



## Impact des itinéraires œnologiques sur les résidus de produits phytosanitaires dans les vins.

Synthèse des résultats de 4 ans d'étude. Partie 2/3

Avec le Partenariat d'IFV 30 et 84, CA66, Inter Rhône, et l'aide financière de FranceAgrimer LR et le Conseil Régional LR.

Magali Grinbaum<sup>1</sup>; Philippe Cottereau<sup>1</sup>; Valérie Didier<sup>2</sup>

1 Institut Français de la Vigne et du Vin (IFV); 2 Chambre d'Agriculture des Pyrénées Orientales (CA66)

### Introduction

La vinification entraîne une diminution de la teneur en résidus de produits phytosanitaires. Ainsi, un certain nombre de matières actives détectées sur raisins ne le sont plus dans les vins. Seules, quelques molécules persistent. Face à l'importance des préoccupations liées aux résidus de produits phytosanitaires, l'IFV en partenariat avec la CA66, a mis en place un programme d'expérimentation de 2010 à 2013, afin d'évaluer l'impact de différentes opérations œnologiques sur les résidus dans les vins.

### Protocole expérimental

#### ***Des traitements phytosanitaires maximisés***

Deux parcelles dans le Gard, une de cépage rouge et une de cépage blanc et une parcelle dans le Roussillon sont traitées avec des produits phytosanitaires contenant des molécules qui sont fréquemment retrouvées dans les vins (tableau 1). Les applications se font à dose d'homologation, indépendamment de la réelle pression parasitaire (notamment anti-botrytis), tout en respectant les délais avant récolte.

#### ***Des Vinifications en rouge, en blanc et en VDN***

Sur la totalité de l'étude, 83 modalités œnologiques sont expérimentées dont 46 en vinification en rouge, 31 en vinification en blanc et 6 en vinification en vin doux naturel (VDN). Les vendanges rouges sont vinifiées classiquement ou par thermovinification. La vendange est chauffée à 65 °C, laissée macérée à chaud pendant 12 heures, puis décuvée, pressurée et enzymée avant refroidissement à 12°C pour débouillage de 24 heures. Pour les vinifications traditionnelles, la vendange est éraflée, foulée et mise en cuves de macération. Le pressurage est réalisé après 7 jours de cuvaison. Les températures de vinifications sont de 18°C en phase liquide et de 25°C en phase solide.

Une étude préliminaire réalisée en 2010 en minicuverie (5L à 30L), a permis de tester un grand nombre d'itinéraires pré et post fermentaires :

- En vin blanc : Macération pelliculaire 4 heures ou pressurage direct, avec ou sans enzyme, avec ou sans bentonite, avec ou sans dérivés de chitine, niveau de débouillage (50 ou 150 NTU), type de levure sur moûts et sur vins, écorces de levure, collage bentonite, dérivés de chitine et charbon actif.

- En vin rouge : Chauffage de vendange ou non, ajout d'azote ou non, enzymage ou non en vinification traditionnelle, niveau de débouillage pour les mouts de thermovinification, type de levure sur moûts et vins, écorce de levure, collage gélatine et dérivés de chitine.

De 2011 à 2013, plusieurs itinéraires en rouge et en blanc, sont suivis en cave expérimentale, sur des volumes plus significatifs de 1 à 3 HL. Les produits œnologiques sont toujours utilisés aux doses recommandées par les fabricants.

- En blanc : macération de bourbes pendant 7 jours à 12°C et débouillages avec enzymes, charbon + gélatine ou dérivés de chitine. Les traitements sont réalisés sur vin en fin de fermentation alcoolique (fin FA) avec charbon, dérivés de chitine et fibres végétales. Certains de ces intrants sont utilisés sur vins soit en collage soit au cours de filtration en complément des kieselguhrs.
- En rouge, des thermovinifications sont comparées avec une vinification traditionnelle. Les traitements œnologiques sont réalisés sur vin après fermentation malolactique (fin FML). La clarification du moût chauffé est réalisée par débouillage enzymatique à froid ou par filtration sur terre. Le charbon et les fibres végétales sont utilisés à ce stade ainsi qu'en filtration fin FML. D'autres modalités sont testées comme une macération traditionnelle de 5 jours après un chauffage de vendange, et pour les cuvées traditionnelles, une macération courte (5 jours) et une longue (10 jours), avec des analyses sur les jus de goutte et de presse.
- Un essai de couplage nanofiltration / filtration charbon est réalisé (pilote Bucher Vaslin de nanofiltration (NF), couplé à un filtre à plaque charbon 20 x 20. Le but de cet essai est de vérifier si les molécules phytosanitaires passent à travers le nanofiltre pour être ensuite éliminées par le charbon. Le perméat ainsi traité est ensuite réintroduit dans le vin initial.

Pour les VDN, deux types de vinification sont comparés, une macération simple ou vinification en blanc (mutage sur moût en phase liquide, après macération de vendange pressurée) et une macération sous alcool après mutage sur marc. Les lots de vendange sont foulés, éraflés, sulfités à 3 g/100 kg et mis en fûts. Pour la vinification en blanc, les lots sont immédiatement pressurés et le moût est mis à débouiller au froid (4°C). Le mutage à l'alcool à 96,6% est réalisé à une densité de 1040.

**Des analyses multi-résidus** sont effectuées par Chromatographe Liquide Ultra Performante Waters Acquity UPLC couplé à un spectromètre de masse en tandem Waters Acquity TQD. 252 échantillons sont ainsi prélevés pour analyse sur la totalité de l'étude (raisins, moûts avant et après clarification pour les vinifications en phase liquide, moûts après pressurage pour les vinifications en phase solide, vins fin FA, fin FML et en bouteille).

## Résultats et discussion

**Des taux de transfert différents selon les molécules et le type de vinification.** Le taux de transfert est calculé en faisant le rapport entre la teneur moyenne en résidus dans les vins et celle dans les raisins. On constate un taux de transfert systématiquement inférieur à 100%, car la teneur en résidus diminue naturellement pendant le processus de vinification. Le taux de transfert varie selon les matières actives et les types de vinification (figure 1). La vinification en phase liquide, en blanc comme en rouge, permet d'obtenir des taux de transfert plus faibles que la vinification en phase solide (à l'exception de fenhexamide et iprovalicarb).

**Des itinéraires inefficaces sur la réduction des résidus.** La première étude de 2010 a permis d'écarter les modalités qui n'ont montré aucun impact sur les teneurs en résidus dans les conditions des essais :

- ajout d'enzymes, de bentonite, de kytosyme, de cellulose sur moûts,
- ajout d'azote sur moûts (thermovinifications)

- niveaux de turbidité (vinifications en phase liquide)
- type de souche de levure utilisée
- ajout d'écorces de levure, en fin FA (en blanc) ou en fin FML (en rouge)
- ajout de bentonite et de PVPP en fin FA (en blanc)
- ajout de gélatine et de mélange de chitine et dérivés (kytozyme) en fin FA (en rouge)

L'essai de nanofiltration montre que les molécules cibles ne passent pas à travers le nanofiltre. Aucun résidu n'a été retrouvé dans le perméat. Il n'y a donc aucun intérêt à utiliser le couplage NF/filtration charbon pour réduire ces molécules dans les vins.

#### ***Incidence de la durée de macération en vinification en phase solide.***

Aucune différence entre les concentrations résiduelles dans les vins de presse et les vins de goutte des deux types de macération (longue et courte) n'a été constatée. En revanche, la macération longue, laisse dans l'ensemble, des concentrations en résidus plus élevées que la macération courte.

***Importance de la clarification des moûts en vinification en phase liquide.*** L'étape du débouillage est essentielle en vinification en phase liquide car elle permet l'élimination d'une grande partie des résidus. En blanc, l'analyse des moûts avant et après clarification a permis de calculer le pourcentage de réduction apporté par cette opération (de 20 à 70% selon les molécules) quelle que soit la technique utilisée, débouillage enzymatique à froid ou filtration sur terre. En thermovinification, l'étape de clarification des moûts diminue également les concentrations en résidus, de façon sensiblement équivalente, qu'elle soit réalisée avec un débouillage enzymatique à froid ou par filtration terre. De manière générale, on observe moins de résidus en thermovinification qu'en vinification traditionnelle (de 20 à 50 % de moins selon les molécules) (figure 2).

#### ***Efficacité du charbon à adsorber les résidus, en applications sur vin, sur moût, en filtration ou en collage...***

En vinification en blanc, le charbon est plus efficace à éliminer les résidus à dose équivalente lorsqu'il est utilisé en collage sur vin après FA que lorsqu'il est ajouté au moût au moment du débouillage. On constate des teneurs en résidus plus importantes dans les vins vinifiés en blanc par macération des bourbes que dans le vin témoin avec débouillage enzymatique classique (figure 3). En thermovinification, l'effet du charbon en filtration du moût est identique à celui en filtration ou en collage du vin fin FML. La thermovinification avec macération pendant la phase fermentaire donne des résultats proches de la thermovinification en phase liquide. Enfin, utilisé en collage sur vin fin FML en vinification traditionnelle en rouge, le charbon associé à la gélatine utilisé à la dose de 40 g/hl permet une réduction de 41 à 91 % des résidus selon les molécules.

#### ***Efficacité des fibres végétales sélectives à réduire les résidus dans les vins***

Le traitement avec des fibres végétales sélectives à 200g/hl en collage sur vin fin FML, présente un intérêt identique à celui du charbon (dose 40g/hl) car il permet la réduction de 48 à 82% des résidus selon les molécules par rapport au vin témoin, en vinification rouge traditionnelle et de 33 à 78% en thermovinification. Utilisées en filtration terre, les fibres permettent une réduction significative des résidus que ce soit en filtration sur moût ou en filtration sur vin (figures 4). Une nouvelle pratique œnologique d'utilisation des fibres végétales sélectives sur vin au cours d'une filtration a été adoptée par l'OIV en juin 2017 (cf. article de Novembre 2017).

#### ***Incidence des traitements sur la qualité organoleptique des vins***

En rouge, les traitements avec les fibres végétales sur moût ou sur vin, modifient peu la couleur et les polyphénols. En revanche, l'impact du charbon utilisé en collage sur le vin fin FML n'est pas négligeable sur l'intensité colorante, de l'ordre de -15% en vinification traditionnelle et de -13 % en thermovinification. L'impact est plus faible sur les polyphénols totaux. En blanc, les lots filtrés sur moût en présence de fibres végétales, montrent une différence significative en

olfaction (caractère plus fruit exotique) et en bouche (plus amer). Toutefois, cela n'entraîne pas de préférence significative au seuil de 5%. Les lots traités avec charbon, sont significativement moins « gras » surtout dans l'itinéraire collage. La dégustation, ne met pas en évidence de préférence significative entre les vins traités et témoins rouges ou blancs.

### **Vinifications en VDN**

On constate des teneurs plus élevées dans les vins macérés à l'alcool (mutage sur marc) que dans les vins vinifiés en macération simple (mutage sur moût, après pressurage). Les taux de transfert raisin-VDN, sont variables selon les molécules et l'itinéraire suivi. Ils sont plus élevés en macération sous alcool (de 10 à 57%) qu'en vinification en blanc (de 7 à 47%).

### **Conclusions**

Les 83 itinéraires œnologiques expérimentés sur la totalité de l'étude montrent tous une réduction importante des teneurs en résidus pendant le processus de vinification quel qu'il soit, d'où la notion de facteur de transfert raisin/vin (fraction de résidu présente sur raisin, qui transfère dans le vin), variable selon les molécules et les types de vinification. Toutefois, les possibilités de réduire la concentration finale en résidus par le seul choix de l'itinéraire technique de vinification sont très réduites. Même si la vinification en phase liquide en blanc comme en rouge, ou en VDN, permet d'obtenir des taux de transfert plus faibles dans les vins que la vinification en phase solide, le seul moyen de réduction au-delà de la limite de quantification, passe par l'utilisation d'adsorbants comme le charbon ou les fibres végétales sélectives soit en collage, soit comme adjuvant de filtration. Précisons que ces traitements œnologiques ne doivent en aucun cas être employés en routine, pour palier à des programmes de traitements phytosanitaires non raisonnés. La meilleure façon de se mettre à l'abri de risques de résidus importants dans les vins, reste encore d'avoir le moins possible de résidus dans la vendange (cf. article de juillet 2017 partie 1/3). Enfin, signalons tout de même, que tous les vins, malgré des traitements maximisés pour les besoins d'expérimentation, sont largement en dessous des LMR (Limites Maximum de Résidus).

### **Références bibliographiques**

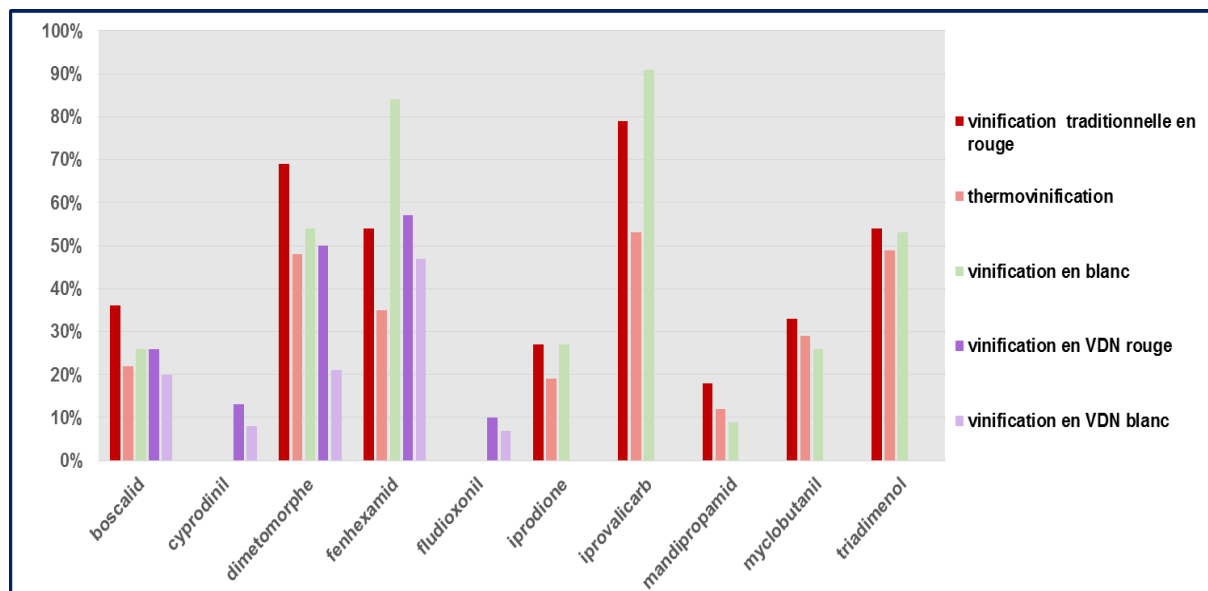
- Cabras P., Angioni A., Garau V- L. et al. (1997) Persistence and metabolism of folpet in grapes and wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, (2), 476-479.
- Cabras P. and Angioni A., 2000 - Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products. *J Agric Food Chem* 48(4): 967-73.
- Oliva J., Barba A., Paya P. and Camara M.A., 2006 - Disappearance of fenhexamid residues during wine-making process. *Commun Agric Appl Biol Sci* 71(2 Pt A): 65-74.
- P. Paya, J. Oliva, A. Barba, M. Anastassiades, D. Mack, I. Sigalova, B. Tasdelen ; « Analysis of pesticides residues using the Quick Easy Cheap Affective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection », *Anal Bioanal Chem*, 2007.
- Grinbaum M., Vuchot P., Cottureau P. (2009) Impact des itinéraires techniques sur la dégradation des molécules phytosanitaires dans les vins. 9<sup>e</sup> Conférence Internationale sur les Maladies des Plantes AFPP.
- Cus F., Basa Cesnik H., SpelaVelikonja B. et al. (2010) Pesticide residues in grapes and during vinification process, *Food Control* 21, 1512-1518

**Tableau 1 : Matières actives appliquées de 2010 à 2013**

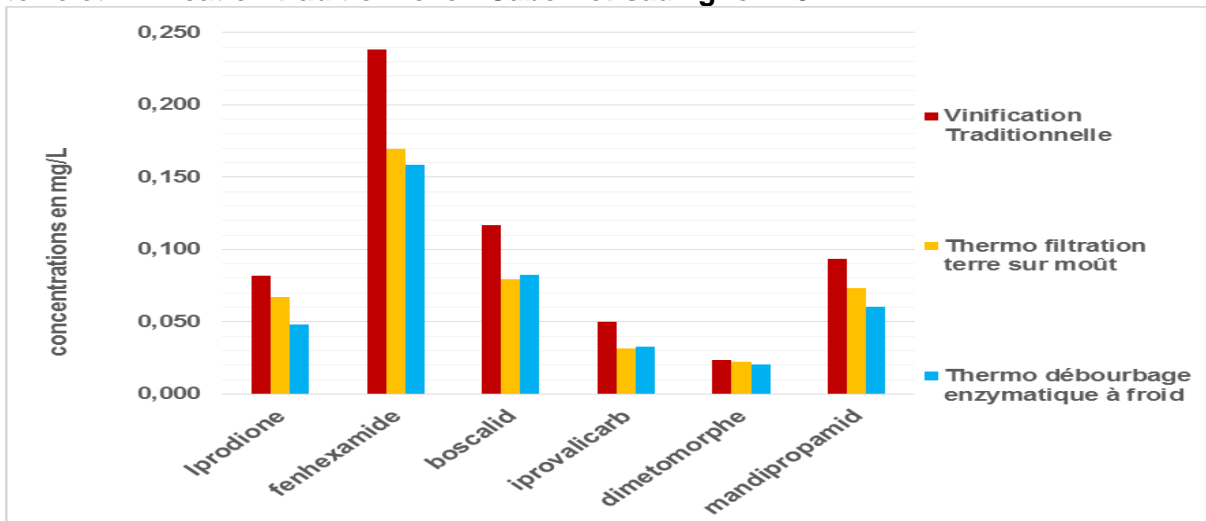
usages	Matières actives	Site Gard	Site Roussillon
mildiou	benalaxyl (BE)		2013
	dimetomorphe (DM)	2010/2011/2012/2013	2013
	iprovalicarb (IC)	2010/2011/2012/2013	
	mandipropamid (MD)	2013	
oïdium	boscalid (BO)		2013
	kresoxym-methyl (KM)	2010	2013
	meptyl-dinocap (m-DN)		2013
	metrafenone (MN)		2012/2013
	myclobutanil (MY)	2011/2012/2013	
	quinoxifen (QN)		2013
	spiroxamine (SP)		2012
	tebuconazole (TE)	2010/2011/2012/2013	2011-2012-2013
	triadimenol (TM)	2011/2012/2013	
	trifloxystrobine (TX)		2011-2012
botrytis	boscalid (BO)	2010/2011/2012/2013	2011
	cyprodinil (CD)		2012-2013
	fenhexamid (FH)	2010/2011/2012/2013	
	fludioxonil (FD)		2012-2013
	iprodione (IP)	2010/2011/2012/2013	
insecticide	chlorpyriphos-ethyl (CE)		2012
	chlorpyriphos-methyl (CP-m)		2012-2013

Molécules qui ont été quantifiées dans les raisins et les vins et pour lesquelles des taux de transfert raisin/vin ont pu être calculés dans le cadre de cette étude.

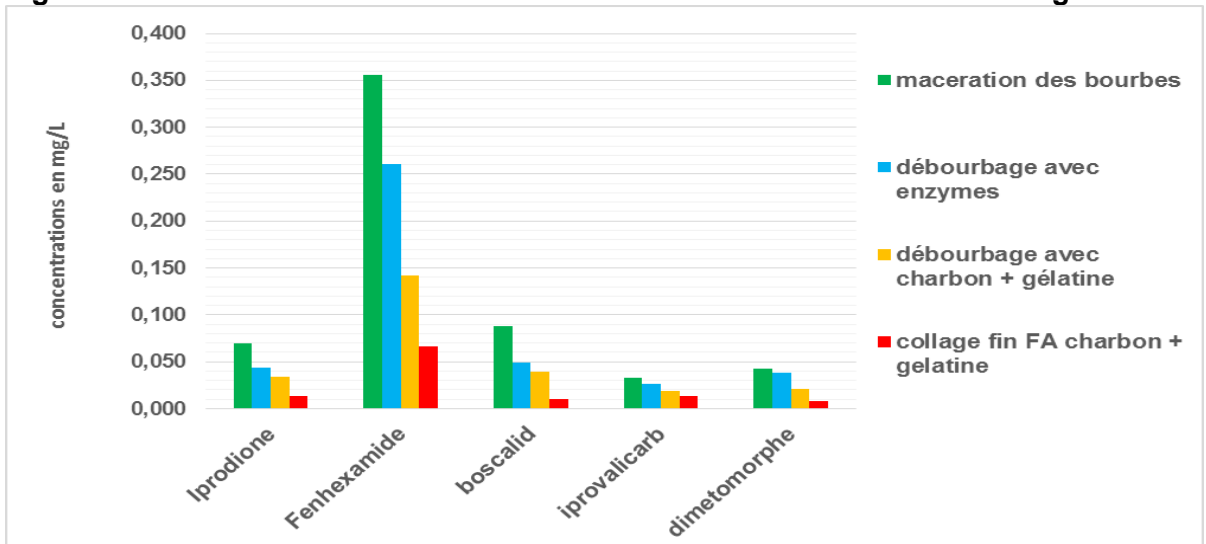
**Figure 1 : taux de transfert raisin/vin moyens obtenus en fonction du type de vinification**



**Figure 2 : Thermovinification avec clarification par débouillage à froid ou par filtration terre et vinification traditionnelle - Cabernet-sauvignon 2012**



**Figure 3 : effet de l'utilisation du charbon sur moût ou sur vin blanc - Sauvignon 2012**



**Figures 4 : effet de l'ajout de fibres végétales sélectives en collage ou en filtration terre sur moût ou sur vin rouge – cabernet-sauvignon 2011 et 2013**

