IVES Technical Reviews
rebe & wein
https://doi.org/10.20870/IVES-TR.2021.4762

Die Lagerung und das Rösten verringert die Konzentration an Fungizidrückständen in Rebtrieben

Basiert auf dem wissenschaftlichen Artikel "Evolution of fungicide residues in pruned vine-shoots" (OENO One, 2021)[1].

>>> Vor einer Weile haben wir an dieser Stelle die Möglichkeit vorgestellt, Rebtriebe als önologische Zusatzstoffe zu verwenden. Wir zeigten, dass sie einen positiven Beitrag zum sensorischen Profil von Weinen leisten können. Dafür wurden die Triebe nach dem Schnitt für 6 Monate gelagert, danach granuliert, unter bestimmten Bedingungen geröstet, und schließlich während der Herstellung den Weinen zugefügt. Da die Verwendung von Fungiziden im Weinbau üblich ist, müssen eventuelle Rückstände im Holz in Betracht gezogen werden. Dieser Artikel beschreibt eine Methode zur Bestimmung der wichtigsten Fungizide im Rebholz mithilfe der analytischen Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie. Es wird gezeigt, dass nach Lagerung und Röstung der Triebe, deren Verwendung als önologische Zusatzstoffe kein Risiko für den Verbraucher darstellt, vorausgesetzt *gute landwirtschaftliche Praxis* ist angewandt worden. <<<

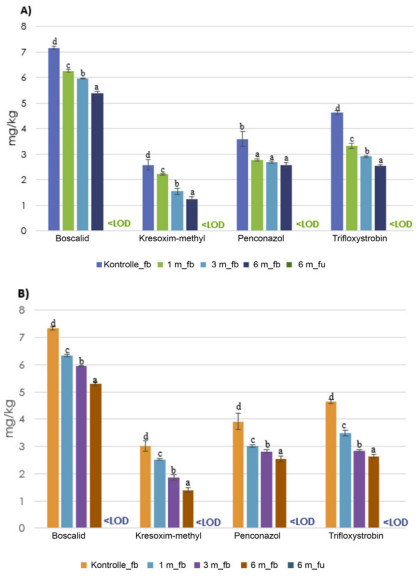


Abbildung 1. Dargestellt ist die Entwicklung der Fungizidkonzentrationen in den von Airén (A) und Cencibel (B) Reben stammenden Triebe während einer bis zu sechsmonatigen Lagerung. fb = fungizidbehandelte Rebtriebe, unter Anwendung kritischer landwirtschaftlicher Praxis; fu = fungizidunbehandelte Rebtriebe, direkt vom Weinberg unter Anwendung guter landwirtschaftlicher Praxis. LOD: Nachweisgrenze, 0,01 mg/kg. Für jede Substanz weisen unterschiedliche Buchstaben auf signifikante Unterschiede zwischen den Probenahmezeitpunkten gemäß dem Tukey-Test hin ($p < 0,05$). Die Mittelwerte ($n = 4$) sind mit ihren Standardabweichungen dargestellt.

■ Kontext der Studie

Rebtriebe sind mit einer geschätzten durchschnittlichen Weltproduktion von 1,95 x 107 Tonnen pro Jahr die am häufigsten im Weinbau anfallenden Abfälle. Dies kann Umweltprobleme verursachen, da die Triebe in der Regel im Weinberg belassen oder verbrannt werden.
Die chemische Zusammensetzung ist jedoch durch bestimmte phenolische und aromatische Verbindungen gekennzeichnet, die eine Nutzung im Weinbau und in der Weinherstellung möglich macht. Daher wurde in einer kürzlich veröffentlichten Studie die Verwendung von Rebtrieben als önologische Zusatzstoffe vorgeschlagen[2]. Es wurde gezeigt, dass sie, wenn sie in zerkleinerter Form dem Wein während der Herstellung zugegeben werden, sich positiv auf dessen Aromaprofil auswirken können. Aufgrund dieser neuen Möglichkeit der Verwendung von Rebtrieben ist es notwendig, sie auf Pestizidrückstände, insbesondere von Fungiziden, hin zu untersuchen. Die Verwendung von Pflanzenschutzmitteln ist im Weinbau sehr verbreitet und es muss daher aus Verbraucherschutzgründen sichergestellt werden, dass diese Weine kein gesundheitliches Risiko darstellen. Die Fungizidrückstände sollten deshalb unterhalb der Rückstandshöchstgrenzen liegen (maximum residue limit, MRL), oder besser noch, nicht nachweisbar sein. Eine Reihe von Studien hat sich mit der Kontrolle von Pestizidrückständen, ihrer Entwicklung, der Übertragung auf Pflanzenmaterial, auf die Trauben und auf den Wein beschäftigt. Die möglichen Auswirkungen durch die Verwendung von Rebtrieben in der Weinherstellung müssen jedoch noch untersucht werden.

■ Der experimentelle Verlauf

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Konzentrationen an Fungizidrückständen in Rebtrieben zu bestimmen, die als önologische Zusatzstoffe verwendet werden. Es war notwendig, für die in spanischen Weinanbaugebieten am häufigsten benutzten Fungizidwirkstoffe Extraktions- und Analysemethoden zu entwickeln.
Zwei *Vitis vinifera*-Sorten, Airén und Cencibel, wurden genutzt. Die Triebe von 50 Pflanzen wurden in je 2 kg-Chargen gruppiert, die anschließend in zwei Gruppen aufgeteilt wurden: die erste wurde unbehandelt gelagert (fungizidunbehandelte Rebtriebe) und die zweite wurde mit je 200 mL der verschiedenen Fungizide besprüht (fungizidbehandelte Rebtriebe). Unter *kritischer landwirtschaftlicher* Praxis wurde eine Dosierung angewandt, die zehnmal höher als der gesetzliche Grenzwert war. Die verwendeten Wirkstoffe waren: Trifloxystrobin, Boscalid, Kresoxim-methyl und Penconazol. Danach wurden die Rebtriebe intakt im Dunkeln bei Raumtemperatur (18 ± 3 °C) für 1, 3 und 6 Monate gelagert. Die Rebtriebe, die sechs Monate lagerten, wurden danach noch zusätzlich 45 min bei 180 °C geröstet.

■ Die Validierung der HPLC-MS/MS Methode zur Analyse von Fungiziden aus Rebtrieben

Die aus den Rebtrieben gewonnenen Extrakte wurden wie bei Martínez *et al.* (2015) beschrieben, analysiert[3]. Die Probenvorbereitung erfolgte mithilfe einer für Reben modifizierten Version der QuEChERS-Methode zur Multirückstandsanalyse. Die einzelnen Extrakte wurden mit Ameisensäure behandelt und dann direkt in den Chromatografen injiziert. Die Analyse der Proben erfolgte mittels Tandem-Massenspektrometrie im positiven Modus wie bei Oliva *et al.* (2018) beschrieben[4]. Für die vier ausgewählten Fungizide erhielten wir gute Kalibrierungskurven mit analytischer Linearität. Die Korrelationskoeffizienten (R^2) waren größer oder gleich

LabEx COTE unterstützt die Gründung und Einrichtung der IVES Technical Reviews im Rahmen seines Aufrufs zur Einreichung von Projekten mit dem Ziel von Transfer und Valorisierung.

0,999 und die relativen Standardabweichungen (RSD) betrugen weniger als 10,5 %. Die Rückgewinnungsraten waren akzeptabel, mit 96 % bis 100 % Rückgewinnung und einer RSD ≤ 4 %, was die Zuverlässigkeit dieser Methode für die Fungizidanalyse bestätigte.

■ Wie entwickeln sich Fungizidrückstände während der Lagerung?

In Abbildung 1 sind die Konzentrationen von Fungizidrückständen in Rebtrieben direkt nach dem Schnitt, und nach 1, 3 und 6 Monaten Lagerung dargestellt. Als Negativkontrolle dienten unbehandelte Triebe nach sechsmonatiger Lagerung. Die Fungizidrückstände nahmen in den Trieben beider Rebsorten im Laufe der Zeit ab, wobei die niedrigsten Werte nach 6 Monaten gemessen wurden. Trifloxystrobin war dabei die am stärksten reduzierte Substanz. Cebrián *et al.* (2017)[5] zeigten, dass nach sechsmonatiger Lagerung der Gehalt an hochwertigen, önologischen Verbindungen am höchsten war. Wenn unter den hier getesteten Bedingungen zu diesem Zeitpunkt keine Fungizide mehr nachweisbar sind, ist anzunehmen, dass bei Anwendung guter landwirtschaftlicher Praxis auf den Weingütern, ähnliche Ergebnisse erzielt werden können. Bei beiden Rebsorten sanken die Trifloxystrobin- und Kresoxim-methyl-Werte nach der Lagerung um ca. 40 % bzw. 50 %, und somit unter die bei Weintrauben festgelegten Rückstandshöchstgrenzen. Penconazol sank bei beiden Sorten um ca. 30 %, und Boscalid um fast 25 %.

■ Wie entwickeln sich Fungizidrückstände während des Röstverfahrens?

Durch das Rösten der Rebtriebe werden bestimmte, für Weine wichtige Aromakomponenten hervorgehoben[6]. Daher ist es wichtig, die Konzentration von Rückständen im fungizidbehandelten Holz nach dem Rösten zu bestimmen. Abbildung 2 zeigt, dass bei diesem Prozess, sowohl in Airén (A) also auch in Cencibel (B) Rebtrieben, die Konzentration einiger der getesteten Fungizide im Vergleich zu Kontrollen signifikant abnahm. Bei dem Wirkstoff Boscalid lag die Konzentrationsabnahme bei 84 % (Airén) bzw. 90 % (Cencibel) und war somit am höchsten. Die Konzentrationen von 1 bzw. 0,8 mg/ kg, waren fast fünfmal niedriger als die MRL für Trauben. Der Kresoxim-methyl-Spiegel sank in Airén-Rebtrieben um 54 %, was der Konzentration nach sechsmonatiger Lagerung ohne Rösten entsprach. Beide Werte lagen jedoch unterhalb der MRL. Im Gegensatz dazu nahmen Kresoxim-methyl und Trifloxystrobin in gerösteten Cencibel Trieben im Vergleich zu den jeweiligen Kontrollen um 77 % bzw. 74 % ab. Im Vergleich zu Trieben nach sechsmonatiger Lagerung ohne Rösten sank die Konzentration in beiden Fällen um etwa 50 % auf ca.1 mg/ kg.
Relativ zu den Ausgangskonzentrationen, nahm die Konzentration von Trifloxystrobin in Airén- und Cencibel-Rebtrieben um 62 % bzw. 77 % nach dem Rösten ab. Die Werte lagen somit auch unterhalb der MRL für Weintrauben. Bei Penconazol verringerte sich die Konzentration im Vergleich zur Kontrolle nach sechsmonatiger Lagerung bei beiden Sorten um ca. 30 %. Nach dem Rösten wurde eine weitere Reduktion um 10 % bei Airén und 20 % bei Cencibel-Trieben beobachtet. Es sei darauf hingewiesen, dass die Rebtriebe unter *kritischer landwirtschaftlicher* Praxis mit den jeweiligen Fungiziden angereichert wurden, deren Konzentrationen 10-mal höher waren als deren gesetzlich festgelegten Grenzwerte.

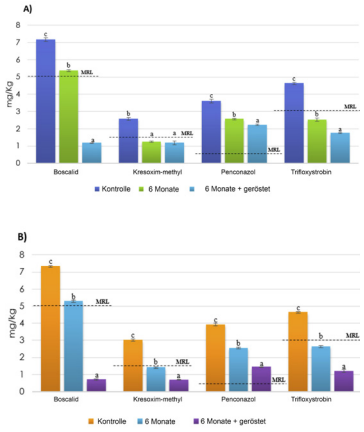


Abbildung 2. Die Auswirkung des Röstens auf die Fungizidrückstände in Rebtrieben von Airén (A) und Cencibel (B) Rebsorten. Kontrolle = unmittelbar nach der Behandlung analysiert; 6 Monate = nach sechsmonatiger Lagerung nach der Behandlung analysiert; 6 Monate + geröstet = nach dem Rösten nach sechsmonatiger Lagerung analysiert; MRL = zulässiger Rückstandshöchstwert für Weintrauben. Für jede Substanz weisen unterschiedliche Buchstaben auf signifikante Unterschiede zwischen den Probenahmezeitpunkten gemäß dem Tukey-Test hin ($p < 0,05$). Die Mittelwerte ($n = 4$) sind mit ihren Standardabweichungen dargestellt.

■ Bedeutung und Auswirkungen der Studie

Die Ergebnisse der hier vorgestellten Studie zeigen eine Abnahme der Fungizidkonzentrationen in Rebtrieben, die unter Anwendung *kritischer landwirtschaftlicher* Praxis behandelt worden waren, nach sechsmonatiger Lagerung und während des Röstens. Dies betraf insbesondere Rückstände von Boscalid, Kresoxim-methyl, Penconazol und Trifloxystrobin in Trieben, die von Airén- und Cencibel Reben stammten. Diese Daten deuten somit darauf hin, dass die Verwendung von Rebtrieben als önologische Zusatzstoffe zur Veredelung und Differenzierung von Weinen, die Verbraucher vermutlich keinen erhöhten Fungizidkonzentrationen aussetzt. ■

Cristina Cebrián-Tarancón[1], Rosario Sánchez-Gómez[1], José Oliva[2], Miguel Angel Cámara[2], Amaya Zalacain[1], M. Rosario Salinas[1]
1 Cátedra de Química Agrícola, E.T.S. de Ingenieros Agrónomos y de Montes, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. España s/n. 02071, Albacete (Spain)
2 Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, Facultad de Química. Universidad de Murcia, Campus de Espinardo s/n, 30100, Murcia (Spain)

1 Cebrián-Tarancón, C., Sánchez-Gómez, R., Oliva, J., Cámara, M. A., Zalacain, A., & Salinas, M. R. (2021). Evolution of fungicide residues in pruned vine-shoots. *OENO One*, *55*(1), 145–152. https://doi.org/10.20870/oeno-one.2021.55.1.4488
2 Cebrián-Tarancón, C., Sánchez-Gómez, R., Cabrita, M. J., García, R., Zalacain, A., Alonso, G. L., & Salinas, M. R. (2019). Winemaking with vine-shoots. Modulating the composition of wines by using their own resources. *Food Research International*, 121, 117-126. doi: 10.1016/j.foodres.2019.03.032.
3 Martínez, G., Morales, A., Maestro, A., Cermeño, S., Oliva. J., & Barba, A. (2015). Determination of nine fungicides in grape and wine using QuEChERS extraction and LC/MS/MS analysis. *Journal of AOAC International*, 98, 1745-1751. doi: 10.5740/jaoacint.14-216.
4 Oliva, J., Martínez, G., Cermeño, S., Motas, M., Barba, A. & Cámara, M.A. (2018). Influence of matrix on the bioavailability of nine fungicides in wine grape and red wine. *European Food Research and Technology*, 244, 1083-1090. doi: 10.1007/s00217-017-3031-y.
5 Cebrián-Tarancón, C., Sánchez-Gómez, R., Salinas, M. R., Alonso, G. L., & Zalacain, A. (2017). Effect of post-pruning vine-shoots storage on the evolution of high-value compounds. *Industrial Crops and Products*, 109, 730-736. doi: 10.1016/j.indcrop.2017.09.037.
6 Cebrián-Tarancón, C., Sánchez-Gómez, R., Alonso, G. L., Salinas, M. R., Oliva, J., & Zalacain, A. (2018). Toasted vine-shoot chips as enological additives. *Food Chemistry*, 263, 96-103. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.04.105.