

Traitements œnologiques : quelques solutions pour réduire les résidus dans les vins

Oenological treatments: some solutions to reduce residues in wines

RÉSUMÉ Plusieurs expérimentations menées par l'Institut Français de la Vigne et du Vin, ces dernières années, montrent une influence considérable de certains traitements œnologiques de stabilisation et de clarification sur la réduction des teneurs en résidus de produits phytosanitaires, ajoutés artificiellement dans les vins. L'efficacité de ces traitements, à base de produits exogènes (noir végétal, caséine, gélatine, albumine, colle de poisson, bentonite) est variable selon les produits œnologiques et les molécules testées. Ce travail devrait se poursuivre au niveau national et permettre de proposer des solutions œnologiques curatives pour réduire, voire faire disparaître, les résidus de pesticides présents dans le vin, sans diminuer ses qualités organoleptiques.

MOTS CLÉS

RÉDUCTION RÉSIDU, PRODUITS
PHYTOSANITAIRES, TRAITEMENTS
ŒNOLOGIQUES

ABSTRACT Several experimentation carried out by the French Institute of the Vine and the Wine these last years, show a considerable influence of certain oenological clarification and stabilizing treatments, using exogenic products (vegetable black, casein, gelatine, albumin, fish glue, bentonite) on the reduction of the contents of phytosanitary residues artificially added in wines. The effectiveness is variable according to the oenological products and molecules tested. This work should continue at the national level and allow to find out curative oenological solutions to reduce or even to remove the residues of pesticides present in wine, without decreasing its organoleptic qualities.

KEYWORDS

RESIDUE REDUCTION, PHYTOSANITARY
PRODUCTS, OENOLOGICAL TREATMENTS

Magali GRINBAUM
Institut Français de la Vigne
et du Vin
2260 route du grès
84100 Orange
mgrinbaum@inter-rhone.com
04 90 11 46 25



Magali GRINBAUM

L'utilisation des produits phytosanitaires peut entraîner la présence de résidus dans les raisins et les vins. Toutefois, le plan de surveillance des résidus en viticulture, mené depuis 1990 par la Direction Générale de l'Alimentation, est plutôt rassurant. Il montre, en effet, que les dépassements des Limites Maximales de Résidus (LMR) sur raisins sont l'exception (0,3%) et que dans près de la moitié des cas, aucun résidu n'est détecté. Dans les vins, environ 2/3 des molécules présentes initialement sur raisins ne sont pas détectées. Rappelons que les techniques de détection des analyses de résidus sont de plus en plus basses, de l'ordre de 5 à 10 ppb ou µg/kg (figures 1 et 2).

Les travaux menés depuis de nombreuses années par l'Institut Français de la Vigne et du Vin, sur cette problématique des résidus, confirment ces résultats.

Les résidus dans les vins se comportent différemment selon leurs caractéristiques physico-chimiques et les techniques de vinification. Ainsi, une simple fermentation alcoolique permet bien souvent d'éliminer la plupart des molécules très peu solubles dans l'eau. Le débourageage des moûts blancs accentue encore les précipitations

de résidus. Toutefois, son efficacité est variable suivant la matière active considérée. En règle générale, la vinification en blanc classique est plus favorable aux précipitations de résidus que la vinification en rouge. Cette dernière prévoit, en effet, un contact prolongé entre le jus et les pellicules du raisin, où se stockent les résidus de produits phytosanitaires, alors que le moût blanc est clarifié. Seules quelques molécules présentes initialement dans les raisins persistent dans les vins (blancs et rouges ?), à des teneurs très faibles et très éloignées des LMR sur raisin.

Ainsi, parmi les molécules étudiées, depuis quelques années par les services officiels, 3 catégories de substances actives sont identifiées :

- celles qui ne sont jamais ou rarement décelées dans les raisins (c'est le cas de la plupart des herbicides mais également de quelques molécules fongicides et insecticides),
- celles qui sont retrouvées dans les raisins, mais jamais ou rarement dans les vins (on peut citer la famille des dithiocarbamates, le folpel ou encore les pyrethrinoides de synthèse...),
- celles qui sont détectées systématiquement dans les raisins et les vins (en grande majorité des fongicides et plus particulièrement des anti-botrytis).

Les deux derniers groupes sont les plus problématiques. Ils peuvent poser des problèmes de commercialisation surtout lors de l'exportation, où l'absence totale de résidus dans les vins peut être exigée.

Quelques études antérieures, réalisées en laboratoire par l'IFV, montrent que certains traitements œnologiques de stabilisation et clarification permettent de diminuer la teneur en résidus de quelques molécules ajoutées artificiellement dans les vins.

MISE AU POINT D'UNE TECHNIQUE DE RÉDUCTION DES RÉSIDUS DE PROCYMIDONE DANS LES VINS

(Étienne et Grinbaum, 1990)

L'évaluation de l'efficacité de différents traitements œnologiques sur les teneurs en résidus de procymidone a tout d'abord été testée (tableau 1). Les ajouts en procymidone (aux doses 0,05 et 0,5 mg/l), ont porté sur un vin rosé de macération AOC Côtes du Rhône. Après traite-

La chromatographie, en phase gazeuse (CPG) ou en phase liquide haute performance (HPLC), reste la technique de choix pour l'analyse des résidus, associée à des détecteurs plus ou moins spécifiques et sensibles.

figure 1





ments œnologiques, tous les vins sont filtrés sur membrane pour éliminer les particules et précipités éventuels. Les résultats montrent que des traitements au froid, ou au chaud, des collages au lait, à la caséine ou à la bentonite, des ajouts d'écorce de levure ou de Kieselguhr rose, ne sont pas suffisamment efficaces pour atteindre le seuil de 0,02 mg/l (limite tolérée par les Etats-Unis, et limite de quantification de la méthode d'analyse). Seul le noir végétal se distingue, en étant de loin le plus efficace. A la dose de 50 g/hl, il fait chuter les teneurs en procymidone d'environ 90% dans le vin rosé retenu.

L'efficacité du noir végétal est confirmée sur 3 vins naturellement contaminés en procymidone à la suite de traitements à la vigne avec Sumiscler (tableau 2).

La chute en résidus se situe entre 75 et 86% et dans tous les cas, les teneurs obtenues passent en dessous de la limite de quantification (0,02 mg/l). On constate également un phénomène de chute spontanée de la procymidone dans le temps.

Plusieurs doses de noir végétal ont ensuite été testées (10, 20, 30, 40 et 50 g/hl) sur des vins supplémentés avec plusieurs doses de procymidone (0,05 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30 et 0,50 mg/l). Seul un apport de 20 à 50 g/hl de noir végétal permet, lorsque les teneurs en résidus de procymidone restent en deçà de 0,1 mg/l d'abaisser ces teneurs en dessous de la limite de 0,02 mg/l. Entre 0,1 et 0,2 mg/l, le traitement ne permet pas toujours de descendre en dessous du seuil de quantification, mais il permet toutefois une élimination d'environ 60 à 70% des résidus. Au delà de 0,2 mg/l de procymidone, situation très rarement rencontrée, cette technique est efficace, mais pas suffisante pour passer en dessous de 0,02 mg/l.

L'incidence du noir végétal sur la qualité des vins testés a également été étudiée.

Jusqu'à 50 g/hl, les effets du traitement sur la couleur (rouge ou blanche) et la qualité organoleptique, apparaissent très acceptables. Seuls les arômes souffrent un peu du traitement. A 20 g/hl, les effets néfastes du traitement sont insignifiants, tandis que l'efficacité sur la chute des résidus n'est pas négligeable. Enfin, le fractionnement du traitement en doses réduites (deux fois 20 g/hl par exemple) est intéressant vis-à-vis de la réduction des résidus et de l'absence d'impact sensoriel sur les vins.

Traitements	Modalités d'application
Ecorce de levure A (Fould Springer)	40 et 100 g/hl - 24 à 36 h d'application 2 remises en suspension
Ecorce de levure B (Scott Labs)	40 et 100 g/hl - 24 à 36 h d'application 2 remises en suspension
Bentonite granules (Bentcoll's Littorale)	40 g/hl - 4 jours d'application
Kieselguhr rose	100 g/hl - 24 h d'application 2 remises en suspension
Cellulose (Diafoc - Littorale)	100 g/hl - 24 h d'application 2 remises en suspension
Noir végétal (Négril Extra - Littorale)	50 g/hl - 24 h d'application 2 remises en suspension
Lait entier	0,5 l/hl - 4 jours d'application
Traitement complet	Ecorce A 40 g/hl - soutirage- Kieselguhr 100 g/hl + Cellulose 100 g/hl Soutirage - bentonite 40 g/hl
Froid	8 jours à moins 2 °C
Chaud	10 minutes à 65°C 1 minute à 85 °C
PVPP (Divergan - BASF)	40 g/hl - 24 h d'application

tableau 1

Traitements œnologiques appliqués sur la procymidone

vins	Teneurs en procymidone (en mg/l)			après traitement au noir végétal à 50 g/hl	Chute en %	
	avant traitement				naturelle Après traitement	
	T	T +42 j	T +60 j			
Nuit Saint Georges 1988	0,115	0,105		0,015	8,7%	85,7%
Beaujolais 1989	0,150		0,117	0,016	22,0%	86,3%
Riesling 1988	0,041		0,032	0,009	22,0%	71,9%

tableau 2

Efficacité du noir végétal sur des vins issus de raisins traités à la procymidone

INFLUENCE DES TRAITEMENTS ŒNOLOGIQUES SUR LES RÉSIDUS DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES

L'IFV a testé l'efficacité de deux traitements œnologiques (noir végétal et caséine) sur les résidus de cinq matières actives ayant été mises en évidence dans les vins lors d'études antérieures (*Etienne et Grinbaum, 1992*).

Chaque matière active est ajoutée dans un vin rouge à deux doses (tableau 3).

Chaque traitement élémentaire est réalisé sur cinq litres de vin, en double. Les traitements sont faits en une fois et sont les suivants :

→ **Noir végétal** : Négril Extra - Littorale - 15 g/hl - 24 h d'application puis soutirage.

Traitements œnologiques : quelques solutions pour réduire les résidus dans les vins

94

Matières actives	Doses d'ajout en mg/l		Matières actives	Noir végétal	caséine
mancozèbe	0,6	1,0	mancozèbe	100 %	100 %
iprodione	0,1	1,0	iprodione	25 %	5 %
vinchlozoline	0,1	1,0	vinchlozoline	75 %	3 à 15 %
méthomyl	0,1	1,0	méthomyl	90 %	5 %
carbendazime	0,5	1,0	carbendazime	100 %	3 %

tableau 3

Matières actives étudiées avec le noir végétal et la caséine

tableau 4

Pourcentage d'efficacité du noir végétal et de la caséine sur 5 molécules phytosanitaires

→ Caséine : 30 g/hl – 5 jours d'application puis soutirage.

Les deux techniques présentent des efficacités différentes (tableau 4) :

- Le noir végétal est efficace à 15 g/hl sur mancozèbe, carbendazime, méthomyl et vinchlozoline quelle que soit la dose ajoutée au départ. Il a une efficacité moindre sur l'iprodione.

- La caséine fait chuter les résidus de mancozèbe en dessous de la limite de quantification. Elle n'a, en revanche, aucun effet significatif sur les autres molécules, pour lesquelles la chute observée est inférieure à 20 %.

Le noir végétal s'étant avéré, à nouveau, le plus efficace des deux traitements sur la plupart des matières actives testées, la suite de l'étude a porté uniquement sur ce dernier (Etienne et Grinbaum, 1993).

Des applications pendant 24 h de doses croissantes de noir végétal (5, 10, 15 et 30 g/hl) ont ainsi été comparées sur les résidus des trois matières actives suivantes : iprodione, mancozèbe et

méthomyl. Chacune d'elle est ajoutée dans le vin à deux doses.

Les résultats sont variables en fonction de la matière active et de la dose de noir végétal appliquée (tableau 5) :

→ Mancozèbe : le noir végétal confirme son efficacité, quelle que soit la dose appliquée. Dès 5 g/hl, l'élimination est totale lorsque le vin de départ ne contient qu'1 mg/l de mancozèbe. Avec 1,75 mg/l de ce dithiocarbamate au départ, le traitement à 10 g/hl permet de descendre en dessous du seuil de quantification.

→ Méthomyl : l'efficacité du noir végétal croît lorsque les doses apportées de noir végétal augmentent. Toutefois, contrairement à l'année précédente, les traitements ne parviennent jamais à faire passer la concentration en méthomyl sous la limite de quantification. Pour une dose de matière active faible (0,10 mg/l) dans le vin, un apport de 15 g/hl de noir végétal permet de s'en approcher. Par contre, lorsque la dose de matière active est plus élevée (1,00 mg/l), on est encore bien au-dessus de la limite de quantification, quelle que soit la dose de noir végétal apportée.

→ Iprodione : le noir végétal montre toujours un effet moindre. Il commence à faire effet (40 % de matière active éliminée) à partir de 15 g/hl pour une faible dose de matière active ajoutée (0,10 mg/l) et 10 g/hl pour environ 1,00 mg/l de matière active ajoutée. Quelle que soit la dose de matière active présente initialement, la limite de quantification n'est pas atteinte, même avec un apport de noir végétal de 30 g/hl (élimination de 50 à 60 %).

Le noir végétal a donc une efficacité sur les résidus des 3 matières actives testées. Son utilisation permet une réduction totale des résidus de mancozèbe, dès 5 g/hl, et une diminution significative des résidus d'iprodione et de méthomyl dès 15 g/hl.

Un deuxième essai permet de confirmer l'influence non négligeable du collage sur quelques molécules phytosanitaires (Cottureau et Grinbaum, 1999). 10 molécules sont ajoutées à deux concentrations différentes, dans deux types de vin issus de vinification classique. Quatre types de colle sont testées, chacune à deux doses différentes : sur vin rouge, gélatine et albumine et sur vin blanc, colle de poisson et bentonite (tableau 6).

Le but d'une analyse de résidu est avant tout de séparer les molécules à doser de l'ensemble des composants de la matrice, puis de les quantifier de manière sensible et fiable. Cette analyse peut être, mono-résidu (recherche d'une seule molécule) ou multi-résidus (détection de plusieurs molécules de nature différente avec une seule méthode).

figure 2





La pratique du collage permet de diminuer la teneur en résidus de trois molécules : le méthomyl, le chlorpyriphos et la vinchlozoline.

- Le méthomyl est systématiquement éliminé dans le vin rouge, quels que soient la dose à laquelle il a été ajouté, le type et la dose de colle. Gélatine et albumine ont donc le même effet sur cette matière active. Sur vin blanc, l'élimination n'est que partielle. On constate une réduction d'environ 50 % de la teneur initiale, pour les vins contenant au départ 0,05 mg/l de cette molécule. Pour les vins en contenant 10 fois plus, la bentonite paraît plus efficace que la colle de poisson, quelle que soit la dose de colle. La colle protéique de poisson est utilisée à une dose nettement inférieure aux doses de gélatine utilisées sur vin rouge, ce qui peut expliquer pour une part, la différence observée entre les vins rouge et blanc.

- Le chlorpyriphos-éthyl est fortement éliminé quels que soient la dose de colle, la concentration initiale en résidus et le type de vin.

Matières actives	Teneurs dans les vins avant traitement en mg/l	Chute en pourcentage des teneurs dans les vins après traitement au noir végétal			
		5 g/hl	10 g/hl	15 g/hl	30 g/hl
mancozèbe	1,0	100 %	100 %	100 %	100 %
	1,75	70 %	100 %	100 %	100 %
méthomyl	0,1	60 %	60 %	75 %	70 %
	1,0	40 %	60 %	30 %	80 %
iprodione	0,1	4 %	20 %	40 %	50 %
	1,0	25 %	40 %	50 %	60 %

tableau 5

Pourcentage d'efficacité du noir végétal sur 3 molécules phytosanitaires

- La vinchlozoline semble légèrement sensible aux quatre colles testées, mais uniquement sur les concentrations fortes. Pour les faibles concentrations, la réduction n'est pas significative.

En conclusion, pour le méthomyl et le chlorpyriphos, l'effet collage est constaté quels que soient les types et doses de colle, les types de vin et les concentrations initiales. Par contre, la vinchlozoline n'est éliminée que partiellement et seulement à forte dose, quels que soient le type

Matières actives et colles étudiées - pourcentage d'efficacité sur les molécules phytosanitaires

tableau 6		Teneurs dans les vins avant traitement en mg/l	Colles testées (g/hl)							
Famille chimique	Matières actives		gélatine		albumine		Colle de poisson		bentonite	
			5	15	5	15	1	2,5	40	80
			vin rouge				vin blanc			
Organochlorés	vinchlozoline	0,050	19 %	11 %	17 %	14 %	16 %	13 %	8 %	5 %
		0,500	31 %	33 %	32 %	30 %	38 %	39 %	25 %	34 %
	procymidone	0,050	ns*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
		0,500	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
iprodione	0,050	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	
	0,500	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	
Organo-phosphorés	Parathion- méthyl	0,020	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
		0,200	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
	fénitrothion	0,020	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
		0,200	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
	chlorpyriphos	0,020	84 %	84 %	82 %	82 %	86 %	74 %	85 %	88 %
		0,200	69 %	75 %	75 %	78 %	100 %	100 %	89 %	87 %
	méthidathion	0,020	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
		0,200	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
	pyridafenthion	0,020	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
		0,200	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
quinalphos	0,020	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	
	0,200	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	
Carbamates	méthomyl	0,050	100 %	100 %	100 %	100 %	59 %	63 %	51 %	53 %
		0,500	100 %	100 %	100 %	100 %	20 %	19 %	34 %	35 %

*ns: non significatif



CONCLUSION

L'ensemble de ces expérimentations montre qu'il existe des interactions entre certains produits phytosanitaires et les colles utilisées dans le vin.

La poursuite de ce travail, au niveau national, sur des vins enrichis et naturellement contaminés, devrait permettre une meilleure connaissance de l'action des colles sur les résidus de molécules qui sont susceptibles de se retrouver dans

et la dose de colle. Ceci ne peut donc pas avoir de conséquence au niveau pratique.

Les traitements n'ont aucun effet significatif sur les autres molécules testées.

Les trois molécules ayant le plus de réactivité avec les colles sont très différentes vis-à-vis de leur formule chimique et ne présentent pas toutes des similitudes avec les phénols ou les polyphénols. Le méthomyl ne contient pas de cycle. Le chlorpyrifos possède un cycle avec 5 carbones et un azote. La vinchlozoline possède un noyau benzénique. Cela n'explique pas les différences de résultats observés entre les molécules étudiées.

les vins. L'objectif à long terme est de promouvoir des techniques œnologiques qui réduisent globalement les risques de résidus dans les vins. Ces traitements œnologiques doivent toutefois rester des solutions d'urgence, en réponse à un problème ponctuel ou à des exigences commerciales particulières. Ils ne doivent en aucun cas être employés en routine, pour pallier des programmes de traitements phytosanitaires non raisonnés. La meilleure façon de se mettre à l'abri de problèmes commerciaux reste encore d'avoir le moins possible de résidus dans la vendange.

BIBLIOGRAPHIE

- Etienne F. & Grinbaum M., 1991. Mise au point d'une technique de réduction des résidus de procymidone dans les vins. Compte-rendu des travaux 1991. Institut Français de la vigne et du vin.
- Etienne F. & Grinbaum M., 1993. Influence des traitements œnologiques sur les résidus de produits phytosanitaires. Compte-rendu des travaux 1993. Institut Français de la vigne et du vin.
- Etienne F. & Grinbaum M., 1994. Réduction des résidus de produits agropharmaceutiques par les techniques œnologiques. Compte-rendu des travaux 1994. Institut Français de la vigne et du vin.
- Cottureau P. & Grinbaum M., 2000. Etude du collage sur l'élimination des produits phytosanitaires. Compte-rendu des travaux 2000. Institut Français de la vigne et du vin.