

Folpet und Weinhefen

Folpet enthaltende Pflanzenschutzmittel werden im Weinbau schon lange als pilzhemmende Produkte zur Eindämmung des Falschen Mehltaus verwendet. Wie bei allen Fungiziden stellt sich auch bei Folpet die Frage nach dem Einfluss auf die Hefen und damit auf die alkoholische Gärung.



(FOTO: WERNER SIEGFRIED, ACW)

JÜRIG GAFNER,
FORSCHUNGSANSTALT AGROSCOPE CHANGINS-WÄDENSWIL, ACW
juerg.gafner@acw.admin.ch

Das Kontaktfungizid Folpet wird bereits seit 50 Jahren als Pflanzenschutzmittel gegen Schadpilze in Spezialkulturen und bei Zierpflanzen eingesetzt. Im Weinbau hilft es speziell bei der Bekämpfung des Falschen Mehltaus (*Plasmopara viticola*; «*Peronospora*») und der Schwarzfleckenkrankheit (*Phomopsis viticola*). Es weist aber auch eine Nebenwirkung gegen Rotbrenner (*Pseudopezicula tracheiphila*) und eine Teilwirkung gegen Graufäule (*Botrytis cinerea*) auf. Im Obstbau wird Folpet zur Behandlung von Spätschorf (*Venturia inaequalis*) und Lagerfäule (*Gloeosporium sp.*) eingesetzt. Es kann bei richtiger Anwendung auch den Kelchblütenbefall reduzieren.

Folpet wird als Pflanzenschutzmittel in der Schweiz, in Deutschland und Österreich eingesetzt. In diesen drei Ländern ist Folpet im Pflanzenschutzmittelverzeichnis für das Jahr 2012 zugelassen. Im schweizerischen Pflanzenschutzmittelverzeichnis (Stand 03.04.2012) des Bun-

desamts für Landwirtschaft sind 90 Produkte aufgeführt, die diesen Wirkstoff enthalten.

Folpet ist eine chemische Verbindung aus der Gruppe der Phthalimide, Sulfenamide und organischen Chlorverbindungen; korrekter chemischer Name: N-(trichloromethylthio)-phthalimid. Die Verbindung zerfällt in wässrigen Lösungen zu Phthalimiden, Kohlendioxid (CO₂), Salzsäure (HCl) und elementarem Schwefel. Alle diese Abbauprodukte sind wasserlöslich. Sie werden im tierischen wie auch im menschlichen Körper nicht akkumuliert.

In der weinbaulichen Praxis ist über Folpet und seine Stabilität in wässrigen Lösungen sowie in Hefesuspensionen wenig bekannt. Dieser Literaturrückblick soll Klarheit darüber schaffen, welchen Einfluss das Fungizid auf den Verlauf der alkoholischen Gärung ausübt. Die Resultate stammen zur Hauptsache aus zwei Publikationen aus der Arbeitsgruppe des Autors (s. Literaturhinweise) und der seinerzeitigen Rebsortenprüfungsarbeit von Pierre Basler, PIWI-Spezialist der damaligen Forschungsanstalt Wädenswil (FAW), heute Agroscope Changins-Wädenswil ACW.

Bestimmung von Folpet

Gaschromatografische (GLC) Analysen ermöglichen Folpet und Phthalimide zu messen. Man stellte aber fest, dass in der Hefesuspension das lipophile Folpet mit den ebenfalls lipophilen Hefezellmembranen interagiert und an die Hefen gebunden wird. Eine Substanz wird als lipophil («Fett liebend») bezeichnet, wenn sie sich gut in Fetten und Ölen löst oder ihrerseits Fette und Öle gut lösen kann. Wird eine folpethaltige Hefesuspension zentrifugiert, wird das Fungizid nur im Bodensatz gefunden. Weitere Experimente haben erwartungsgemäss gezeigt, dass die Umwandlungsrate von Folpet in Phthalimide von der Hefezellzahl abhängt. Mit Äthylacetat konnten dann beide Substanzen in die organische Phase überführt und mittels Gaschromatografie bestimmt werden.

Ideale Versuchspartelle «Gubel»

In der Weinproduktion interessiert vor allem, ob nach Einsatz des Pflanzenschutzmittels Folpet mit Qualitätsverminderungen im Wein gerechnet werden muss. Der Rebberg «Gubel» in Kempraten bei Rapperswil (SG), der seinerzeit von der FAW bewirtschaftet wurde, lieferte beste Voraussetzungen als Versuchspartelle. Er liegt in einer kleinen Mulde am Zürichsee und wegen des oft herrschenden feucht warmen Mikroklimas ist der Pilzdruck dort besonders stark. Der Standort bot Pierre Basler die Bedingungen zur Prüfung von PIWI-Sorten auf Pilzresistenz. Er argumentierte, wenn eine Sorte im «Gubel» Resistenz zeige, gelte das weltweit. Als Versuchspflanzen wurden PIWI-Rebsorten verwendet. Die eine Hälfte der Reben wurde nicht gespritzt; die andere dreimal pro Saison mit 3 mg Folpet pro kg Trauben behandelt.

Behandlung und Erntezeitpunkt

Folpet zerfällt schon im Rebberg zu Phthalimid. Dessen Bestimmung im trüben, nicht behandelten Wein (ohne Schönung, Klärung, Filtration usw.) nach der alkoholischen Gärung (Spontangärung) zeigte, dass die gemessenen Konzentrationen den Zeitpunkt der letzten Pflanzenschutzbehandlung widerspiegeln (Tab. 1): Je länger der zeitliche Abstand zur Lese, desto weniger Phthalimide wurden nachgewiesen. Phthalimid bleibt im ungeschönten Wein recht stabil und ist erst im fertigen Wein nicht mehr nachweisbar. Eine Begründung für dieses Phänomen wurde noch nicht gefunden.

Einfluss von Folpet und Phthalimid auf die Gärung

Studien haben gezeigt, dass noch vorhandenes Folpet im Traubensaft durch die Hefeaktivität während der alkoholischen Gärung effizient zu Phthalimid umgewandelt wird. Die Umwandlung beginnt dementsprechend beim Rotwein direkt nach dem Abbeeren und beim Weisswein nach dem Abpressen. Die alkoholische Gärung (Spontangärung) setzte im Traubensaft aus Folpet-behandelten Trauben (Seyval blanc und Baco noir) verzögert ein. Der Seyval blanc der behandelten Variante war fünf Tage später mit der Spontangärung fertig als die unbehandel-

Tab. 1: Phthalimidgehalt von drei unfiltrierten Weinen in Abhängigkeit vom Erntezeitpunkt.

	Erntezeitpunkt (Tage nach letzter Fungizidbehandlung)	Phthalimid (mg/L)
Léon Millot	48	1.34
Seyval blanc	55	0.8
Baco noir	67	0.74

te Probe, der Baco noir vier Tage. Wichtig ist, dass in beiden behandelten Varianten der Zucker zu Ende vergoren wurde. Es gab also keine Gärstockung. Der Gärverlauf in Abbildung 1 zeigt den verzögerten Gärbeginn. Die Hefe braucht eine gewisse Zeit, bis sie Folpet zu Phthalimid umgewandelt hat. Dann verläuft die Gärkurve parallel zur unbehandelten Variante (Abb. 1).

Die Verzögerung der alkoholischen Gärung von mit Folpet behandeltem Traubengut gegenüber unbehandelten Trauben beträgt ein bis fünf Tage (Tab. 2). Allerdings war bei Untersuchungen von acht Weinen aus behandelten Trauben keine Korrelation zwischen den Gärverzögerungen und den Phthalimid-Konzentrationen ersichtlich. Dieses Resultat kann so interpretiert werden, dass bei Spontangärungen ausser der Folpetkonzentration im Traubensaft noch andere Faktoren für den Gärverlauf eine Rolle spielen. Hohe Folpetkonzentrationen im Traubensaft können aber auch zu einer Gärstockung führen. In einem kommerziellen Blauburgunderwein wurde eine Phthalimid-Konzentration von 2.28 mg/L gemessen. Diese Konzentration lässt auf eine Folpet-Ausgangsmenge im Traubensaft von zirka 4.6 mg/L schliessen. Soviel Wirkstoff konnte von der Hefe nicht effizient genug zu Phthalimid umgewandelt werden, was zur Gärstockung führte (Tab. 2).

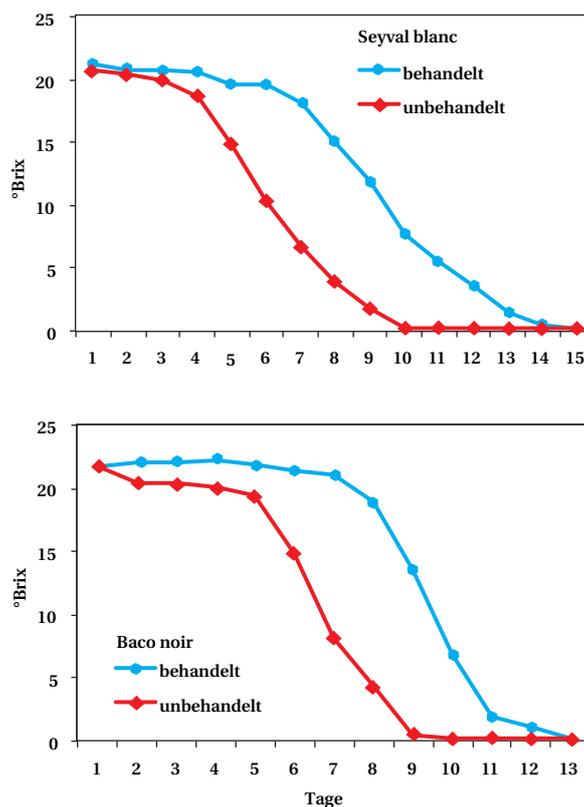


Abb. 1: Gärverlauf der Spontangärung der PIWI-Weissweinsorte Seyval blanc (oben) und der PIWI-Rotweinsorte Baco noir (unten).

Tab. 2: Folpet- und Phthalimidgehalt in unfiltrierten Weinen verschiedener PIWI-Rebsorten. Es wurde jeweils eine Variante mit Folpet behandelt (b), die andere diente als Kontrolle (u). Beim Blauburgunder wurde nur eine behandelte Variante untersucht.

Die Gärverzögerung in der rechten Spalte wurde durch den Vergleich des Gärstarts in der unbehandelten zur behandelten Variante ermittelt. (n.n. = nicht nachweisbar)

Weine aus den PIWI-Rebsorten	Jahrgang	Folpet (mg/L)	Phthalimid (mg/L)	Gärverzögerung (Tage)
De Chaunac (b)	1992	n.n.	0.8	3
De Chaunac (u)	1992	n.n.	n.n.	
Maréchal Foch (b)	1992	n.n.	0.6	5
Maréchal Foch (u)	1992	n.n.	n.n.	
Léon Millot (b)	1992	n.n.	0.68	2
Léon Millot (u)	1992	n.n.	n.n.	
Léon Millot (b)	1993	n.n.	1.34	3
Léon Millot (u)	1993	n.n.	n.n.	
Baco noir (b)	1992	n.n.	0.46	2
Baco noir (u)	1992	n.n.	n.n.	
Baco noir (b)	1993	n.n.	0.74	1
Baco noir (u)	1993	n.n.	n.n.	
Seyval blanc (b)	1992	n.n.	0.47	2
Seyval blanc (u)	1992	n.n.	n.n.	
Seyval blanc (b)	1993	n.n.	0.8	1
Seyval blanc (u)	1993	n.n.	n.n.	
Wein mit Gärstockung				
Blauburgunder (b)	1993	n.n.	2.28	keine Gärung

...und was ist mit Schafen im Rebberg?

Schafe werden oft zum winterlichen Abgrasen des Unterwuchses in dauerbegrüntem Rebanlagen verwendet. In jüngster Zeit werden Schafe sogar zum Entlauben eingesetzt. Ein derartiger Versuch wurde an den Wädenswiler Weintagen 2012 an der ZHAW anlässlich der Fachtagung Rebbau im Vortrag von Basil Rüttimann vorgestellt (s. SZOW 4/2012). Dieses Referat war dann auch der direkte Anlass für diesen Beitrag, weil das Publikum mehr über Folpet erfahren wollte. Sind Schafe gefährdet, wenn sie beim Grasen im Rebberg Folpet enthaltende Fungizide aufnehmen? Die Antwort ist ein klares Nein: Tierversuche zur Toxizität von Folpet haben gezeigt, dass die orale LD₅₀ (die über den Mund aufgenommene Dosis, bei

der 50% der Tiere sterben) bei Ratten 10 000 mg/kg beträgt (aus «Daunderser: Klinische Toxikologie 112. Erg.-Lfg. 12/96»). Dieser Wert wird in keinem Rebberg auch nur annähernd erreicht. Es ist auch nicht bekannt, dass Schafe, die im Rebberg zum Abgrasen des Unterwuchses oder zum Auslauben eingesetzt wurden, krank wurden oder gar eingingen. Das Fleisch dieser Schafe ist in Bezug auf Folpetrückstände für den menschlichen Verzehr ebenfalls unbedenklich. Der Wirkstoff wird ja grösstenteils schon im Rebberg zu Phthalimid abgebaut und zudem im Lammfleisch nicht gespeichert.

Wie geht die Hefe mit Kupfer um?

Hier noch ein Exkurs zum Kupfer, das im biologischen Weinbau als fungizides Pflanzenschutzmittel eingesetzt wird. Wie kommt die Hefe mit dem Kupfer zurecht? Die Weinhefe *Saccharomyces cerevisiae* hat Mechanismen entwickelt, um das Kupfer «loszuwerden». Sie kann es aktiv aus der Zelle entfernen. Ein spezielles «Kupferresistenzgen» kann bei hohem Kupfervorkommen im Most auf zweihundert Kopien vervielfacht werden, damit die Kupferentfernung aus der Zelle effizient genug verläuft. Anhand der Anzahl Resistenzgene in der Hefepopulation im Rebberg kann festgestellt werden, wie stark Kupfer als Spritzmittel zum Einsatz gekommen ist. ■

Dank

Dr. Angelika Viviani-Nauer wurde mit einem Stipendium des Schweizer Nationalfonds für berufliche «Wiedereinsteigerinnen» finanziert (Stiftung Marie Heim-Vögtlin).

Literatur

Viviani-Nauer, A., Hoffmann-Boller, P. und Gafner, J.: *In Vitro* Detection of Folpet and Its Degradation to Phthalimide in Aqueous Solutions and in Yeast Suspensions. *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 48, 63–66, 1997.

Viviani-Nauer, A., Hoffmann-Boller, P. und Gafner, J.: *In Vitro* Detection of Folpet and Its Metabolite Phthalimide in Grape Must and Wine, *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 48, 67–70, 1997.

Le folpet et les levures du vin

En Suisse, en Allemagne et en Autriche, le folpet est employé en arboriculture et viticulture depuis déjà 50 ans. Dans notre pays, 90 produits contenant du folpet sont actuellement admis. Le fongicide est employé en viticulture pour contenir le mildiou. Afin d'étudier l'effet du folpet sur la fermentation, des vignes de différents cépages résistant aux maladies cryptogamiques (PIWI) avaient été traitées au folpet et leur jus avait subi une fermentation spontanée. Le même traitement avait été administré à un contrôle non traité. Un ralentissement de la fermentation fut observé dans tous les cas,

mais qui n'allait jamais jusqu'à l'arrêt total. Des concentrations trop élevées de folpet dans le jus de raisin (> 4 mg/L) provoquèrent cependant un arrêt de la fermentation dans un échantillon de Pinot noir.

Dans les vignobles avec enherbement, on fait souvent paître des moutons pour gérer la couverture végétale et depuis peu, on les utilise même pour l'effeuillage. Les concentrations de folpet pulvérisé sur les vignobles sont cependant beaucoup trop faibles pour avoir un effet toxique pour les animaux ou constituer un risque de santé pour ceux qui viendraient à consommer leur viande.

R É S U M É