

Impact des itinéraires viticoles sur la présence de résidus de produits phytosanitaires dans les vins. Partie 1/3.

Synthèse des résultats de 4 ans d'étude.

Magali Grinbaum, Institut Français de la Vigne et du Vin Orange

Avec le Partenariat d'IFV 30, 49 et 84, CA30, CA66, CA84, Inter Rhône, InterLoire, Lycée Rodilhan, PRI de Montreuil Bellay, et l'aide financière de FranceAgrimer PACA et LR, le Conseil Régional LR et la Région Pays de la Loire.

Introduction

L'utilisation de produits phytosanitaires en viticulture favorise la production de raisins sains, indispensables à l'élaboration d'un vin de qualité. Toutefois, elle peut entraîner également la présence de résidus dans les raisins, puis les vins. Or, bien qu'aucun risque toxicologique réel n'ait pu être associé à la présence de résidus de pesticides dans les vins, compte-tenu des faibles concentrations retrouvées, cette problématique constitue une préoccupation majeure pour les consommateurs et l'ensemble de la filière viticole.

L'objectif de ce projet de recherche est d'identifier et valider des itinéraires techniques viticoles qui permettent de réduire significativement le nombre de molécules phytosanitaires quantifiées et les teneurs en résidus dans les vins tout en maintenant des stratégies efficaces et conformes avec les bonnes pratiques au vignoble.

Principe de l'étude

L'hypothèse de départ est de considérer le stade de la floraison comme le stade à partir duquel le traitement peut entraîner « un risque résidu » plus important. Le choix et le positionnement des molécules se fait ensuite sur la base et la connaissance des facteurs de transfert raisin/vin de chaque molécule (leur capacité à transférer dans le vin). Ainsi, les substances actives non quantifiées dans les raisins ou qui ont un facteur de transfert faible à nul, sont préférentiellement appliquées post-floraison et celles qui ont un facteur de transfert moyen à élevé, sont appliquées préfloraison/floraison.

Protocole

Plusieurs itinéraires sont comparés par les différents partenaires, en faisant varier les programmes de traitements phytosanitaires sur une même parcelle, et en positionnant les

molécules par rapport au stade de la floraison. Dans Pyrénées-Orientales et en Val de Loire, l'impact de différents systèmes de production (conventionnel, raisonné, bio, optidose...), sur la présence de résidus dans le produit final est également étudié. Toutes les étapes sont menées en conditions maîtrisées (applications phytosanitaires avec des appareils à dos, mini-vinifications, analyses multi-résidus). Chaque modalité fait ainsi l'objet d'une mini-vinification identique. En parallèle, quelques programmes de traitements sont validés chez des viticulteurs qui sont déjà sensibilisés à la réduction d'intrants phytosanitaires. Les traitements sont réalisés avec le matériel du viticulteur et les vinifications sont réalisées dans ce cas, en grand volume, directement chez les viticulteurs partenaires. Sur la totalité de l'étude, 116 itinéraires viticoles ont été suivis dont 86 en conditions expérimentales et 30 chez des viticulteurs (figure 1).

Analyses multi-résidus de pesticides

Des prélèvements pour analyse multi-résidus sont effectués aux stades suivants :

- raisins et vins après mise en bouteille de toutes les modalités des itinéraires comparés en conditions expérimentales maîtrisées.
- vins après mise en bouteille, des itinéraires suivis chez les viticulteurs partenaires,

247 échantillons sont ainsi prélevés pour analyse, dans les trois régions (figure 2) dont 100 en PACA, 99 en LR et 48 en VDL comprenant 98 raisins et 149 vins (dont 63 rouges, 67 blancs, 1 rosé et 18 VDN).

53 molécules différentes ont été appliquées (correspondant à 52 molécules analysées), sur au moins un des itinéraires étudiés, dont 48 en PACA, 44 en Languedoc-Roussillon et 16 en Val de Loire (hors cuivre et soufre), réparties par type d'usage (figure 3).

Des analyses multi-résidus sont réalisées par l'IFV et Inter-Rhône, sur la totalité des échantillons prélevés. L'extraction est réalisée en utilisant la méthode QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe). 10 ml de vin ou 10 g de raisins sont extraits avec 10 ml d'acétonitrile par partage liquide-liquide après ajout d'un mélange de sels tampons (sulfate de magnésium, chlorure de sodium, citrate trisodique dihydraté et citrate d'hydrogène disodique sesquihydraté). Une deuxième étape de purification est nécessaire: 6 ml de la phase organique sont purifiés sur PSA et sulfate de magnésium. L'extrait final est analysé directement après centrifugation par UPLC/MS/MS (Chromatographe Liquide Ultra Performante Waters Acquity UPLC équipé d'une colonne Acquity UPLC BEH C18, 1.7µm, 2.1*100 mm et couplé à un spectromètre de masse en tandem Waters Acquity TQD). Quelques molécules ont fait l'objet d'analyses spécifiques comme les phosphonates (disodium phosphonate, phosphonate de potassium et fosetyl d'aluminium), tous trois dégradés en acide phosphoreux, les dithiocarbamates et le folpel. Les Limites de Quantification (LQ) définies pour chaque matière active sont généralement comprises entre 0,001 mg/L et 0.005 mg/L de vin (ou mg/kg de raisins) exprimées en substance active.

Résultats et discussion

Aucun dépassement de LMR n'a été constaté pour l'ensemble des molécules appliquées. Les teneurs retrouvées dans les raisins et les vins sont toutes très éloignées des LMR raisin européennes.

Dans les vins, les teneurs retrouvées sont très faibles, le plus souvent inférieures à 0.010 mg/l (figure 4), qui est la limite de quantification d'usage pour les échanges commerciaux des produits conventionnels (*codex alimentarius*) et la limite européenne « par défaut » pour les molécules non autorisées.

La synthèse des résultats des analyses réalisées dans le cadre de cette étude (tableau 1 et figure 4), montre que sur les 53 molécules appliquées et les 52 analysées, 23 n'ont jamais été quantifiées dans les vins, 29 ont été retrouvées dans au moins un itinéraire étudié, parmi lesquelles, 4 ont été retrouvées systématiquement dans tous les itinéraires où elles ont été appliquées (ametoctradine, fenhexamide, iprodione et pyrimethanil).

Molécules non quantifiées dans les vins

Parmi les 23 molécules non retrouvées dans les vins, 10 n'étaient pas non plus présentes au départ dans le raisin correspondant. En revanche, 13 n'ont pas été décelées dans les vins alors qu'elles étaient présentes initialement dans le raisin. Ces molécules semblent donc être éliminées pendant l'étape de la vinification. De plus, elles peuvent être appliquées après floraison sans risque de résidus dans les vins.

Itinéraires comparés en conditions maîtrisées

Sur les vins rouges et blancs issus des itinéraires comparés et vinifiés en conditions expérimentales en PACA, Languedoc-Roussillon et Val de Loire, les résultats montrent que la date du dernier traitement et le choix et le positionnement des molécules ont une incidence non négligeable sur les teneurs en résidus dans le vin (tableau 2).

Ainsi, quelques molécules, ne sont pas détectées dans les vins lorsqu'elles sont appliquées très tôt avant fleur ou juste début fleur, alors qu'appliquées après fleur, elles laissent quelques résidus quantifiables. En revanche, d'autres, bien qu'appliquées très tôt avant fleur, laissent des résidus dans les vins blancs et rouges quelle que soit la date du traitement. Les essais d'adaptation de dose dans le vaucluse et optidose dans le Gard et Val de Loire, n'ont pas mis en évidence d'effet significatif de la réduction des doses sur la réduction des résidus dans les vins.

Itinéraires chez les viticulteurs

Les 30 itinéraires étudiés chez les viticulteurs pendant les quatre années d'étude, ont permis de valider « en grand volume » les programmes raisonnés testés en conditions expérimentales : peu de molécules retrouvées et des teneurs très faibles proches de la limite de quantification. A l'exception de l'acide phosphoreux, du dimetomorphe et du chlorantranilprole, aucun des itinéraires ne laisse des résidus en quantité supérieure à 0.010 mg/L dans les vins. A traitement identique, la vinification en blanc (ou rosé) permet d'éliminer plus de résidus que la vinification en rouge : quantités d'acide phosphoreux plus faibles, moins de molécules quantifiées.

Conclusions

Les itinéraires comparés en conditions expérimentales et construits sur la base de l'hypothèse du positionnement des molécules avant ou après floraison, en fonction de leur facteur de transfert raisin/vin, permettent de limiter la quantification des résidus à quelques molécules et à des teneurs faibles, très proches de la limite de quantification de 0.001 mg/L.

Ils répondent bien, ainsi que les itinéraires suivis chez les viticulteurs, à l'objectif de réduction des résidus dans les vins.

Toutefois, les résultats sont variables selon les molécules et l'absence totale de résidus quantifiables dans les vins, même en appliquant cette méthode n'est pas toujours possible.

Les résultats obtenus au cours de cette étude ne peuvent pas être généralisés ou extrapolés à d'autres situations que celles expérimentées. La démarche de réduction de résidus dans les vins doit être adaptée à l'échelle de l'exploitation après avoir réalisé un diagnostic initial personnalisé (étude des liens entre résidus et calendriers de traitement, vinification, millésime, matériel...).

Les LMR raisin européennes, sont toutes respectées pour l'ensemble des itinéraires.

Références bibliographiques

-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.

-FV 1378, B. Médina, Dosage des résidus de pesticides dans le vin (par GC/MS ou LC/MS-MS) après extraction par la méthode QuEChERS, OENO-SCMA 10-4 [4].

-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.

-Grinbaum M., Vuchot P., Cottreau P. (2009) Impact des itinéraires techniques sur la dégradation des molécules phytosanitaires dans les vins. 9^e 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.

Figure 1 : nombre d'itinéraires suivis par les partenaires dans les trois régions sur les 4 ans d'étude.

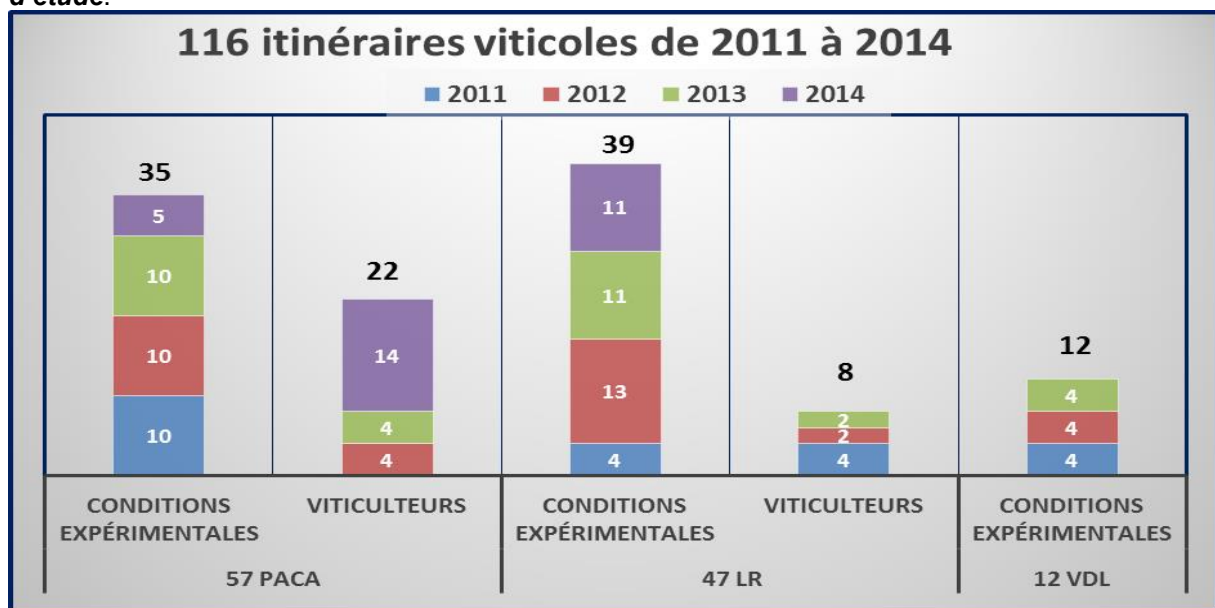


Figure 2 : nombre d'échantillons analysés dans les trois régions sur les 4 ans d'étude.

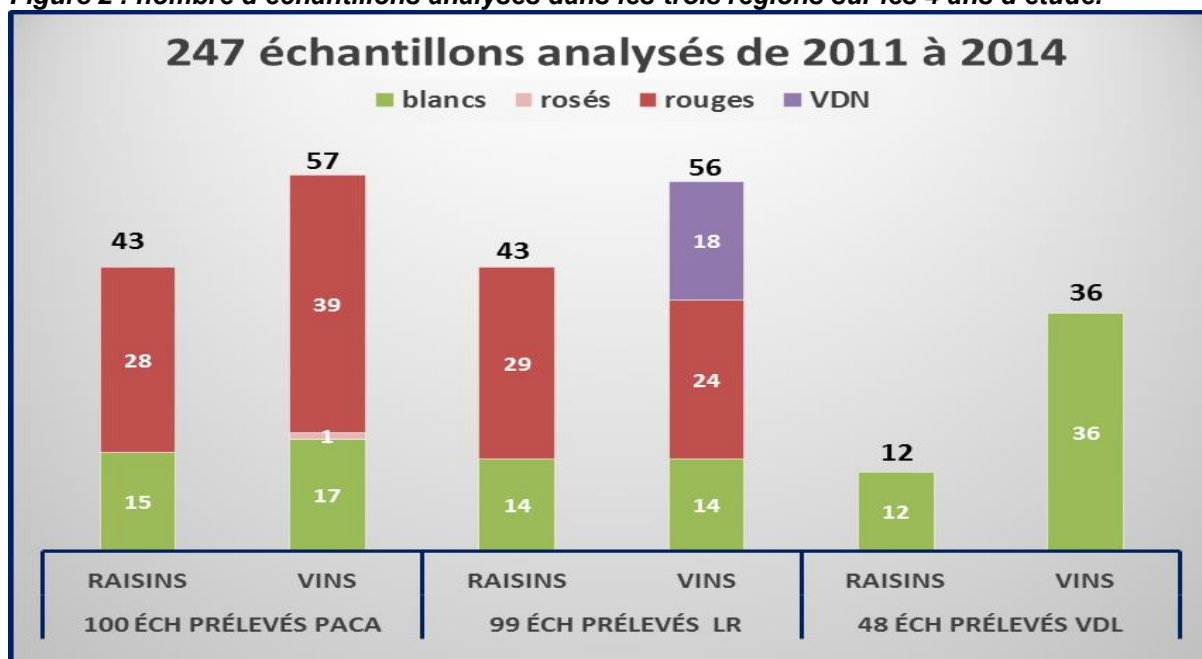


Figure 3 : molécules appliquées sur l'ensemble des itinéraires et répartition par usage.

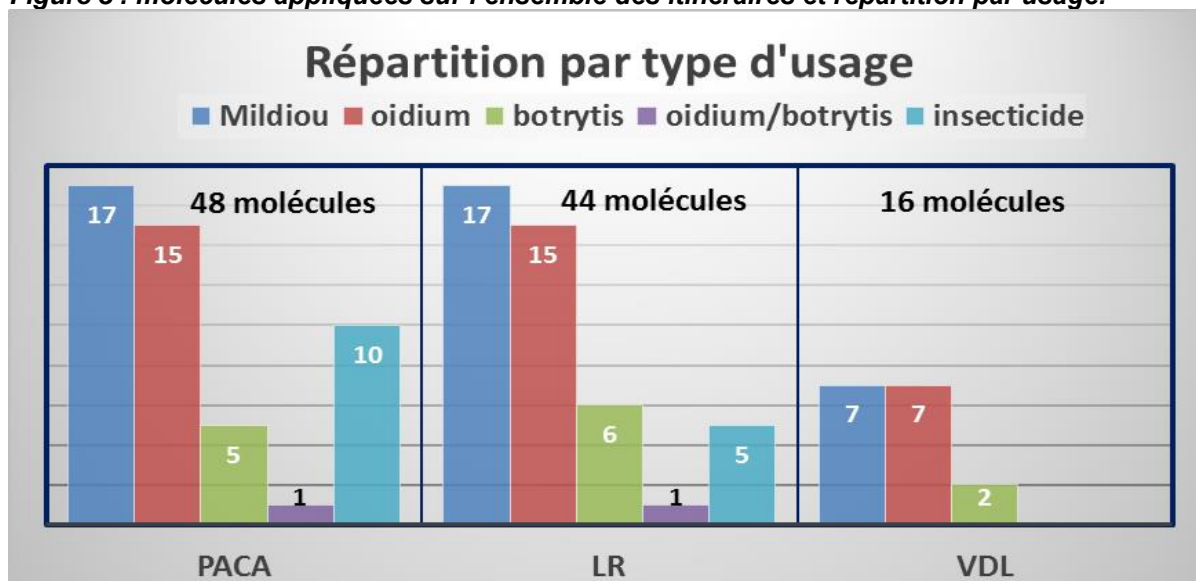


Tableau 1 : résultats des analyses des matières actives appliquées en fonction de leur action

| Molécules ou matières actives | Action des molécules (nombre d'itinéraires dans lesquels elles sont appliquées) | | | |
|---|---|---|---|--|
| | Insecticides | Fongicides | | |
| | | Anti-Oïdium | Anti-mildiou | Anti-botrytis |
| 10 Non quantifiées dans raisin ni vin | beta-cyfluthrine (1) chlorpyrifos-éthyl(1) cyperméthrine (2) lamda-cyhalothrine (3) tau-fluvalinate (1) | penconazole (10) meptyl-dinocap (1) cyproconazole (1) | cymoxanil (37) fosetyl-al (56) | |
| 13 quantifiées uniquement sur raisin* | chlorpyrifos-méthyl (19) emamectine (8) indoxacarb (11) | cyflufenamid (37) fenbuconazole (18) proquinazid (38) quinoxifen (59) tetraconazole (8) triadimenol (10) | dithiocarbamates (60) cyazofamide (32) | mepanipyrim (15) fluazinam (14) |
| 29 quantifiées sur raisins* et vins dans au moins un itinéraire étudié | chlorantraniliprole (9) spinosad (7) thiamethoxam (8) | difenoconazole (26) kresoxym-m (31) metrafenone (71) myclobutanil (46) spiroxamine (57) tebuconazole (48) trifloxystrobine (28) | acide phosphoreux (77) ametoctradine (29) benalaxyl (22) benthiavalicarb (24) diméthomorphe (11) fluopicolide (17) iprovalicarb (14) mandipropamid (33) mefenoxam (22) phtalimide (folpel) (32) valifenalate (19) zoxamide (35) | boscalid (18) cyprodinil (12) fenhexamide (8) fludioxonil (14) fluopyram (4) iprodione (4) pyriméthanil (8) |

* à des teneurs toutes inférieures aux LMR

Tableau 2 : résidus dans les vins en fonction du positionnement des molécules

| Application de molécules qui ont un facteur de transfert moyen à élevé, pré- floraison/floraison | | Résidus dans les vins |
|--|---|-----------------------|
| Anti-mildiou | iprovalicarb, kiralaxyl, mefenoxam | nd |
| | ametoctradine, dimetomorphe, valifenalate, zoxamide | Variable |
| | fosetyl-al (acide phosphoreux) | présence |
| Anti-oidium | kresoxym-methyl, metrafenone, myclobutanil, spiroxamine, tebuconazole | nd |
| | boscalid | Variable |
| Anti-botrytis | Boscalid, fenhexamide, pyrimethanil | présence |

nd : non détecté

Figure 4 : Pourcentages de présence des molécules dans les raisins et les vins de cette étude

