

Studie über Pestizid-Rückstände in österreichischen Mosten, Sturm und Weinen und Testung von Schönungsmitteln zur selektiven Reduzierung

DI Dr. Christian Philipp

Abteilung Chemie und Qualitätssicherung

AUSGANGSSITUATION

- Im Rahmen eines dualen Systems bewertet die EFSA die in Pflanzenschutzmitteln verwendeten Wirkstoffe, während die Mitgliedstaaten die Pflanzenschutzmittel-Produkte bewerten und auf nationaler Ebene zulassen. Pflanzenschutzmittel werden hauptsächlich in der Rahmenverordnung (EG) Nr. 1107/2009 geregelt.
- Sämtliche Fragen im Zusammenhang mit gesetzlichen Grenzwerten für Pestizidrückstände in Lebens- und Futtermitteln werden in der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 geregelt. Diese Verordnung enthält auch Bestimmungen über amtliche Kontrollen von Pestizidrückständen in Lebensmitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs, die durch den Einsatz von Pestiziden beim Pflanzenschutz auftreten können.
- Spezialsituation Wein: Es gibt keine Grenzwerte für Wein sondern ausschließlich für Kelter- und Tafeltrauben. Weshalb die amtliche Weinkontrolle diese Grenzwerte für die Bewertung von Wein heranzieht. Sind diese aber auch praxistauglich?

Wirkstoff	Handelsname	Geltende Grenzwerte
Boscalid	Cantus	5 mg/kg Keltertraube
Cyprodinil und Fludioxonil	Switch, Switch 62,5	3 mg/kg Keltertraube 4 mg/kg Keltertraube
Pyrimethanil	Pyrimet, Pyrus, Scala	5 mg/kg Keltertraube
Mepanipyrim	Frupica Opti	2 mg/kg Keltertraube
Fenpyrazamin	Prolectus	3 mg/kg Keltertraube
Fenhexamid	Teldor, Teldor WG	15mg/kg Keltertraube
Fluopyram	Luna Experience, Luna Max	1,5 mg/kg Keltertrauben
Dimethomorph	Forum Gold, Aktuan Gold, Vino Star, Forum Star, Orvego	3,0 mg/kg Keltertrauben
Chlorpyrifos-methyl	Reldan 2E	1,0 mg/kg Keltertrauben
Folpet	Melody Combi, Vincare, VinoStar, Solofol, Folpan 500SC ua	20 mg/kg Keltertrauben

MITTEILUNGEN KLOSTERNEUBURG 69 (2019): 13-39

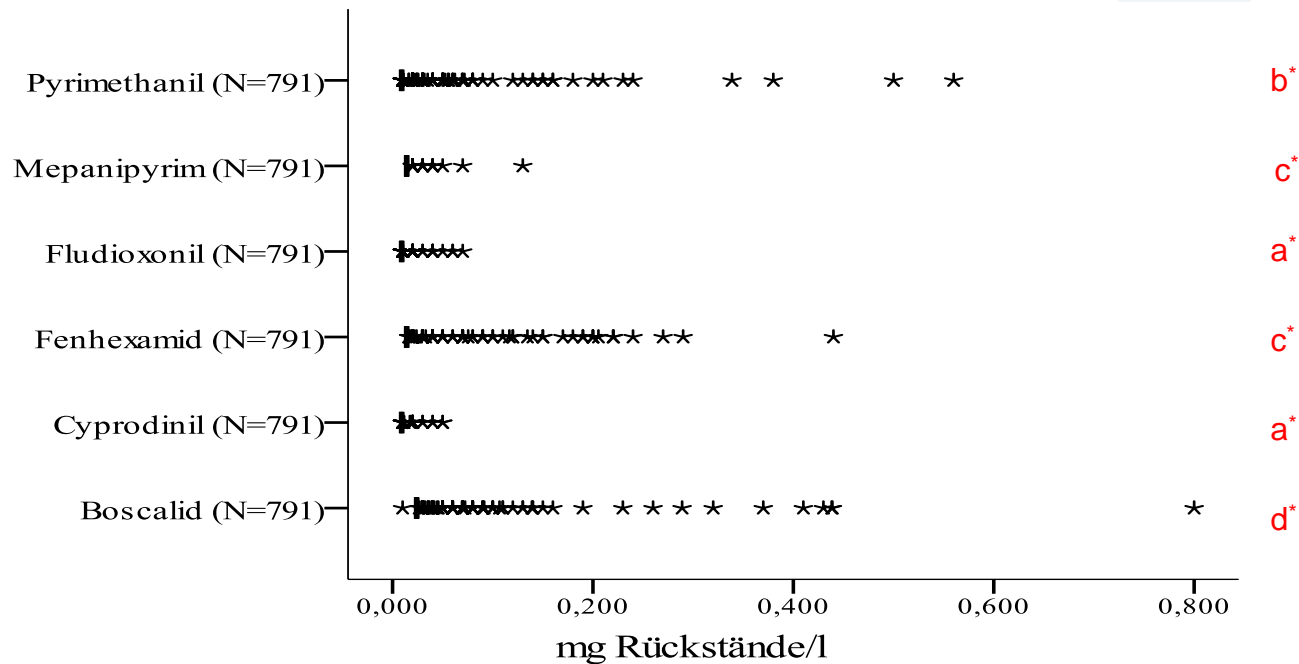
PHILIPP et al.

GEHALTE AN BOTRYTIZID-RÜCKSTÄNDEN IN ÖSTERREICHISCHEN WEINEN VON 2011 BIS 2017: VERGLEICH DER ANALYSEMETHODEN QUECHERS-GC-NPD UND SPME-GC-MS

CHRISTIAN PHILIPP¹, PHILLIP EDER¹, WALTER BRANDES¹, REINHARD BAUMANN¹,
ELSA PATZL-FISCHERLEITNER¹ und REINHARD EDER¹

HBLA und BA für Wein- und Obstbau Klosterneuburg
A-3400 Klosterneuburg, Wiener Straße 74
E-Mail: Christian.Philipp@weinobst.at

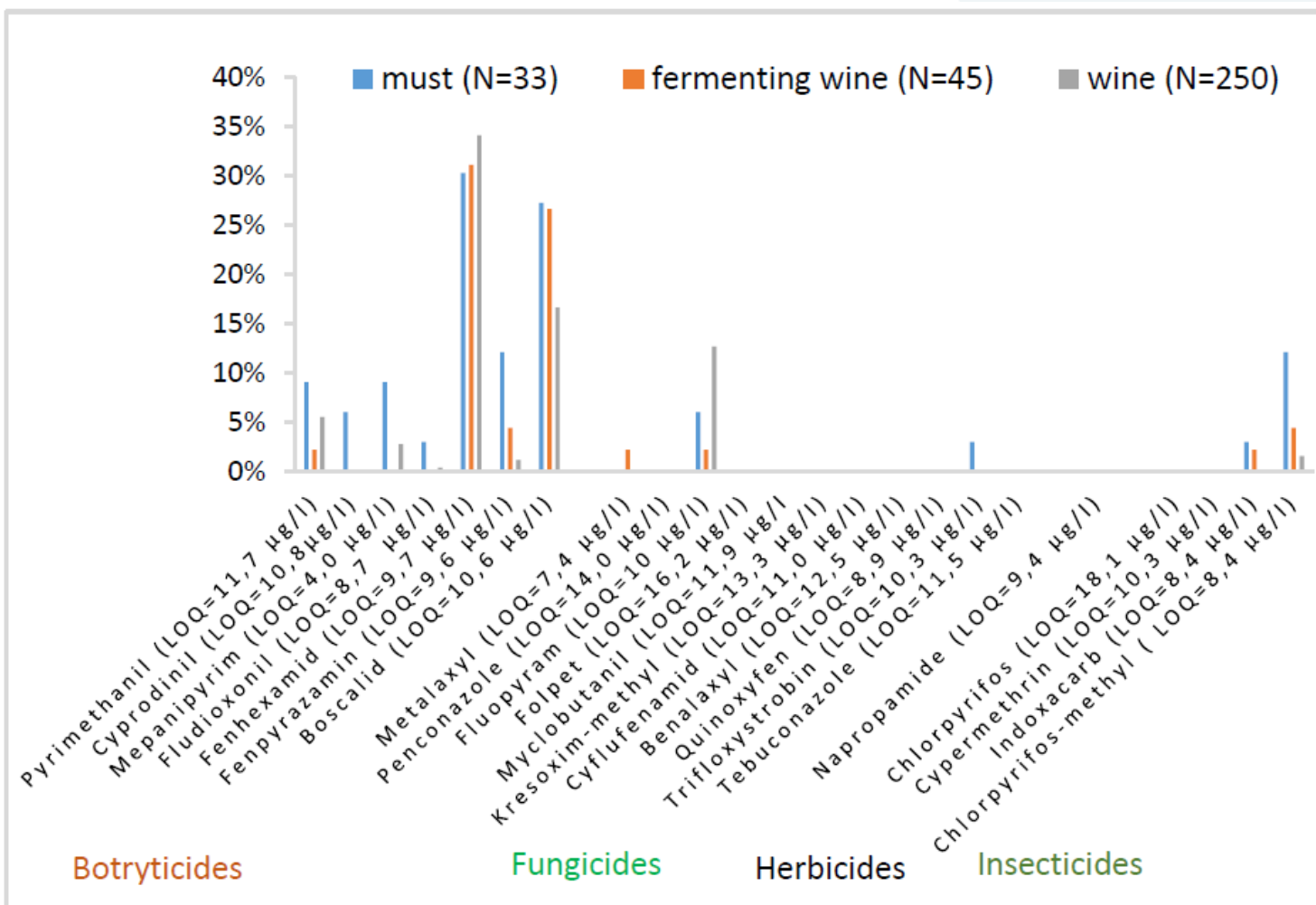
RELEVANTE GEHALTE IM WEIN, MOST UND STURM?



Verteilung der Rückstands-Konzentrationen der verschiedenen analysierten botrytizden Wirkstoffe: Gleiche Buchstaben bedeuten kein signifikanter Unterschied zwischen den Varianten (Kruskal-Wallis Test mit paarweisen Vergleich)

FINDET MAN AUSSCHLIEßLICH BOTRYTIZIDE?

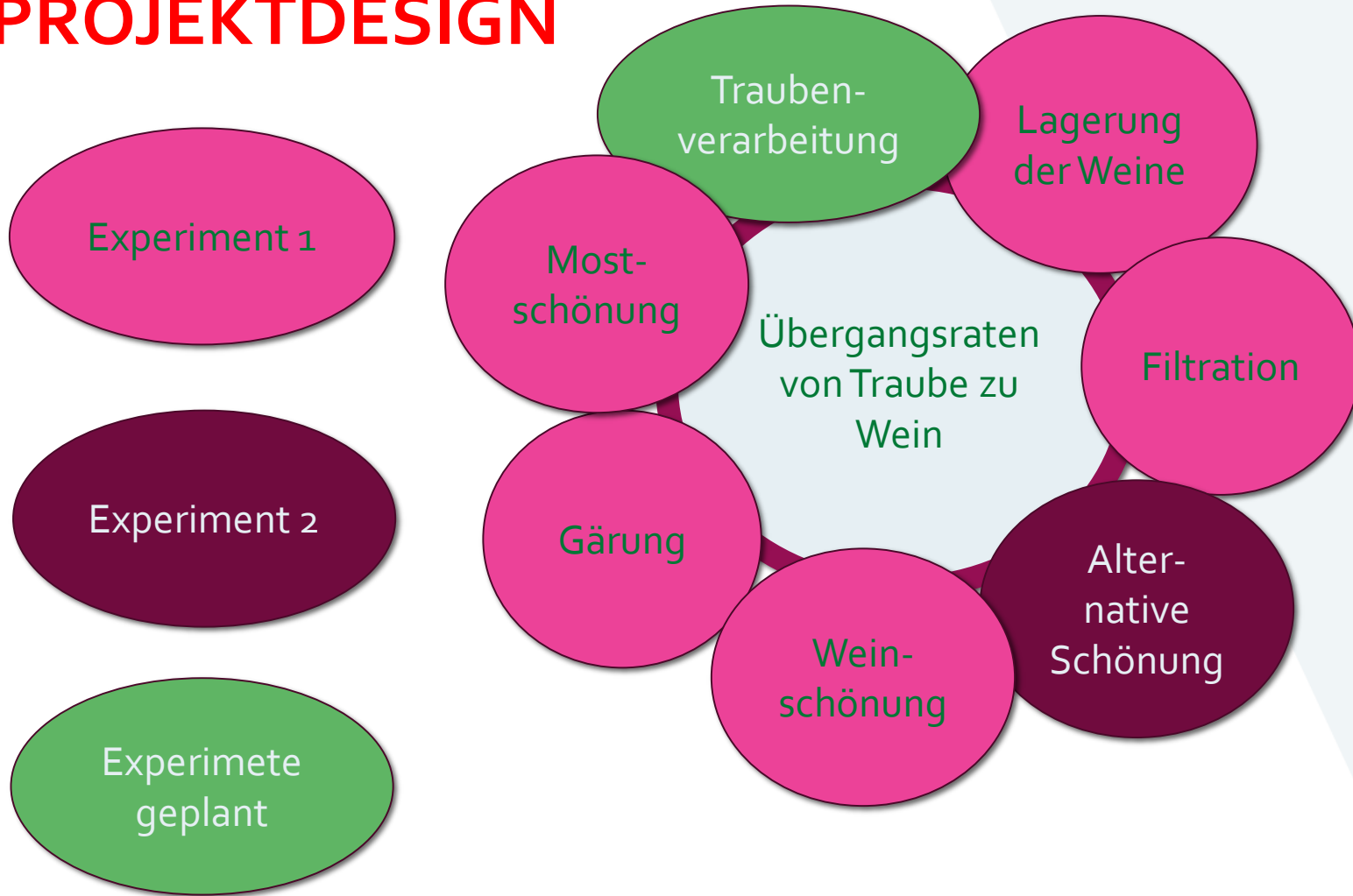
Prozentlicher Anteil an Proben mit quantifizierbaren Mengen an Rückständen



CONCLUSIO AUSGANGSLAGE

- Beschränkung der Weinkontrolle auf Botrytizide Rückstände macht nicht nur aus Kostengründen Sinn
- Rückstände mit tatsächlich höchsten Werten werden erfasst
- Pflanzenschutzmittel-Rückstände im Wein generell in sehr moderaten Konzentrationen

PROJEKTDESIGN



EXPERIMENT 1:

MATERIAL UND METHODEN

EXPERIMENT 1:

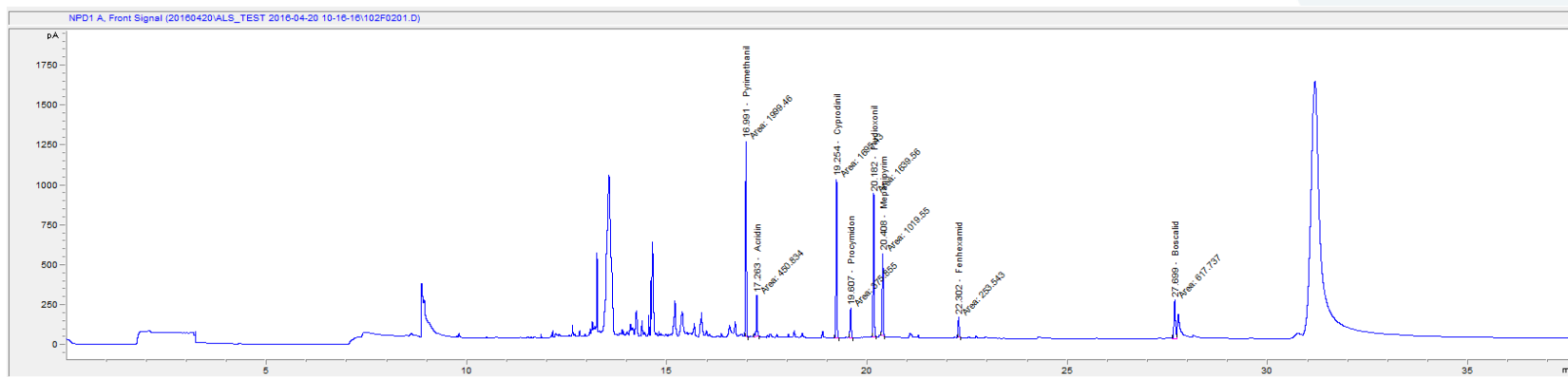
Im 5 Liter-Maßstab wurden mit dreifacher Wiederholung Fermentations-, Schönungs-, Filtrations- und Lagerungsversuche bei der Sorte Grüner Veltliner aus BIO Traubensaft durchgeführt, um die Abbaudynamik der einzelnen Wirkstoffe während dieser önologischen Prozesse zu dokumentieren.

- Variante 1: Mit gezielten Zusatz von zugelassenen Botrytiziden-Wirkstoffen
- Variante 2: Ohne gezielten Zusatz (Null-Probe)
- Mostschönung, Gärung, Hefeaufschluss, Weinschönung, Filtration, Lagerung



ANALYTIK

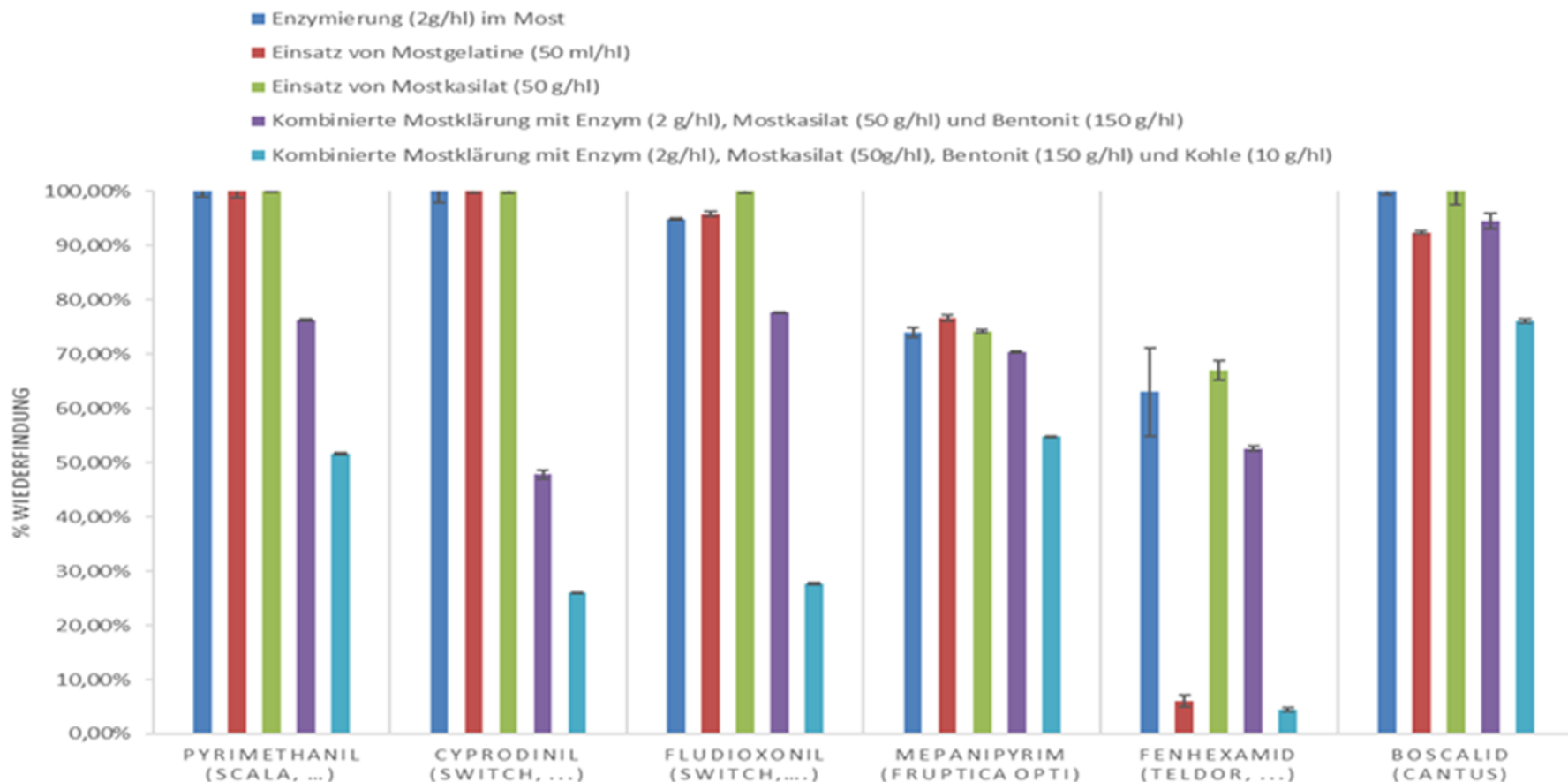
- GC-NPD
- QuEChERS
- NG^{*1}: 0,001-0,005 mg/L
- BG^{*1}: 0,01-0,025 mg/L



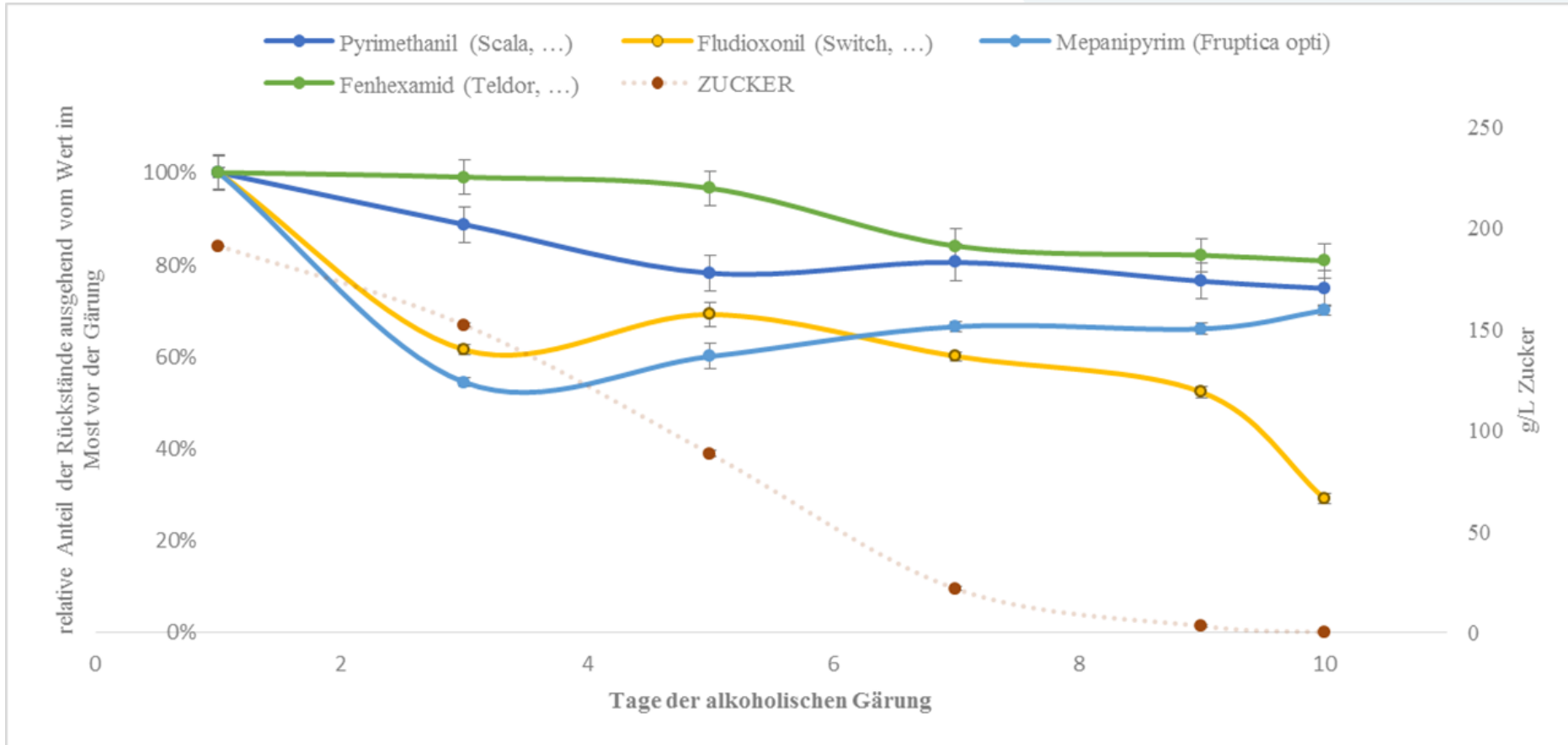
*1 abgesichert nach DIN 38402

ERGEBNISSE - MOSTSCHÖNUNG

WIEDERFINDUNGSRATEN VON PESTIZIDEN NACH EINER MOSTSCHÖNUNG



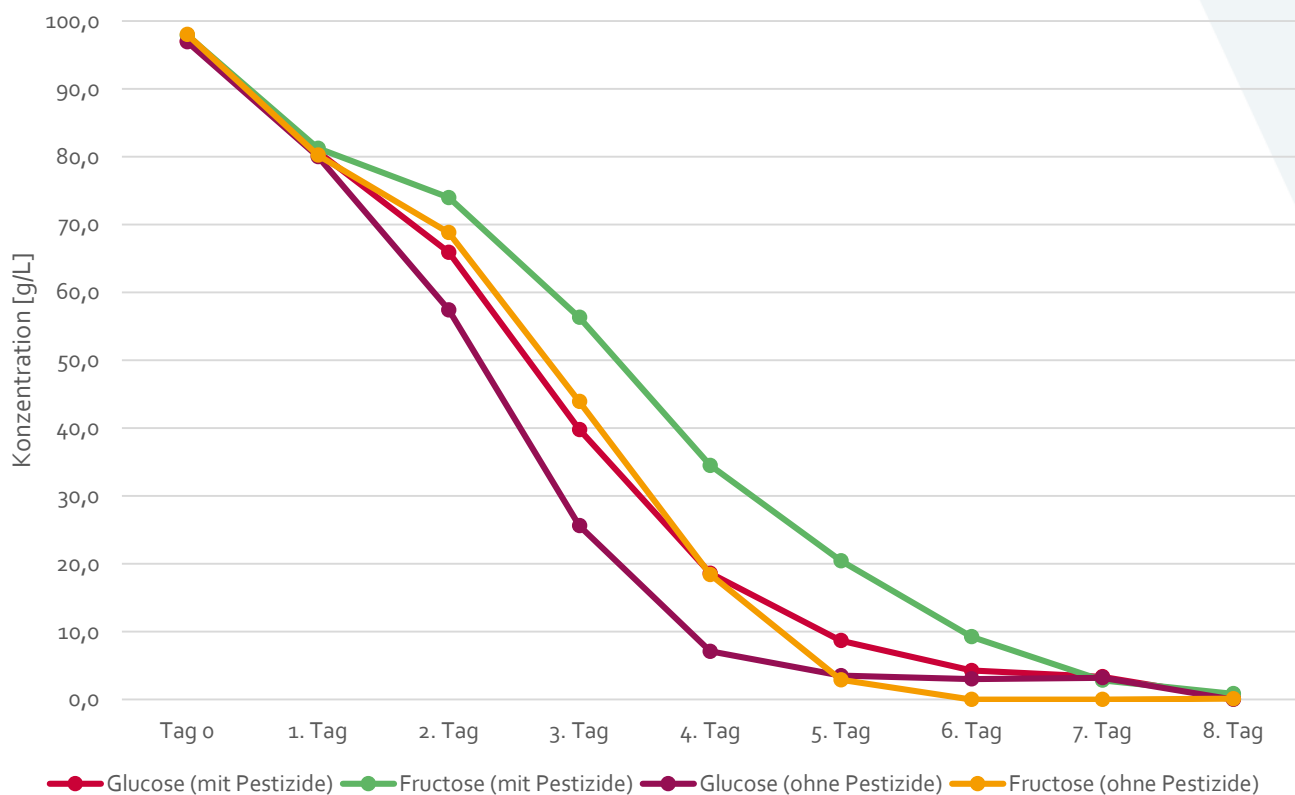
ERGEBNISSE - GÄRUNG



EXPERIMENT 2:

ERGEBNISSE - GÄRUNG

Zuckergehalt im Verlauf der Gärung

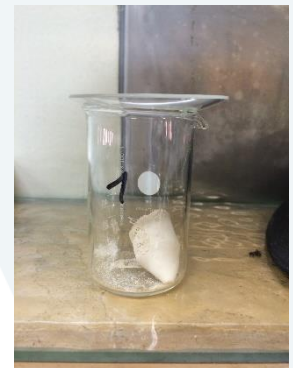


	REDUKTION [%]
PYRIMETHANIL	30.96
CYPRODINIL	37.97
MEPANIPYRIM	49.97
FLUDIOXONIL	70.33
FENHEXAMID	12.62
FENPYRAZAMIN	44.07
BOSCALID	59.10

EXPERIMENT 1:

HEFEAUFSCHLUSS

- 3g gefriergetrocknetes Geläger
- Mit 30ml Kunstwein homogenisieren und für zwei Minuten vortexen
- Der Überstand wird bei 4700rpm zentrifugiert und analysiert
- Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis keine der zu untersuchenden Wirkstoffe mehr in der Waschlösung nachweisbar sind
- Das rückstandsfreie Geläger wird anschließend erneut eingefroren und gefriergetrocknet
- Der Hefeauflschluss erfolgt mit 30ml Toluol
- Homogenisat wird im Anschluss, in Kunstwein, für 12h bei 25°C mit Enzymen mit Glucanaseaktivität enzymiert.
- Das vollständig aufgeschlossene Homogenisat wird danach zentrifugiert und analysiert



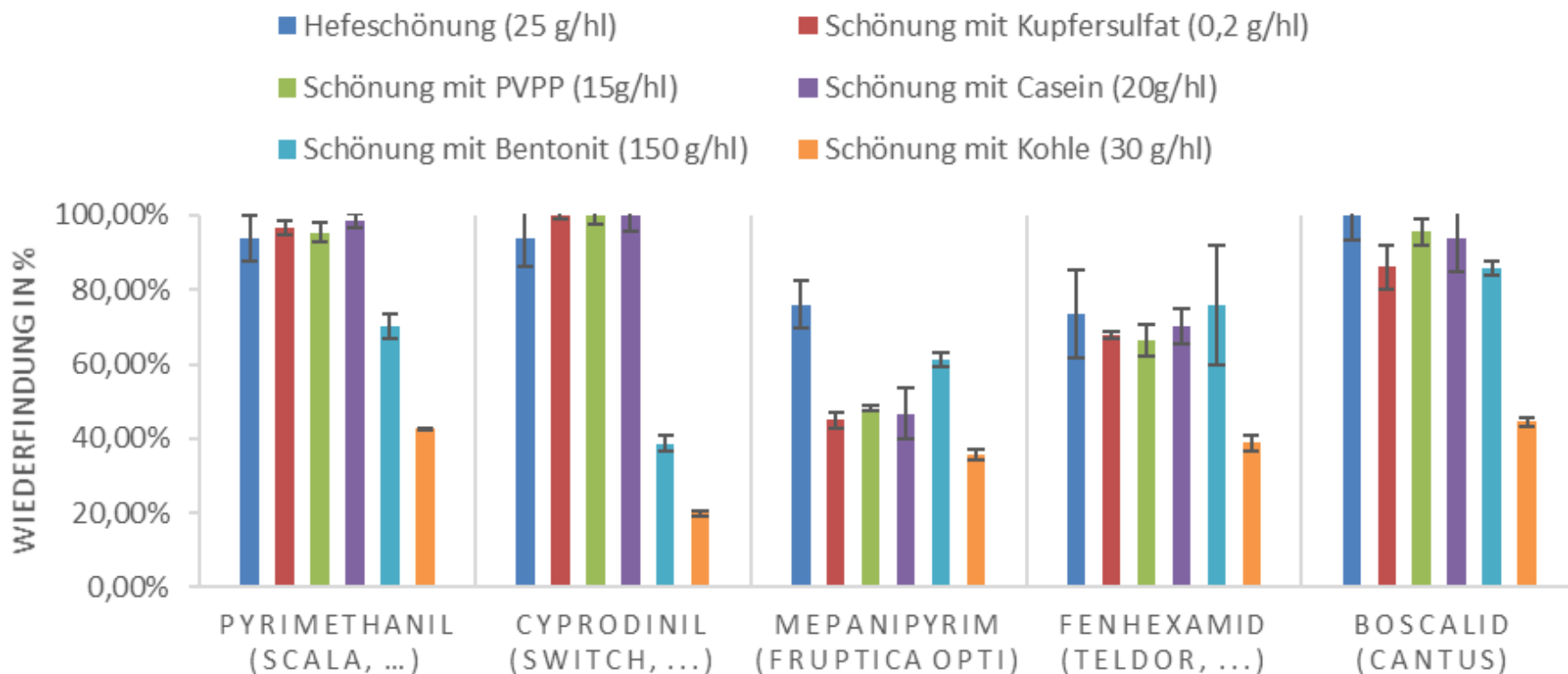
EXPERIMENT 1:

ERGEBNISSE - HEFEAUFSCHLUSS

	CYPRODINIL				FLUDIOXONIL				FENHEXAMID				BOSCALID				PYRIMETHANIL				MEPANIPYRIM			
	Most	Wein	Waschlösung nach 7. Waschung	Aufgeschlossenes Geläger	Most	Wein	Waschlösung nach 7. Waschung	Aufgeschlossenes Geläger	Most	Wein	Waschlösung nach 7. Waschung	Aufgeschlossenes Geläger	Most	Wein	Waschlösung nach 7. Waschung	Aufgeschlossenes Geläger	Most	Wein	Waschlösung nach 7. Waschung	Aufgeschlossenes Geläger	Most	Wein	Waschlösung nach 7. Waschung	Aufgeschlossenes Geläger
0 - Probe	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
Probe 1 ^{*1}	Red	Red	Green	Brown	Red	Red	Green	Green	Red	Red	Green	Green	Red	Red	Green	Green	Red	Red	Green	Brown	Red	Red	Green	Red
Probe 2 ^{*2}	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Red	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Red	Red	Green	Brown	Green	Green	Green	Green
Probe 3 ^{*2}	Brown	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Red	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Brown	Brown	Green	Brown	Green	Green	Green	Green
Probe 4 ^{*2}	Brown	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Red	Red	Green	Green	Red	Red	Green	Green	Brown	Green	Green	Brown	Green	Green	Green	Green
Probe 5 ^{*2}	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Brown	Brown	Green	Green	Red	Red	Green	Red	Green	Green	Green	Green
Probe 6 ^{*2}	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Brown	Green	Green	Green	Red	Red	Green	Brown	Green	Green	Green	Green
ERKLÄRUNG	Nicht nachweisbar								Abgesichert nachweisbar aber nicht bestimmbar								Abgesichert bestimmbar							

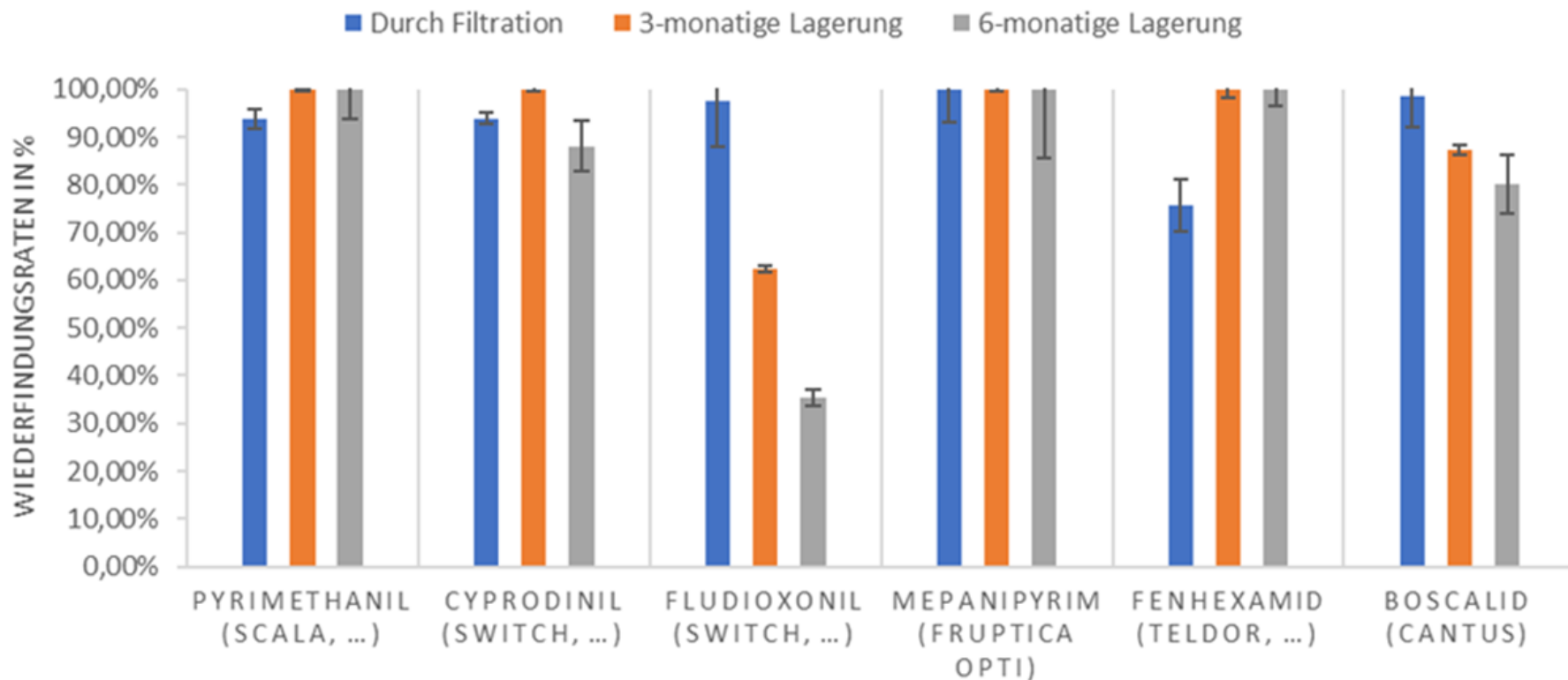
ERGEBNISSE - WEINSCHÖNUNG

WIEDERFINDUNGSRATEN DER PESTIZIDE NACH DIV. WEINSCHÖNUNGEN



ERGEBNISSE - FILTRATION UND LAGERUNG

WIEDERFINDUNGSRATEN NACH SCHICHTENFILTRATION BZW. LAGERVERSUCHEN



RESÜMEE

- Eine deutliche und reproduzierbare Reduktion ist nur mit Kohle zu erreichen → neue Mittel müssen erprobt und erforscht werden!
- Jede Schönung bedeutet eine gewissen Gefahr zur Reduktion von Aromastoffen
- Hefen ignorieren Rückstände nicht, sie nehmen sie auf, geben sie aber auch wieder ab → REAGIEREN SIE DAMIT?

EXPERIMENT 2:

AUSGANGSLAGE

EXPERIMENT 2:

Vergleich von alternativen Schönungsmitteln!

- Heferindenpräparate
- Pflanzenfasern

VERWENDUNG VON PFLANZENFASERN

Definition:

Verwendung eines aus Pflanzenfasern bestehenden selektiven Adsorptionsmittels bei der Weinfiltration

Ziele:

- Verringerung des Ochratoxin A-Gehalts von Weinen,
- Verringerung der Anzahl und des Gehalts an in Weinen nachgewiesenen Rückständen von Pflanzenschutzmitteln

Vorschriften:

- Selektive Pflanzenfasern werden als Verarbeitungshilfsstoff bei der kontinuierlichen Anschwemmfiltration oder als Bestandteil einer Filterschicht eingesetzt.
- Die empfohlene Dosierung hängt von der verwendeten Filtrationstechnik ab; die Dosis sollte 1,5 kg/m² Filterfläche nicht überschreiten.
- Selektive Pflanzenfasern werden bei Weinen verwendet, die die gesetzlichen Anforderungen erfüllen und insbesondere die Rückstandshöchstgehalte für Pflanzenschutzmittel einhalten.


*Beglaubigte Ausführung
Sofia, den 2. Juni 2017
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung*

Jean-Marie AURAND



Article

Plant Fibers in Comparison with Other Fining Agents for the Reduction of Pesticide Residues and the Effect on the Volatile Profile of Austrian White and Red Wines

Christian Philipp ^{*}, Phillip Eder, Moritz Hartmann, Elsa Patzl-Fischerleitner and Reinhard Eder

Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau, Wienerstraße 74, 3400 Klosterneuburg, Austria; phillip.eder@weinobst.at (P.E.); hartmann.moritz.mo@gmail.com (M.H.); elsa.patzl-fischerleitner@weinobst.at (E.P.-F.); Reinhard.Eder@weinobst.at (R.E.)

* Correspondence: christian.philipp@weinobst.at; Tel.: +43-2243-37910-280

Abstract: Pesticide residues in Austrian wines have so far been poorly documented. In 250 wines, 33 grape musts and 45 musts in fermentation, no limit values were exceeded, but in some cases high levels (>0.100 mg/L) of single residues were found, meaning that a reduction of these levels before bottling could make sense. In the course of this study, a white and a red wine were spiked with a mix of 23 pesticide residues from the group of fungicides (including botryticides), herbicides and insecticides. The influence of the following treatments on residue concentrations and volatile profiles were investigated: two activated charcoal products, a bentonite clay, two commercial mixed fining agents made of bentonite and charcoal, two yeast cell wall products, and a plant fiber-based novel filter additive. The results of this study show that all the agents tested reduced both residues and volatile compounds in wine, with activated charcoal having the strongest effect and bentonite the weakest. The mixed agents and yeast wall products showed less aroma losses than charcoal products, but also lower residue reduction. Plant fibers showed good reduction of pesticides with moderate aroma damage, but these results need to be confirmed under practical conditions.

Keywords: esters; monoterpenes; bentonite; activated charcoal; yeast wall products; filter additive



Citation: Philipp, C.; Eder, P.; Hartmann, M.; Patzl-Fischerleitner, E.; Eder, R. Plant Fibers in Comparison with Other Fining Agents for the Reduction of Pesticide Residues and the Effect on the Volatile Profile of Austrian White and Red Wines. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 5365. <https://doi.org/10.3390/app11125365>

1. Introduction

EXPERIMENT 2:

MATERIAL UND METHODE

EXPERIMENT 2:

Schönungsmittel im Vergleich: 1 Liter Maßstab mit 3 Wiederholungen

Vorversuche zur optimalen Verwendung der Produkte

Idealvergleich

Größere Anzahl an Rückständen berücksichtig

Reduktion von Pflanzenschutzmitteln – Rückständen studieren

Auswirkung auf die Aromatik der Weine

Rot- und Weißwein

MATERIAL UND METHODE

UNTERSUCHTE PRÄPARATE

PRODUKTNAME	Stoffklasse	Hersteller
ABSOLUT WEIN	Heferindenpräparat	Lallemand GmbH (Montreal, Kanada)
RESKUE	Heferindenpräparat	Lallemand GmbH (Montreal, Kanada)
NACALIT	Bentonit	Erbslöh Geisenheim GmbH (Geisenheim, Deutschland)
GRANUCOL GE	Kohle	Erbslöh Geisenheim GmbH (Geisenheim, Deutschland)
CARBOTEC GE	Kohle + Bentonit	Erbslöh Geisenheim GmbH (Geisenheim, Deutschland)
PURITY D	Kohle + Bentonit	Erbslöh Geisenheim GmbH (Geisenheim, Deutschland)
FLOWPURE	Pflanzenfaser	Laffort (Bordeaux, Frankreich)
GRANDECO	Kohle	DAL CIN (Mailand, Italien)

Finging Agents	Concentration	Time of Swelling	Water Temperature
Absolut Wein	0.6 g/L	6 h	37 °C
Reskue	0.6 g/L	6 h	37 °C
Grandeco	1 g/L	30 min	20 °C
NaCalit	1 g/L	12 h	50 °C
CarboTec GE	1 g/L	30 min	20 °C
Purity D	0.5 g/L	30 min	20 °C
Granucol GE	0.2 g/L	30 min	20 °C
Flowpure	2 g/L	30 min	20 °C

EXPERIMENT 2:

ANALYTIK

- GC-TQMS
- QuEChERS

Multimethode für 28 im Weinbau gängige
Wirkstoffe vorwiegend Fungizide und
Insektizide



**Grüner Veltliner 2018 biologisch ,
Zweigelt 2018 konventionell**

Aromanalytik mittels GCMS

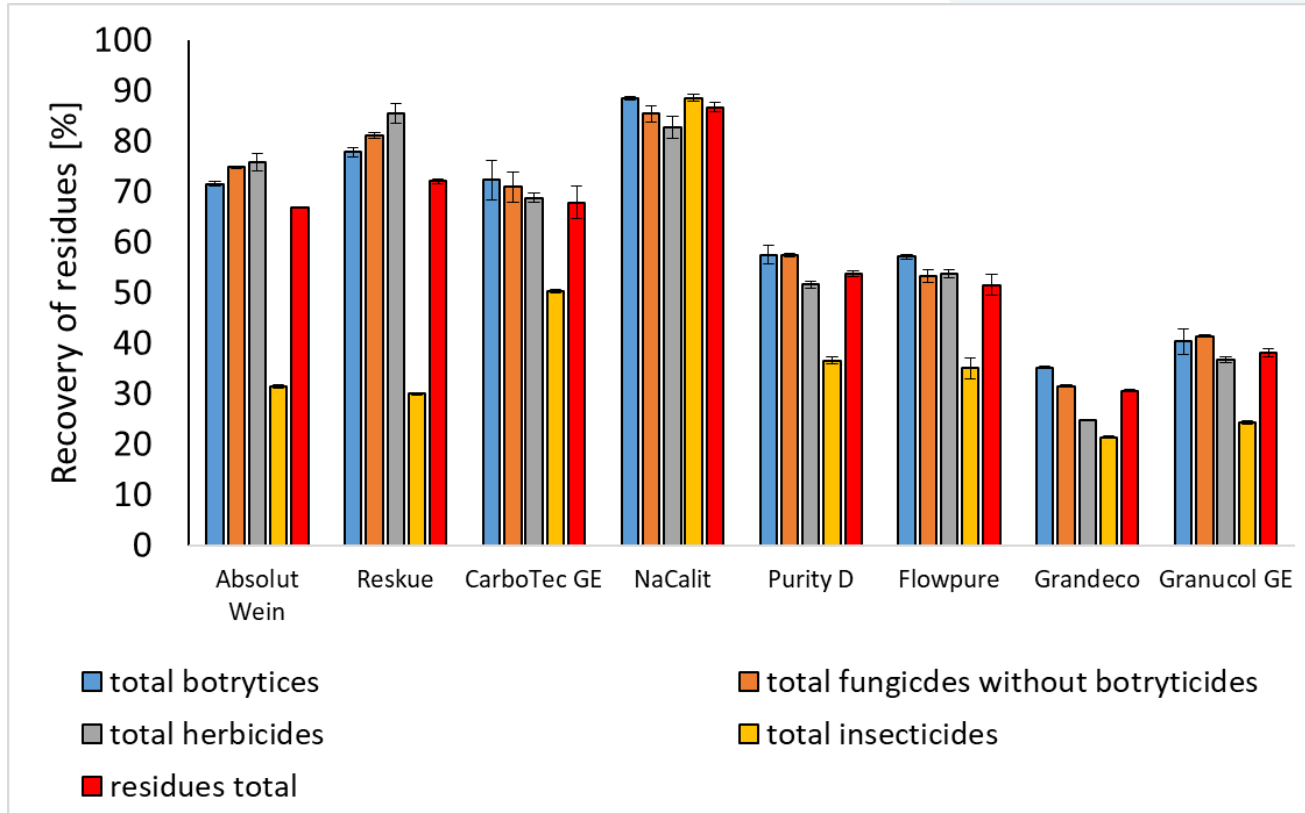
15 Monoterpene

20 Hauptaromastoffe darunter höhere Alkohole, Carbonsäuren, Carbonylverbindungen

30 Esterverbindungen

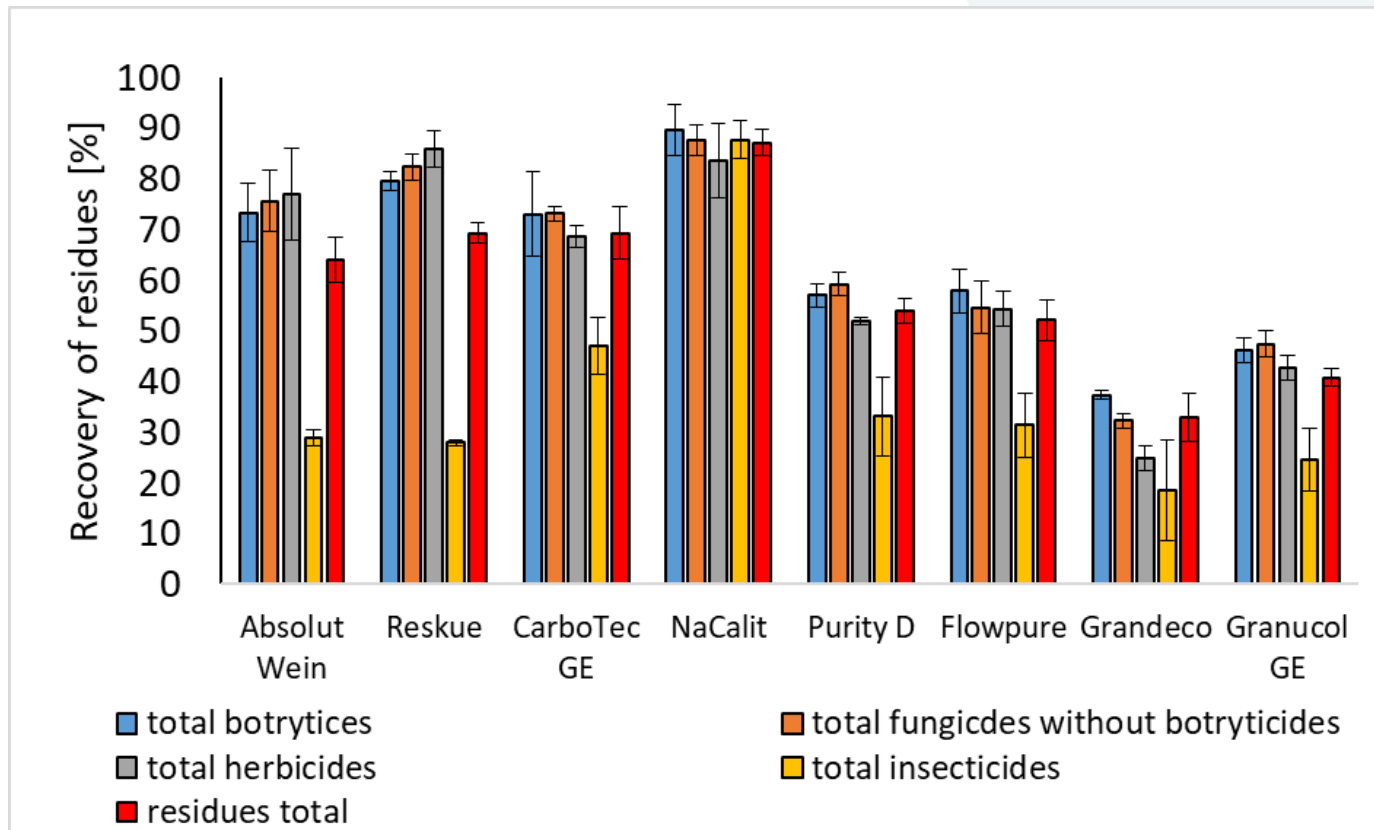


Weißwein



(a)

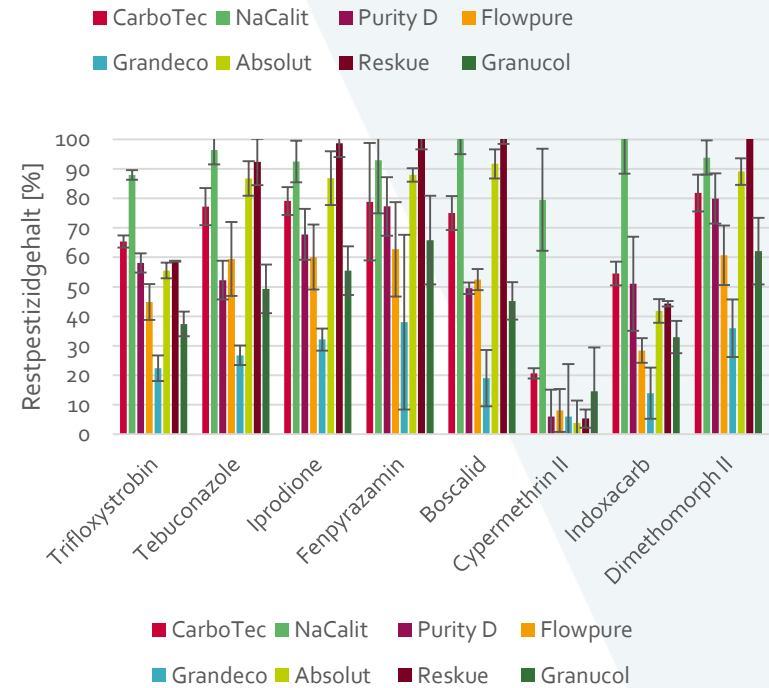
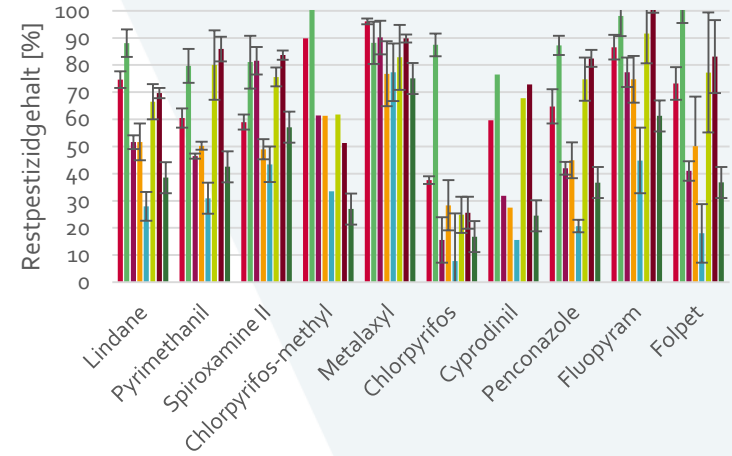
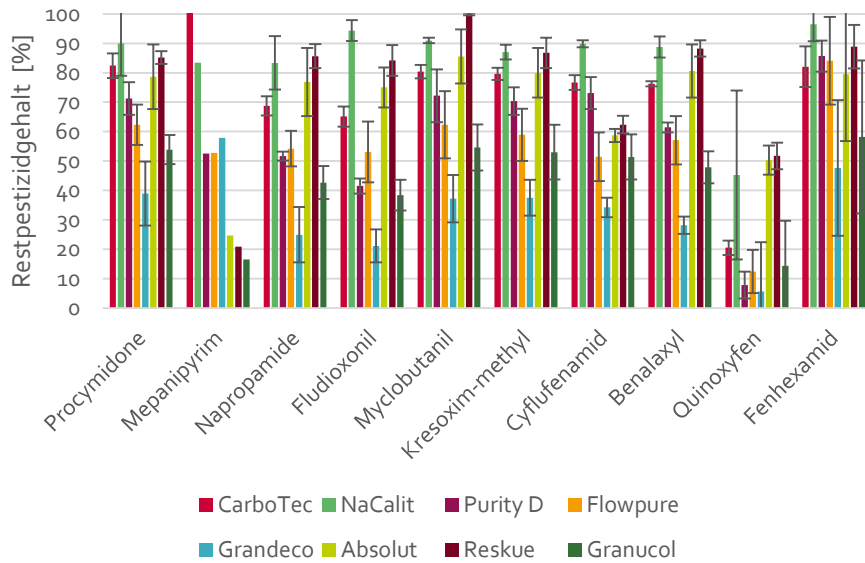
Rotwein



(b)

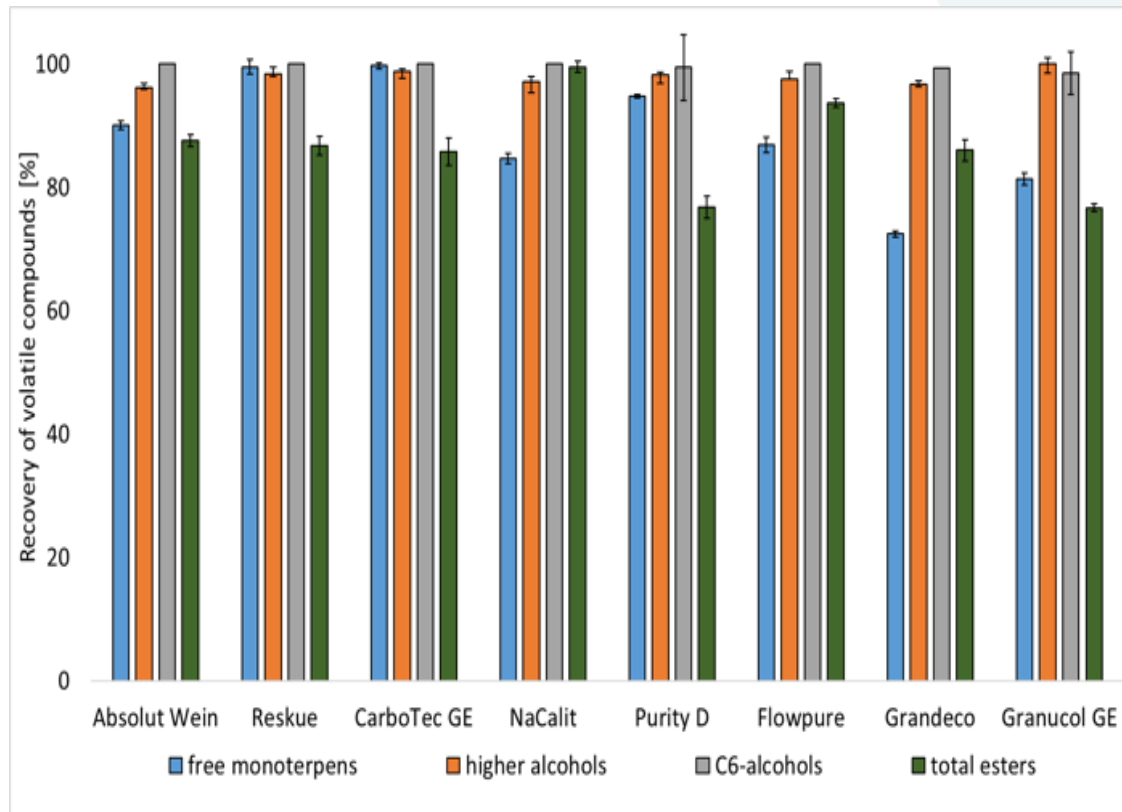
REDUKTION

■ Heterogene Resultate

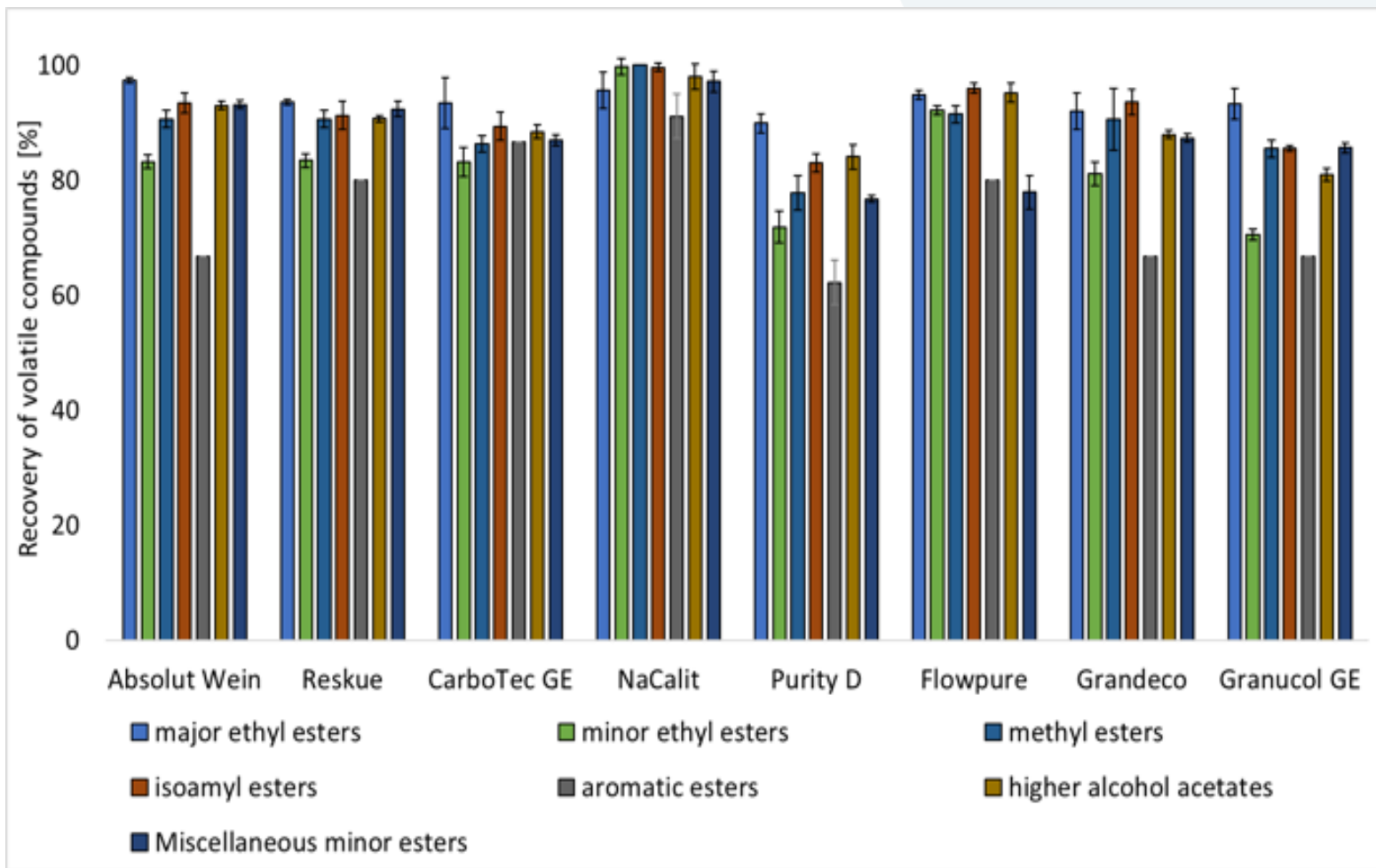


AUSWIRKUNG AUF DAS AROMA

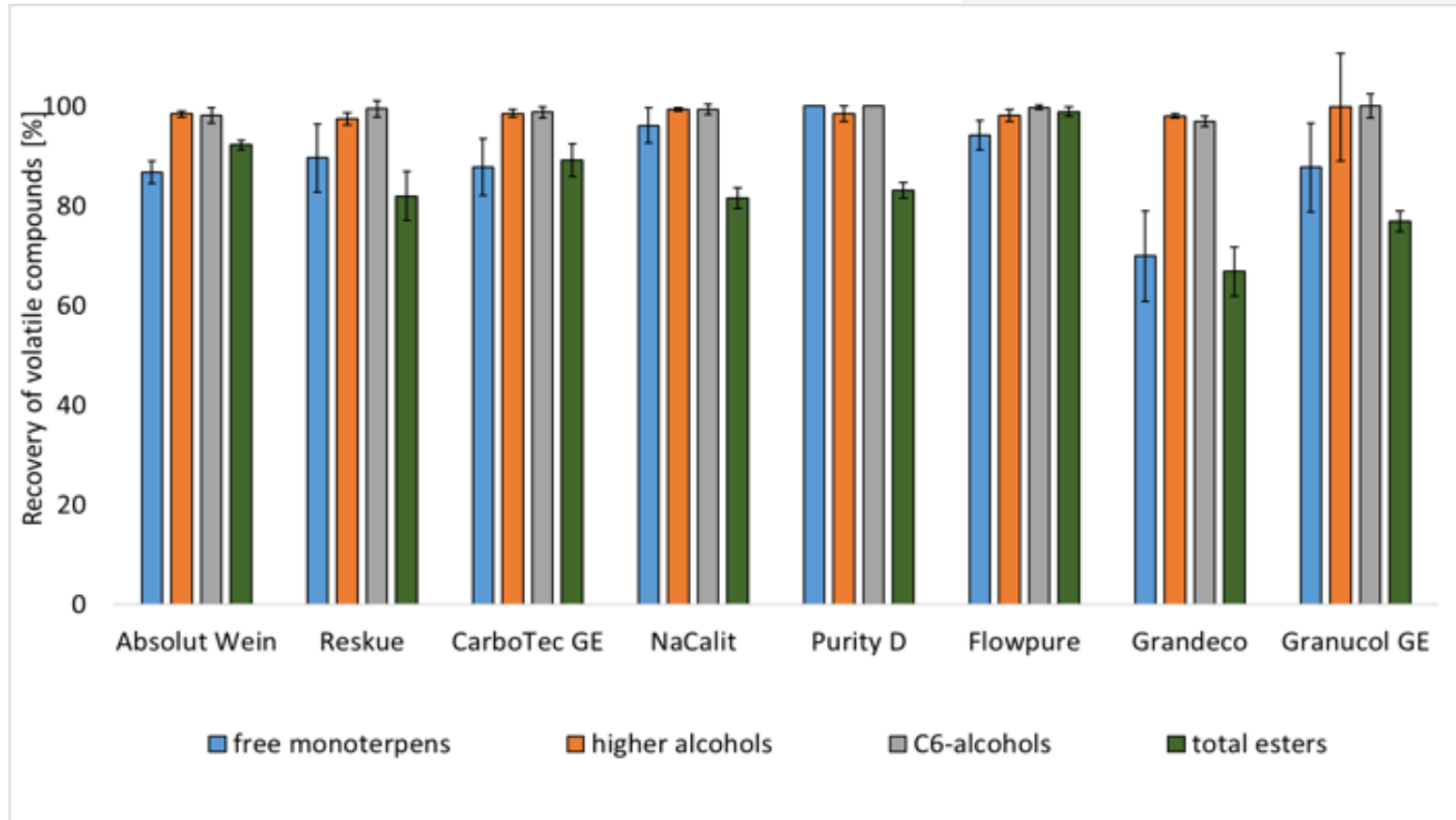
Weißwein



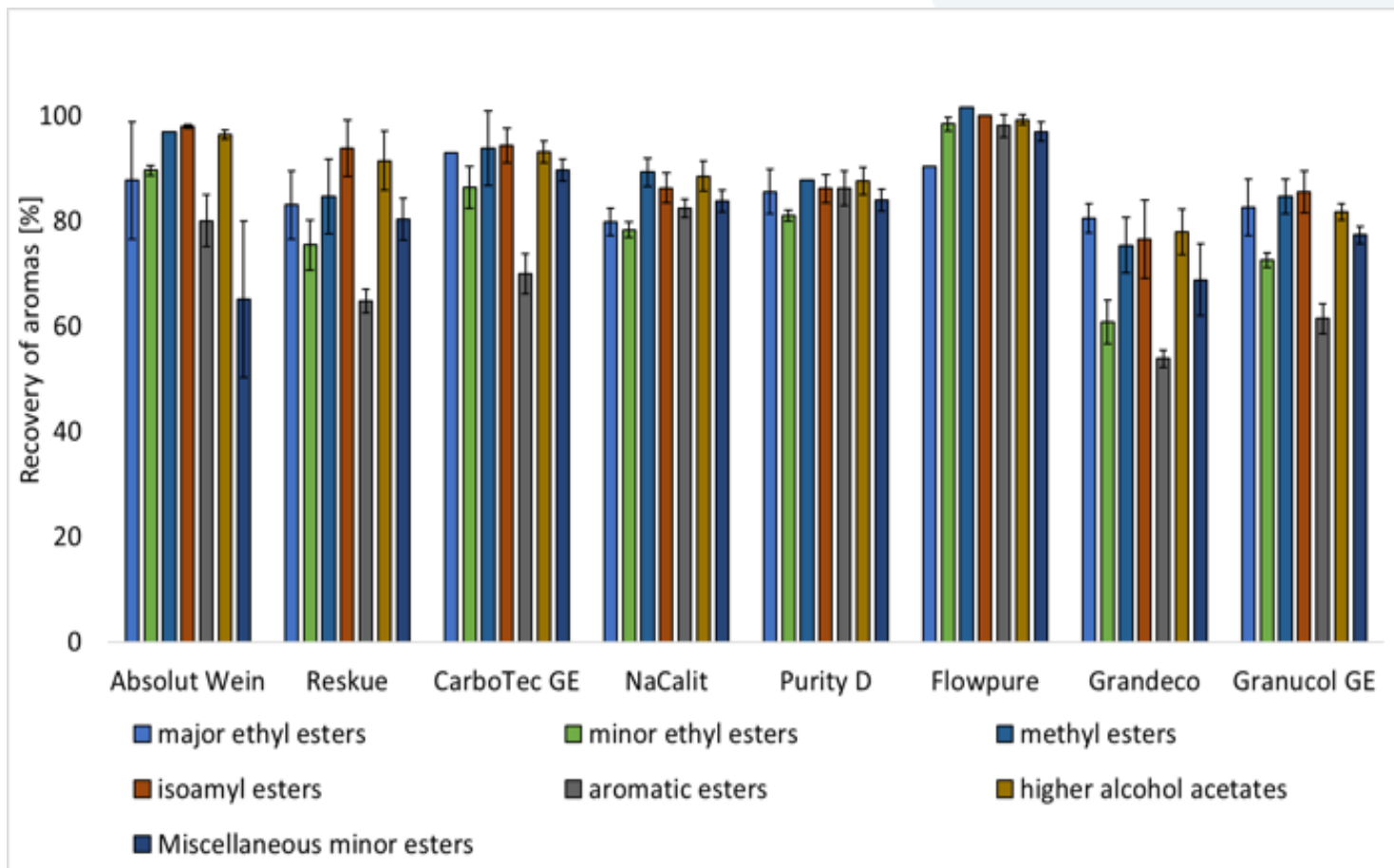
Weißwein



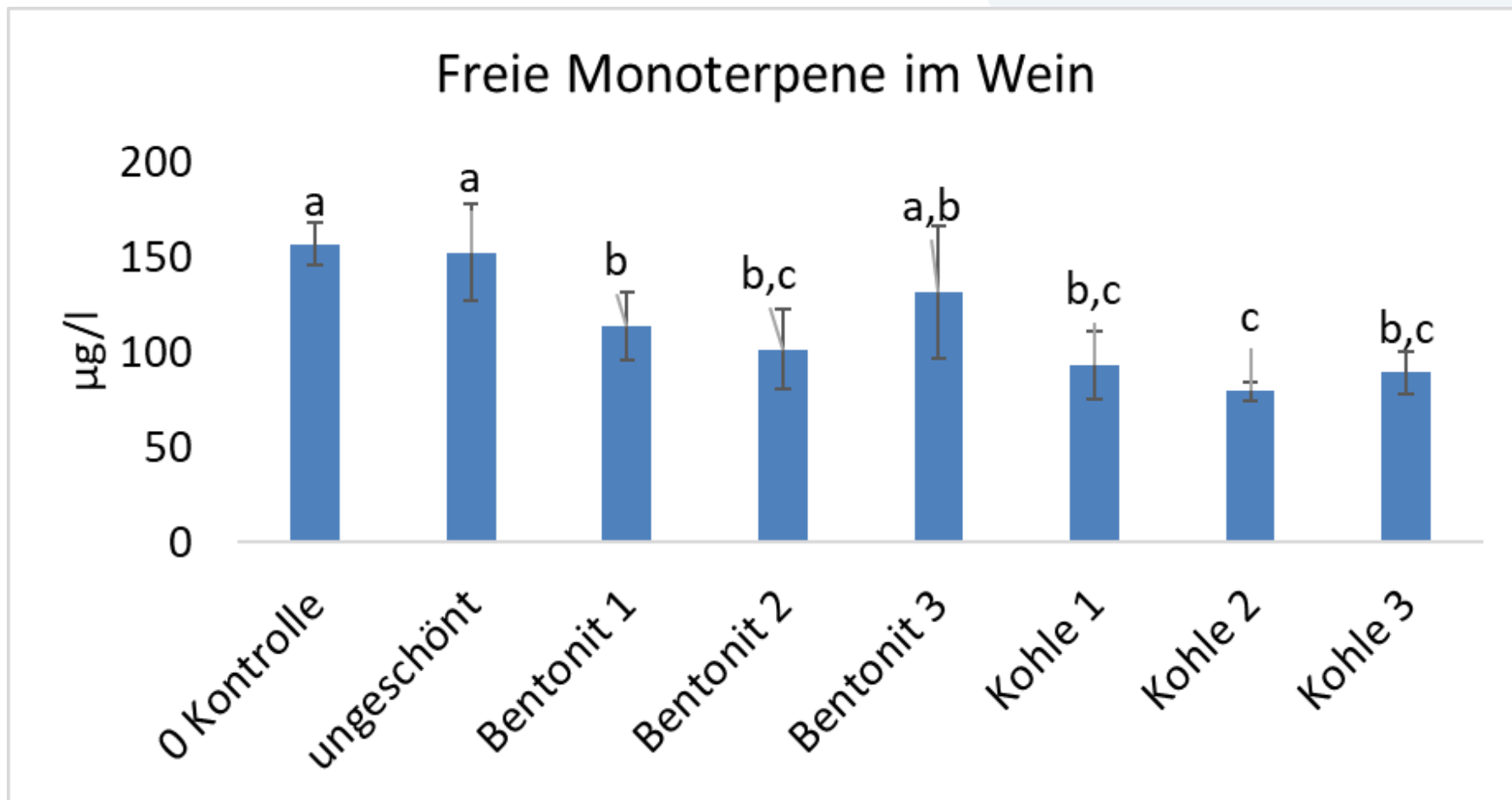
Rotwein



Rotwein



VERGLEICH MIT ALTEN STUDIEN



GEGENÜBERSTELLUNG REDUKTION UND AROMAVERLUST

BEHANDLUNGSMITTEL	Durchschnittliche Reduktion von Pflanzenschutzmitteln (Summe 28 Verbindungen)	Auswirkung auf Esterverbindungen (Summe 46 verschiedene Verbindungen)	Reduktion von Monoterpene (Summe verschiedene Verbindungen)
ABSOLUT WEIN	31 %	12 %	11 %
RESKUE	25 %	15 %	0 %
NACALIT	11 %	0 %	8 %
GRANUCOL GE	57 %	25 %	13 %
CARBOTEC GE	30 %	14 %	0 %
PURITY D	42 %	28 %	7 %
FLOWPURE	48 %	7 %	13 %
GRANDECO	70 %	15 %	29 %

TAKE HOME MESSAGE

- Die Gesamtbelastung in Wein ist überschaubar (es gibt vereinzelt Konzentrationen über 0,1mg/l Wirkstoff vorwiegend durch Botrytizide Pflanzenschutzmittel)
- Durch die Weinproduktion (Gärung, Lagerung, Filtration und Schönung reduzieren sich die Gehalte auf natürlichen Weg, Hefe nehmen Rückstände auf und geben sie aber wieder ab)
- Eine deutliche und reproduzierbare Reduktion ist nicht nur mit einer Kohleschönung sondern auch vermutlich mit Pflanzenfasern und Kombipräparaten zu erreichen
- Jede Schönung bedeutet eine gewissen Gefahr zur Reduktion von Aromastoffen → auch die neuartigen Produkte auf Basis von Pflanzenfasern und Heferindenpräparate reduzieren die Aromatik → Pflanzenfasern dürften schonender sein als Kohle, bei guter Reduktion

VIELEN DANK FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT!

