

Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 92 (2001)
Heft: 6

Artikel: Pestizidrückstände in "Ticino" Merlot Weinen
Autor: Ceschi, Michele
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-981927>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 30.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Pestizidrückstände in «Ticino» Merlot Weinen*

Michele Ceschi, Laboratorio cantonale, Lugano

Einleitung

Im Rebbau werden viele Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Im «Index phytosanitaire pour la viticulture 2001» (1) sind z.B. 37 organische Fungizide, 30 organische Insektizide, sowie 18 Herbizide aufgeführt. Von den vielen erlaubten Präparaten hinterlassen aber zum Glück nur wenige messbare Rückstände im Wein. Die meisten Wirkstoffe werden in der Tat beim Reifen der Trauben und bei der Weinerzeugung abgebaut oder mit der Weinhefe ausgeschieden.

Im Jahr 1994 hatten wir eine Charakterisierung des Rotweines «Merlot del Ticino» vorgenommen (2). Zusätzlich zu den typischen Inhaltsstoffen hatten wir die Pestizide bestimmt. In 106 Proben wurden nur tolerierbare Rückstände von Dicarboximiden und Benzimidazolen gefunden.

Wegen Resistenzerscheinungen wurden in den folgenden Jahren neue Wirkstoffe der Klasse der Anilinopyrimidine und der Phenylpyrrole entwickelt. Stark verbreitete Verwendung fand besonders das Botrytizid Switch® mit den zwei Komponenten Cyprodinil (ein systemisches Fungizid, welches die Biosynthese von Aminosäuren des Pilzes, insbesondere von Methionin, hemmt) und Fludioxonil (ein Kontaktfungizid, welches die membranabhängigen Transportprozesse des Pilzes beeinflusst), das zweimal im Jahr, etwa Mitte Juli, kurz vor Traubenschluss und etwa Mitte August beim Farbumschlag appliziert wurde.

Wegen der besonderen Witterungsverhältnisse auf der Alpensüdseite und der relativ langen Maischevergärung hatten aber unsere Weine, auch bei korrekten Anbaumethoden, manchmal Rückstände von Cyprodinil oberhalb des damals gültigen Toleranzwertes (TW) von 0,2 mg/kg, während die anderen schweizerischen Weine im allgemeinen tiefere Rückstände hatten. Die Resultate einer Marktkontrolle von Merlots 1996 sind in der Tabelle 1 angegeben.

Dass Überschreitungen des TW für Cyprodinil trotz korrekten Behandlungen vorkommen können, konnten wir durch zwei Untersuchungen bestätigen. In einem

* Vortrag gehalten an der 113. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Lebensmittel- und Umweltchemie, Mendrisio, 31. August 2001

Tabelle 1
Cyprodinil- und Fludioxonilrückstände in Merlot 1996 Weinen (40 Marktproben)

Wirkstoff	Cyprodinil (mg/kg)	Fludioxonil (mg/kg)
Toleranzwert	0,2*	0,2*
Mittelwert	0,13	0,06
Max. Wert	0,47	0,12
Proben \geq TW	20 %	0 %
Häufigkeit	95 %	70 %

* TW bis 1. März 2000 (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, Änderung vom 31. Januar 2000).

Tabelle 2
Cyprodinil- und Fludioxonilrückstände in Trauben, Jungwein und Merlot 1996
Versuche mit «Sezione dell'agricoltura»

Wirkstoff	Cyprodinil (mg/kg)	Fludioxonil (mg/kg)
Toleranzwert für Wein	0,2*	0,2*
1 Behandlung mit Switch (Farbumschlag)		
Anzahl Proben: 6		
Mittelwert Trauben	1,03	0,34
Mittelwert Jungwein	0,13	<0,05
Mittelwert Wein	0,11	<0,05
Max. Wert Wein	0,40	<0,05
Weinproben > TW	17 %	0 %
2 Behandlungen mit Switch (Traubenschluss + Farbumschlag)		
Anzahl Proben: 6		
Mittelwert Trauben	1,98	0,45
Mittelwert Jungwein	0,21	<0,05
Mittelwert Wein	0,17	<0,05
Max. Wert Wein	0,40	<0,05
Weinproben > TW	34 %	0 %

* TW bis 1. März 2000 (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, Änderung vom 31. Januar 2000).

ersten Versuch in Zusammenarbeit mit der kantonalen «Sezione dell'agricoltura» haben wir Trauben, Jungwein und fertigen Merlot 1996 von 12 verschiedenen Weinbauern, die uns ihre Behandlungsprotokolle zur Verfügung gestellt hatten, analysiert. Die entsprechenden Resultate sind in der Tabelle 2 angegeben.

In einem zweiten Versuch in Zusammenarbeit mit dem «Centro di Cadenazzo der Eidg. Forschungsanstalt für Pflanzenbau Changins» haben wir Trauben, Jungwein und fertigen Merlot 1997, welche in zwei Weinbergen unter jeweils drei verschiedenen und streng kontrollierten Bedingungen erzeugt wurden, ebenfalls nach der in (2) zitierten Methode analysiert. Die Resultate sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3
Cyprodinil- und Fludioxonilrückstände in Trauben, Jungwein und Merlot 1997
Versuche mit «Centro di Cadenazzo»

Wirkstoff		Cyprodinil (mg/kg)	Fludioxonil (mg/kg)
Toleranzwert für Wein			
		0,2*	0,2*
Behandlungen mit Switch			
Cugnasco			
1: Traubenschluss (Mitte Juli)	Trauben	0,67	0,30
	Jungwein	0,25	<0,05
	Wein	0,13	<0,05
1: Farbumschlag (Mitte August)	Trauben	1,07	0,52
	Jungwein	0,31	0,07
	Wein	0,16	<0,05
2: Traubenschluss und Farbumschlag	Trauben	1,35	1,00
	Jungwein	0,53	0,08
	Wein	0,18	<0,05
Montalbano			
1: Traubenschluss (Mitte Juli)	Trauben	0,51	0,26
	Jungwein	0,15	<0,05
	Wein	0,15	<0,05
1: Farbumschlag (Mitte August)	Trauben	0,85	0,39
	Jungwein	0,20	0,05
	Wein	0,19	<0,05
2: Traubenschluss und Farbumschlag	Trauben	1,37	0,59
	Jungwein	0,32	0,09
	Wein	0,26	0,08

* TW bis 1. März 2000 (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, Änderung vom 31. Januar 2000).

Aufgrund von unseren Messungen wurde dann eine Anpassung der Anwendungsvorschriften durch eine Arbeitsgruppe aus Agrarexperten, Herstellerfirma und kantonalem Laboratorium über das Bundesamt für Gesundheit (BAG) empfohlen, die im Jahr 1998 zur Beschränkung auf eine einzige Behandlung mit Switch® pro Jahr, kurz vor Traubenschluss, spätestens bis Ende Juli, führte.

Nach einer Neubewertung wurden ausserdem die TW für Cyprodinil und Fludioxonil im Wein vom BAG auf 0,5 mg/kg erhöht, weil damit kein Gesundheitsrisiko verbunden ist, und die vorherigen Limiten aus unvollständigen Feldversuchen abgeleitet wurden. Um den Erfolg dieser Massnahme und das eventuelle Vorhandensein von Rückständen von anderen Wirkstoffen in unseren Weinen zu überprüfen, haben wir deshalb die bisher angewandte Methode verfeinert.

Kurz vor unseren Untersuchungen waren die Arbeiten von *Cabras et al.* (3, 4) und von *Andrey et al.* (5) erschienen. In diesen Methoden werden die Pestizide mit Aceton-Petrolether, Aceton-Hexan bzw. mit Hexan in Gegenwart von einem inter-

nen Standard extrahiert. Die Quantifizierung der nicht weiter gereinigten Extrakte erfolgt durch eine gaschromatographische (GC) Analyse mit einem Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD) oder einem massenselektiven Detektor (MSD) in «selected ion monitoring» (SIM) Modus (3, 4) bzw. in «scan» Modus (5).

Methode

Prinzip

Nach Zusatz von einem internen Standard werden die Wirkstoffe mit Hexan extrahiert. Die Extrakte werden anschliessend durch eine Mini-Kieselgelsäule gereinigt und fraktioniert. Darauf folgt die GC-Bestimmung mit einem «thermionic specific detector» (TSD), evtl. für bestimmte Substanzen mit einem «electron capture detector» (ECD) oder einem MSD in SIM-Modus und die GC-MS Bestätigung direkt oder nach Konzentrierung durch Vergleich mit Spektren- und Retentionszeit-Datenbanken durchgeführt.

Reagenzien und Geräte

Aceton, Ethylacetat, Hexan, Isooctan, Toluol, Natriumchlorid, Natriumsulfat wasserfrei, Kieselgel 1,5 % H₂O: alle «zur Rückstandsanalyse».

Wirkstoffe, interne Standards: Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg.

Rotationsverdampfer, Schüttelmaschine, Zentrifuge.

GC-TSD-System (Varian GC 3800 – Autosampler 8200 – OC-Injector 1079, TSD/ECD – Star Chromatography Software 5.3).

Säule: DB-1, 30 m × 0,32 mm I.D., Film 0,25 µm; Deact. Ret. Gap, 5 m × 0,53 mm I.D.

GC-MS-System (Agilent GC 6890 Plus – Autosampler 7683 – OC-Injector – MSD 5973 – Software B.00.00 – G 1038A HP-Pesticide Library – G1041A NIST Mass Spectral Library).

Säule: DB-5ms, 25 m × 0,2 mm I.D., Film 0,33 µm; Deact. Ret. Gap, 5 m × 0,53 mm I.D.

Probenaufbereitung

- 100 g Wein in eine Zentrifugenflasche abmessen.
- 50 µl interner Standard (50 mg/l EPN oder Pyrazophos in Aceton) einspritzen.
- 20 g Natriumchlorid zugeben und kurz mischen.
- 50 ml Hexan zufügen und kräftig während 10 min schütteln.
- Nach Zentrifugierung (10 min bei 3500 U/min) 30 ml der Hexanphase herausnehmen und über Natriumsulfat trocknen.
- Nach Filtration, Lösungsmittel auf 1 ml abdampfen.
- Durch eine Mini-Kieselgelsäule nach (6) reinigen, wobei die meisten Wirkstoffe in der Fraktion 3 erscheinen.
- Fraktion wieder auf 1 ml (evtl. 0,2 ml für biologische Weine) reduzieren.

Gaschromatographische Bestimmung

1 µl «on-column» ins GC-TSD-System einspritzen:

- Injektor: 80° C (0,2 min), @100°/min, 230° C (19,30 min)
- Ofen: 70° C, @10°/min, 230° C (5 min)
- Trägergas: Wasserstoff, «constant flow» 3,5 ml/min

und

1 µl «on-column» ins GC-MS-System in SCAN-Modus (evtl. SIM), einspritzen:

- Injektor: 93° C (1 min), @ 100°/min, 280° C (30 min)
- Ofen: 90° C (1 min), @ 30°/min 150° C, @ 4°/min 280° C (6,5 min)
- Trägergas: Helium, «constant flow» 1 ml/min.

TSD-Kalibrierung und Qualitätskontrolle

Für die TSD-Bestimmung wurden 6-Punkt-Kalibrierungen von 0,1 bis 5 mg/l für Cyprodinil (r^2 0,999), Diethofencarb (r^2 0,999), Fludioxonil (r^2 0,998), Mepanipyrim, (r^2 0,999), Procymidone (r^2 0,999) und Pyrimethanil (r^2 0,999) bzw. eine 5-Punkt-Kalibrierung von 0,2 bis 5 mg/l für Metalaxyl (r^2 0,998) ausgeführt. Die entsprechenden Arbeitsbereiche reichen dann von 2 µg/kg (4 µg/kg für Metalaxyl) bis 0,1 mg/kg: bei höheren Konzentrationen soll zweckmässig verdünnt werden.

Mittlere Wiederfindungsraten mit einem «pestizidfreien» biologischen Wein, der auf 0,1 mg/kg verstärkt wurde, waren 100 % für Cyprodinil, 110 % für Diethofencarb, 80 % für Fludioxonil, 105 % für Mepanipyrim, 75 % für Metalaxyl, 90 % für Procymidone, 100 % für Pyrimethanil, mit einer Wiederholbarkeit von 5 bis 10 %.

Diskussion

Auf folgende Punkte möchten wir hinweisen:

- Bei der Extraktion mit 50 ml Hexan hatten wir nie Schwierigkeiten wegen Emulsionsbildung. Nur selten musste nach erneutem langsamem Durchmischen nochmals für weitere 10 Minuten zentrifugiert werden.
- Matrixeffekte können eine Bestimmung stark beeinflussen (7). Mit den Rohextrakten von unseren Proben wurden in der Tat Interferenzen beobachtet. Die entsprechenden Chromatogramme waren sehr kompliziert, was eine exakte Integration der einzelnen Peaks erschwerte. Bei der «on-column» Injektion der mit Kieselgel gereinigten Fraktionen konnten wir hingegen keine störenden Einflüsse feststellen, so dass wir auf umständliche Kalibrierungen in Extrakten von nicht behandelten Weinen verzichten konnten.
- Eine MS-Bestätigung ist unbedingt nötig, denn einzelne Interferenzpeaks zeigen Retentionszeiten, die sich nur wenig von denjenigen der untersuchten Substanzen unterscheiden.
- Wir konnten Bestimmungsgrenzen von 2 µg/kg erreichen, welche auch für biologische Weine geeignet sind.

Resultate

Mit der angegebenen Methode wurden 36 Proben Merlot 1999 untersucht. Dabei konnten nur Rückstände von Cyprodinil, Fludioxonil, Pyrimethanil, Metalaxyl, Diethofencarb und Procymidone gefunden werden. Carbendazim wurde nach der immunoenzymatischen Methode (8) parallel zu Diethofencarb angetroffen. Eine statistische Auswertung unserer Befunde ist in der Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4
Pestizidrückstände in Merlot 1999 Weinen (36 Marktproben)

Wirkstoff	Cyprodinil (mg/kg)	Fludioxonil (mg/kg)	Pyrimethanil (mg/kg)	Metalaxyl (mg/kg)	Diethofencarb (mg/kg)	Carbendazim (mg/kg)	Procymidone (mg/kg)
Toleranzwert	0,5*	0,5*	1,0	0,6	0,5	2,0	2,0
Mittelwert	0,059	0,022	0,021	0,044	0,088	0,006	0,022
Max. Wert	0,122	0,066	0,070	0,090	0,168	0,680	0,022
Proben > TW	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Häufigkeit	100%	100%	14%	14%	8%	8%	3%

* TW ab 1. März 2000 (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, Änderung vom 31. Januar 2000).

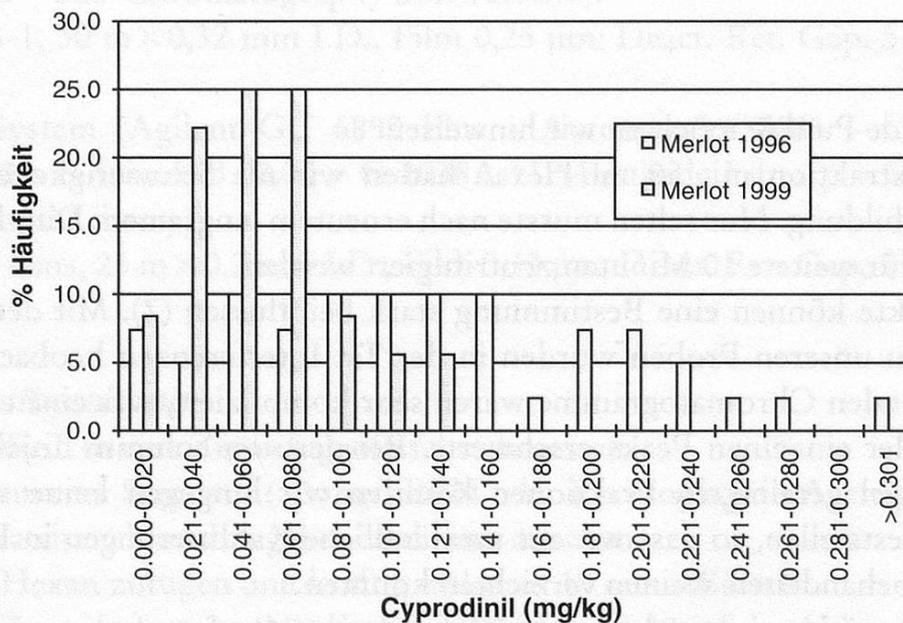


Abbildung 1 **Prozentuale Häufigkeitsverteilung von Cyprodinilrückständen in Tessiner Merlot Weinen**
(Merlot 1996: 40 Marktproben, Merlot 1999: 36 Marktproben)

Wie erwartet wurde wiederum das Fungizid Switch[®], dessen Wirkstoffe in allen Proben nachweisbar waren, am meisten gebraucht. Die gefundenen Cyprodinilrückstände waren jedoch klar unter den TW und deutlich niedriger als diejenigen, die in 40 Proben Merlot 1996 gemessen wurden, insbesondere mit einer Reduktion der Mittelwerte um etwa die Hälfte und der Maximalwerte auf etwa ein Viertel. Dazu wurde eine homogene Verteilung der Messwerte um den Mittelwert erreicht (Abb. 1).

Diskussion

Wie aus den Tabellen 1 bis 4 hervorgeht, können folgende Punkte hervorgehoben werden:

- In einigen Merlots 1995 bis 1997 können Cyprodinilkonzentration von $>0,2$ mg/kg vorkommen: zwei Behandlungen mit Switch[®] können in der Tat eine Überschreitung des ursprünglichen TW von Cyprodinil verursachen und sogar eine einzige Behandlung beim Farbumschlag kann im Wein Rückstände hinterlassen, die ganz nahe an diesem TW sind. Nur bei einer einzigen Applikation kurz vor Traubenschluss können mit einiger Sicherheit Rückstände $<0,2$ mg/kg erwartet werden.
- In den Trauben kumulieren sich die Cyprodinilrückstände nach jeder Behandlung praktisch additiv bis zur Weinlese.
- Bei unseren Verhältnissen ist also Cyprodinil schwer abbaubar und durch die übliche Weinbereitung kaum ausscheidbar, während Fludioxonil nie Probleme gegeben hat.
- Nur dank der Reduktion der Anzahl Behandlungen und der Vorverlegung des Applikationstermins konnte in unseren Weinen eine bedeutende Reduktion der Rückstände und somit eine deutliche Verbesserung der Qualität erzielt werden, ohne den Schutz der Weintrauben gegen Angriffe der Graufäule zu beeinträchtigen.
- Die Erhöhung der TW für Cyprodinil und Fludioxonil im Wein wäre, abgesehen von den Erfordernissen der internationalen Harmonisierung, an sich nicht nötig gewesen.

Dank

Der Autor möchte den Herren *G. Colombi*, Sezione dell'agricoltura, Bellinzona und *M. Jermini*, Stazione federale di ricerche agronomiche, Centro di Cadenazzo für die Organisation und Überwachung der Feldversuche und die Zustellung der entsprechenden Proben sowie Herrn *N. Locher*, Novartis Agro AG für die Mitteilung der Analysenresultate von verschiedenen schweizerischen Weinen herzlich danken.

Zusammenfassung

In den 90er Jahren waren hauptsächlich Rückstände von Dicarboximiden und Benzimidazolen in Tessiner Merlot Weinen nachweisbar. Wegen Resistenzerscheinungen wurden diese Fungizide durch andere Produkte, vor allem Switch[®], ersetzt.

Wir konnten bestätigen, dass unsere Weine, wegen der besonderen Witterungsverhältnisse auf der Alpensüdseite, auch bei korrekten Anbaumethoden, manchmal Rückstände von Cyprodinil über dem Toleranzwert aufwiesen. Aufgrund unserer Messungen wurden dann die Behandlungen auf eine einzige Applikation pro Jahr, spätestens bis Ende Juli, limitiert.

Die Analyse von 36 Proben Merlot 1999 nach einer von uns perfektionierten Methode bestätigte, dass damit eine bedeutende Reduktion der Rückstände erzielt werden konnte, was eine deutliche Verbesserung der Qualität darstellt.

Résumé

Dans les années 90 les Merlots tessinois présentaient surtout des résidus de dicarboximides et de benzimidazoles. A cause de phénomènes de résistance ces fongicides ont été substitués par d'autres produits, en particulier par le Switch[®].

Nous avons pu vérifier qu'à cause des conditions météorologiques particulières du Sud des Alpes, nos vins, même en ayant subi des traitements corrects, pouvaient présenter des résidus de cyprodinil supérieurs à la tolérance. A la suite de nos mesures les traitements autorisés pour le Switch[®] ont été réduits à une seule application par année, avant la fin de juillet.

L'analyse de 36 échantillons de Merlot 1999, effectuée avec une méthode que nous avons perfectionnée, a mis en évidence qu'avec cette disposition on a pu obtenir une forte réduction des résidus, ce qui représente une nette amélioration de la qualité.

Riassunto

Negli anni 90 erano riscontrabili nei Merlot ticinesi soprattutto residui di dicarbossimidi e di benzimidazoli. A causa di fenomeni di resistenza questi fungicidi sono stati sostituiti da altri, in particolare da Switch[®].

Abbiamo potuto verificare che a causa del regime meteorologico particolare del Sud delle Alpi i nostri vini potevano talvolta presentare, pur con trattamenti conformi, residui di cyprodinil superiori al valore di tolleranza. A seguito delle nostre misurazioni i trattamenti autorizzati per lo Switch[®] sono quindi stati ridotti a una sola applicazione annua da effettuare entro la fine di luglio.

L'analisi di 36 campioni di Merlot 1999, eseguita con un metodo da noi perfezionato, ha confermato che con tale provvedimento si è potuta ottenere una notevole riduzione dei residui, ciò che rappresenta un chiaro miglioramento della qualità.

Summary "Pesticide Residues in Ticino Merlot Wines"

In the nineties mainly dicarboximides and benzimidazoles could be found in "Ticino" Merlot wines. In consequence of resistance phenomena these fungicides were substituted by other products, particularly by Switch®.

We could verify that because of the particular meteorological situation of the South of the Alps, our wines could contain residues of cyprodinil over the tolerance value, even if they were produced correctly. Owing to our measurements, the authorized treatments were reduced to only one yearly application, before the end of July.

The analysis of 36 samples of Merlot 1999 by an improved method, confirmed that by these instructions a significant reduction of the residues could be obtained, which represents a great amelioration of the quality.

Key words

Pesticides, Switch®, Wine, Merlot, Analytical method

Literatur

- 1 *Delabays, N., Linder, Ch. et Viret, O.*: Index phytosanitaire pour la viticulture 2001. Revue suisse viticulture arboriculture horticulture **33**, Supplément I–XIV (2001).
- 2 *Ceschi, M., De Rossa, M. e Jäggli, M.*: Caratterizzazione del vino rosso Merlot del Ticino. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **85**, 579–593 (1994).
- 3 *Cabras, P., Angioni, A. and Garau, V.L.*: Gas chromatographic determination of cyprodinil, fludioxonil, pyrimethanil, and tebuconazole in grapes, must, and wine. J. AOAC Int. **80**, 867–870 (1997).
- 4 *Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L. and Pirisi, F.M.*: Gas chromatographic determination of azoxystrobin, fluazinam, kresoxim-methyl, mepanipyrim, and tetraconazole in grapes, must, and wine. J. AOAC Int. **81**, 1185–1189 (1998).
- 5 *Andrey, D. and Amstutz, R.*: Determination of pesticide residues in "organic" wines on the Swiss market. Mitt. Lebensm. Hyg. **91**, 300–305 (2000).
- 6 Schweizerisches Lebensmittelbuch, V. Auflage, Kapitel 46, Pestizidrückstände, 46.3.2.5 – Tabellen 46.2. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1994.
- 7 *Erney, D.R., Gillespie, A.M., Gilvydis, D.M. and Poole, C.F.*: Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection. J. Chromatogr. **638**, 57–63 (1993).
- 8 Strategic Diagnostic Inc. EnviroGard® Carbendazim/MBC Plate Kit. Strategic Diagnostic Inc. Newark 1997.

Michele Ceschi, Laboratorio cantonale, Via G. Buffi 6, CH-6900 Lugano, E-mail: dos-lc@ti.ch