragestellungen in der Rebsortencharakterisierung geeignet. Insbesondere ist die Identifikation von Rebsorten mit bekanntem hohem Gehalt an sich und ggf. derer Verschnitte möglich.

Zur Bestimmung von Malvidin-3,5-diglucosid gibt es in der Methodensammlung der OIV eine alte photometrische Methode, die im Hinblick auf die Möglichkeiten von modernen Verfahren und einer angemessenen Genauigkeit nur begrenzt geeignet erscheint. Die OIV-Methode zur Bestimmung der Verteilung von neun Anthocyanen (MA-E-AS315-11-ANCYAN) wurde ohne die gleichzeitige Erfassung von Malvidin-3,5-diglucosid entwickelt und validiert. Dennoch verwenden einige Labore diese Methode unter leicht adaptierten Bedingungen auch zur Bestimmung von Malvidin-3,5-diglucosid. Die Sachverständigen der Kommission diskutierten die notwendige Modifikation der Methode zur Quantifizierung von Malvidin-3,5-diglucosid und einigen sich auf die Durchführung einer kleinen Vergleichsstudie innerhalb der Kommission.

Auch im Fruchtsaftbereich werden sogenannte Färbensäfte verwendet. Sie ermöglichen den höheren Einsatz des wesentlich günstigeren Weißsaftes. Die Traubensäfte unterliegen in ihrer Zusammensetzung enormen Schwankungen. Ein Marker für die Analytik fehlt noch.

12 Vorstellung der Plattform FIS-VL

Das Fachinformationssystem Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (FIS-VL) wird vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) betrieben und soll den schnellen Informationsaustausch und die fachliche Zusammenarbeit im Verbraucherschutz unterstützen. Der Zugriff ist nur für registrierte Nutzer der Interessengruppe "BfR-Kommission für Wein- und Fruchtsaftanalysen" möglich. Das System ermöglicht den Up- und Download von Dateien und kann von den Mitgliedern der Kommission so als Informationsplattform genutzt werden. Den Kommissionsmitgliedern wird die Handhabung des FIS-VL, wie z.B. die Anmeldung für den Zugang zu der Interessensgruppe sowie einzelne Menüpunkte, näher erörtert.

13 Sonstiges

meta-Weinsäure:

Wie bereits im Vorjahr berichtet, stellt die Bestimmung der meta-Weinsäure ein analytisches Problem dar. Anscheinend konnte nun durch Labortraining der Konzentrationsbereich von 0-50 mg/l sichergestellt werden. Dennoch muss die Methode für stabile sowie instabile Traubensäfte funktionieren. Hierfür wird derzeit ein Methoden-Vergleichstest der OIV-Methode (MA-F-AS313-21-METTAR) und der Leitfähigkeitsmethode des French National Institute for Agricultural Research (INRA) durchgeführt.

Einige Kommissionsmitglieder merken an, dass die Cd-Acetat-Methode (OIV) falsch positive Ergebnisse liefern kann und eine Sicherstellung der Analysenergebnisse nur bei einer entsprechenden Verfahrensweise gegeben ist. Des Weiteren wird von ihnen darauf hingewiesen, dass die OIV-Methode nicht für den quantitativen Nachweis geeignet ist.

14 Termin der nächsten Sitzung

Als Termin für die nächste Sitzung wurde der 12.-13. April 2010 festgelegt.