

VIGNERONS BIO NOUVELLE AQUITAINE

Note aux lecteurs,

Ceci est une version incomplète de la plaquette « Gestion de la contamination croisée par les pesticides dans les vins Bio ».

Pour accéder aux résultats complets, merci de vous rapprocher de Vignerons Bio Nouvelle-Aquitaine, conseil@vigneronsbionouvelleaquitaine.fr

Bonne lecture !



Gestion de la contamination croisée par les pesticides dans les vins Bio

> Édition 2021





édito

Pierrick LAVAU

Vigneron Bio à Saint Etienne de Lisse

Président de la Commission Technique de Vignerons Bio
Nouvelle-Aquitaine

Mes chers collègues,

L En tant que vigneron Bio, nous avons à coeur de travailler le plus respectueusement possible, que ce soit pour l'environnement, mais également pour nos salariés, nos familles, nos riverains et nos consommateurs ! Néanmoins, la viticulture ne vit pas « sous cloche » et des résidus de pesticides que nous n'avons pas appliqués peuvent malheureusement se retrouver dans nos vins. Rien ne sert de le nier, essayons plutôt de comprendre l'origine de ces phénomènes, trouver des solutions, établir des seuils d'acceptation, progresser dans les méthodes d'analyse et ainsi pouvoir continuer à produire nos vins Bio sereinement.

Cette plaquette présente les résultats du programme Qualvinbio mené par Vignerons Bio Nouvelle-Aquitaine et l'IFV ainsi qu'un état des connaissances sur le sujet issu des programmes de recherches passés et en cours.

Bonne lecture ! »

Sommaire

1. CONTEXTE	9
2. ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LES DEUX MOLÉCULES LES PLUS RETROUVÉES	10
L'acide phosphonique	10
Le phtalimide	11
3. QUE DISENT LES DERNIERS PROJETS DE RECHERCHE ?	12
SECURBIO	12
ITIVITIBIO	12
RESIDVINBIO	13
Et dans les vins conventionnels ?	13
4. L'ANALYSE DES RÉSIDUS PHYTOSANITAIRES : LES GRANDS REPÈRES	14
Pourquoi réaliser une analyse de résidus ?	14
La notion de métabolites	14
Comment sont analysés les résidus de pesticides ?	14
Quelles molécules analyser ?	15
Performance des méthodes d'analyses	16
Et en pratique ?	16
Minimis pour l'analyse de résidus dans les vins	17
5. LES RÉSULTATS DU PROJET QUALVINBIO	19
Étude en laboratoire de l'aptitude des matériaux à adsorber et relarguer des pesticides	19
Étude de la contamination croisée des vins biologiques par les pesticides en conditions pilotes maîtrisées	23
Étude de la contamination croisée des vins biologiques par les pesticides en « conditions réelles » : en propriétés	28
CONCLUSION	36

Les partenaires



VIGNERONS BIO
NOUVELLE-AQUITAINE



INSTITUT FRANÇAIS
DE LA VIGNE ET DU VIN



Vinopôle
BORDEAUX-AQUITAINE

Vignerons Bio Nouvelle-Aquitaine est un syndicat professionnel créé en 1995 par des vignerons Bio, pour des vignerons Bio. En 2021, **Vignerons Bio Nouvelle-Aquitaine représentait les intérêts de plus de 300 structures viticoles bio** (vignerons indépendants et coopérateurs).

La volonté du Syndicat est de **développer une viticulture biologique certifiée, plurielle et viable économiquement**.

Pour ce faire, les missions de Vignerons Bio Nouvelle-Aquitaine s'articulent autour de 4 grands pôles :

- la **défense syndicale**, pour porter la voix des vignerons Bio auprès des instances locales, nationales et européennes.
- l'**expertise œnologique et économique**, pour apporter conseils, outils et accompagnement sur des problématiques rencontrées par les producteurs.
- la **promotion des vins Bio** auprès des professionnels et particuliers.
- la **recherche et l'expérimentation** pour permettre aux vignerons Bio d'être au cœur des innovations viticoles et œnologiques de demain.

L'Institut Français de la Vigne et du Vin (IFV) est **l'institut technique de la filière vitivinicole**. Cet organisme qualifié dispose d'un savoir-faire et de compétences techniques et scientifiques sur l'ensemble du procédé, de la vigne au vin.

Ses équipes pluridisciplinaires conduisent des expérimentations de **recherche appliquée**, maillon essentiel pour **assurer le transfert entre la recherche académique et le développement sur le terrain**.

Le pôle IFV de Nouvelle Aquitaine, dans le cadre du Vinopôle Bordeaux Aquitaine, est en particulier référent sur :

- la réduction des intrants phytosanitaires, le développement du biocontrôle et les bonnes pratiques de pulvérisation
- la microbiologie appliquée à l'œnologie
- la maîtrise des résidus dans les vins
- la maîtrise et la diminution des intrants œnologiques
- l'étude des procédés et matériels innovants

En tant qu'Institut technique national de la filière viti-vinicole, l'IFV assure une dissémination des références au-delà de la Nouvelle-Aquitaine.



Tous les vignerons certifiés Bio
ou en conversion de Nouvelle-Aquitaine
peuvent adhérer, contactez-nous !



« Comment fonctionne le pôle recherche et expérimentations de Vignerons Bio Nouvelle-Aquitaine ? »

Depuis 2011, le syndicat participe à des programmes de recherche sur le vin Bio en proposant aux vignerons adhérents d'être acteurs d'expérimentation.

Avec nos partenaires, cela permet de répondre à la problématique selon 3 échelles :

- Recherche fondamentale par l'ISVV
- Recherche appliquée en parcelles et chais expérimentaux par l'IFV, Vinopôle Bordeaux Aquitaine.
- Recherche appliquée en conditions terrain par Vignerons Bio Nouvelle-Aquitaine

Les sujets des projets de recherche sont décidés dans le cadre de la Commission technique.

« Qu'est-ce que cela peut apporter à mon exploitation d'intégrer le pool ? »

Travailler sur des problématiques techniques que vous rencontrez et ce, gratuitement !

Exemple : Volonté de réaliser des fermentations malolactiques indigènes spontanées, mais échec de lancement sur certains lots

=> Mise en place d'un protocole solutionnant le blocage et identification des souches de bactéries récalcitrantes à la malo ;

Placer votre exploitation dans une dynamique de constante amélioration de qualité des vins Bio

Exemple : intéressé par les vins sans sulfites, hésitation à se lancer seul

=> Possibilité de tester différents protocoles de vinification et que le vin soit dégusté par des professionnels, ce qui permet d'orienter les choix d'itinéraire produit

Être au courant des dernières innovations et résultats de recherche

Exemple : Souhait de diminuer l'emploi de sulfites, intéressé par l'utilisation de levures non-Saccharomyces en bioprotection pré fermentaire.

=> Possibilité de suivre différentes modalités en exploitation et en micro-vinification à l'IFV, participer aux dégustations et permettre de choisir si cela est adapté à ses besoins.

REJOIGNEZ NOTRE POOL DE VIGNERONS EXPÉRIMENTATEURS !

« Qu'est-ce qu'on attend de moi ? Cela va me prendre du temps ? »

Toute expérimentation, la plus simple soit-elle, demande surtout de la rigueur, du début à la fin du test (ne pas s'arrêter en route, ou changer le protocole) : sinon, pas de résultats exploitables !

Vignerons Bio Nouvelle-Aquitaine sera à vos côtés avant, pendant et après l'expérimentation. La totalité du processus sera décrit et discuté au préalable : nous limitons au maximum les imprévus (bien qu'en recherche, le 0 imprévu n'existe pas !). C'est donc bien vous, qui serez amenés à réaliser les essais dans votre chai, en suivant ce protocole défini ensemble. La totalité du matériel vous sera fourni en amont des vendanges, vous permettant d'être prêt.

Pour gagner du temps, communiquer est la clé ! Nos experts seront sur le terrain durant toute la période des tests, à votre disposition pour répondre à vos questions, **prélever les échantillons et les résultats d'analyse.** Ils s'adapteront à vos contraintes mais **pensez à rester joignable !**

SI CELA VOUS INTÉRESSE, CONTACTEZ-NOUS !

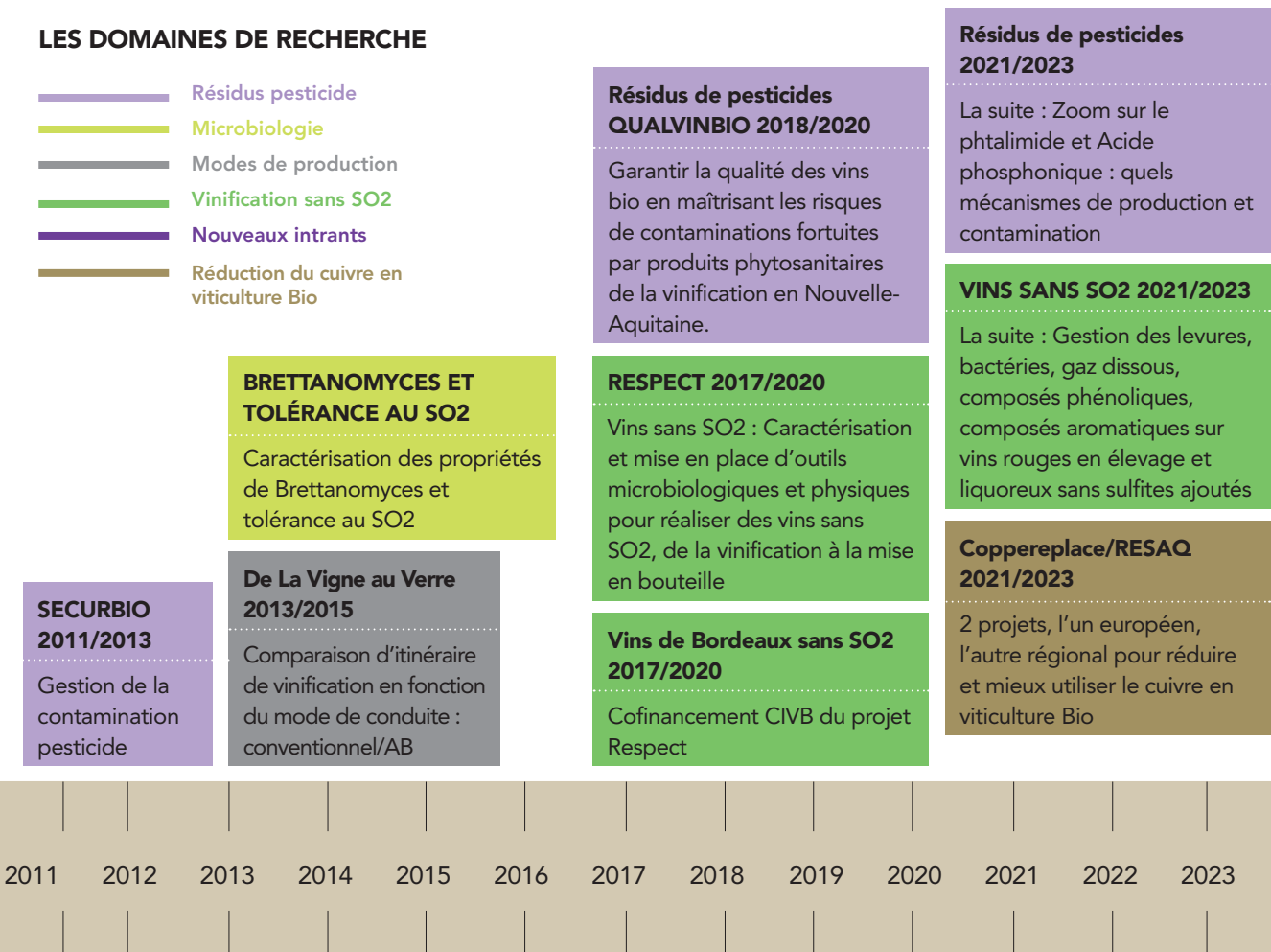
Stéphane BECQUET
conseil@vigneronsbionouvelleaquitaine.fr
06 32 68 88 80

Anne HUBERT
economie@vigneronsbionouvelleaquitaine.fr
07 88 09 00 53

LES PROJETS DE RECHERCHE AUXQUELS PARTICIPENT VIGNERONS BIO NOUVELLE-AQUITAINE ET L'IFV

LES DOMAINES DE RECHERCHE

- Résidu pesticide
- Microbiologie
- Modes de production
- Vinification sans SO2
- Nouveaux intrants
- Réduction du cuivre en viticulture Bio



CASDAR Levain Bio 2012/2015
Levures et bactéries indigènes : analyse de la diversité, test de fermentations et sélection

WILDWINE 2012/2015
Caractérisation et sélection de levures et bactéries pour réalisation de levain mixte avec notamment des levures non Saccharomyces

Bioprotection 2016/2017
Evaluation d'outils microbiologiques pour vinifications réaliser des sans SO2

Pied de cuve indigène pour FML 2018/2020
Détermination de protocoles efficaces de pied de cuve pour FML indigène

Collage sans allergène et clarification en vinification Bio 2018/2020
Évaluation des nouveaux produits de collage et clarification dans le contexte de production de Nouvelle-Aquitaine

PDC indigène pour FML 2021
Essais à grande échelle du protocole PDC lies dans plusieurs régions viticoles

Chitosane 2021/2023
La suite : Comprendre les mécanismes et efficacité du chitosane sur la gestion des Brettanomyces et bactéries lactiques dans une vinification sans SO2



I. CONTEXTE

En tant que deuxième producteur mondial de vin (46,6 millions d'hL en 2020)¹, la France fait aussi partie des premiers utilisateurs européens de produits phytopharmaceutiques de synthèse, avec en 2020, 44 036 tonnes achetées².

Toutefois, l'amélioration des performances vini-viticoles s'inscrit dans une volonté politique de réduction des intrants phytosanitaires (Grenelle de l'environnement, plan Ecophyto). **La viticulture Biologique, en croissance depuis plusieurs années, représente en 2020, 17% du vignoble français³, est considérée comme une voie possible.**

Les vins biologiques, bien qu'issus d'un mode de production interdisant les produits chimiques de synthèse, ne sont pas toujours exempts de résidus. Ces traces peuvent être issues de contaminations croisées :

- lors de la production au champ
- ou en cave, lors de l'élaboration ou de l'élevage du vin.

Les études et les suivis réalisés par Vignerons Bio Nouvelle-Aquitaine montrent que **la contamination au vignoble bio est la principale source de résidus dans les vins** : soit liée à une contamination par le voisinage, soit par l'utilisation de certains engrais foliaires autorisés en AB. Les contaminations croisées dans les ateliers mixtes avec vin Bio et non Bio arrivent en deuxième position.

La présence de résidus de pesticides dans les vins Bio pose un réel problème de crédibilité vis à vis du label. La perte de confiance des consommateurs dans les garanties véhiculées par l'Agriculture Biologique entraînerait un préjudice considérable en termes d'image et d'économie pour la filière.

Un vigneron Bio qui serait dans l'obligation de déclasser son vin en raison d'une présence de résidus risque de perdre la confiance de ses acheteurs et donc ses marchés établis. Le prix de vente sera également dévalué, au prix du conventionnel. La maîtrise de la problématique des résidus est donc indispensable au niveau technique, réglementaire et économique pour la filière Bio.



RÈGLE APPLIQUÉE PAR LES ORGANISMES CERTIFICATEURS⁴

Pour toute substance active non autorisée en AB, à partir de 0,02 mg/kg mesurés : obligation de blocage du lot et enquête.

Il n'existe pas de seuil de déclassement : tout résultat positif fait l'objet d'une investigation afin d'évaluer la conformité ou non du lot.

Cela ne veut pas dire pour autant que le lot sera déclassé. Les organismes certificateurs (OC) déterminent après enquête, si la présence de résidus dans les vins est fortuite (absence de responsabilité de l'opérateur) ou non fortuite (fraude ou mauvaise gestion de la mixité).

Toutefois, au-delà des exigences réglementaires, **il est primordial de rassurer le consommateur sur la garantie de la qualité du label Bio**, surtout dans un contexte d'intérêt médiatique grandissant. Les producteurs biologiques et tous les opérateurs de la filière vin, souhaitent donc s'engager et donner l'exemple, en élaborant un vin exempt de résidus de pesticides.

Le programme Qualvinbio a permis de répondre à ce besoin de sécurisation en fournissant des éléments de connaissance encore manquants sur les origines des contaminations et en proposant des solutions permettant de les maîtriser.

La présence de résidus de pesticides dans les vins Bio pose un réel problème de crédibilité vis à vis du label.

(...)

Il est primordial de rassurer le consommateur sur la garantie de la qualité du label Bio.

1. OIV, Note de conjoncture vitivinicole mondiale 2020, Avril 2021

2. Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation, Publication des données provisoires des ventes de produits phytopharmaceutiques en 2020, Juillet 2021

3. Agence Bio, 2021

4. Règle édictée par l'INAO dans son guide d'interprétation, découlant directement de la réglementation européenne

II. ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LES DEUX MOLÉCULES LES PLUS RETROUVÉES

La quantité de résidus dans les raisins est proportionnelle au nombre de traitements appliqués, et inversement proportionnelle au nombre de jours entre le dernier traitement et la récolte. Les teneurs dépendent également du matériel d'application [1].

Une étude récente menée en PACA [2] [3], a montré que la réduction des intrants et des teneurs en résidus dans les raisins et les vins, passe nécessairement par une utilisation raisonnée et s'accompagne d'une réflexion sur l'itinéraire viticole choisi, lequel doit prendre en compte **le positionnement** et **le choix des molécules**.

Plusieurs études ([4] [5] [6] [7] [8] [9]) montrent la présence de résidus dans les vins biologiques. De manière générale, les vins en conversion, contiennent plus de résidus que les vins certifiés AB. Une grande partie de la contamination observée dans les vins biologiques repose sur quelques molécules spécifiques et notamment sur **deux métabolites** :

II.1. L'acide phosphonique (anciennement acide phosphoreux [10])

L'acide phosphonique (H_3PO_3) est le produit de dégradation (= métabolite) des fongicides phosphonates très utilisés en vigne contre le mildiou, comme le fosétyl-Al, disodium phosphonate, ou phosphonate de potassium.

Il est régulièrement détecté dans les vins biologiques [9] [11] [12]. Dans la plante, le fosétyl d'aluminium (sel d'aluminium de l'acide ethyl phosphoreux) se dégrade très rapidement en acide phosphonique. Ce dernier est extrêmement mobile dans les tissus de la vigne, se déplaçant d'une feuille à une autre et de haut en bas dans les rameaux [13]. Il peut donc être détecté à des teneurs élevées dans les feuilles et raisins.

Les plantes traitées avec du fosétyl-Al contiennent des résidus d'acide phosphonique dans leurs fruits et bourgeons, 2 ans après la suspension du traitement, suggérant une persistance à long terme et un stockage dans les organes [14]. Contrairement au fosétyl-Al, l'acide phosphonique est très mobile dans le sol, où il est moyennement à très persistant, et peut s'y accumuler après plusieurs années d'utilisations successives.

Le risque toxicologique présenté par l'acide phosphonique est similaire à celui du fosétyl-Al, à savoir une toxicité faible.

Toutefois, l'acide phosphonique est présent en tant que résidu dans les raisins ou les vins, à des concentrations plus élevées que le fosétyl-Al. C'est pourquoi la définition du résidu doit prendre en considération l'acide phosphonique en plus du fosétyl-Al [15] [16]. La LMR européenne en vigueur dans les raisins (non Bio) porte sur la somme fosétyl-al et acide phosphonique exprimée en fosétyl. Elle est de **100 mg/kg pour les raisins de cuve** [17]. Les teneurs dans le vin sont similaires à celles présentes dans le raisin (taux de transfert de 90 %) [18].

La présence d'acide phosphonique dans les vins Bio peut provenir de la métabolisation du fosétyl-aluminium mais également de sources d'origine non-phytopharmaceutiques tels que des engrais, amendements, fertilisants à base de phosphore [14] [16] [19]. Un résidu est règlementairement défini par une molécule, ainsi que ses éventuels métabolites. Cette conception implique que les métabolites produits soient issus avec certitude de la dégradation de la molécule mère. Dans le cas de l'acide phosphonique, l'hypothèse d'une origine exclusivement (telle qu'exigée par la réglementation) ne semble pas vérifiée [20].



Le risque toxicologique présenté par l'acide phosphonique est similaire à celui du fosétyl-Al, à savoir une toxicité faible.



Le phtalimide est considéré comme non toxique car il est excrété rapidement par l'organisme, sa présence dans le vin n'est donc pas un problème toxicologique

II.2. Le phtalimide

Métabolite du folpel, il est souvent détecté dans les vins biologiques^[9]. La définition du résidu du fongicide folpel a été révisée récemment (2016) par la somme du folpel et du phtalimide exprimée en folpet (nom ISO du folpel)^[21]. **La LMR européenne en vigueur dans les raisins de cuve est de 20 mg/kg**^[17]. **Or, dans le vin, le folpel s'hydrolyse complètement en phtalimide pendant la fermentation**^[22]. Il est en effet présent sur raisin, puis disparaît très vite pendant la vinification dite classique pour se dégrader totalement en phtalimide (80 %) puis en acide phtalamique et enfin en acide phtalique. **Dans les vins obtenus sans macération pelliculaire, type blancs ou rosé, la teneur en résidus est 15 % inférieure aux vins avec macération pelliculaire**. Six mois après la vinification, les résidus de phtalimide restent inchangés^{[23][24][25][26]}.

Le phtalimide est considéré comme non toxique car il est excrété rapidement par l'organisme, sa présence dans le vin n'est donc pas un problème toxicologique^{[24][29]}.

L'hypothèse d'un apport autre que phytosanitaire en phtalimide dans les vins a été plusieurs fois émise. En effet, le phtalimide est un précurseur du N-(cyclohexylthio) phtalimide, molécule intégrée au caoutchouc qui sert également à stabiliser du polychlorure de vinyle (PVC)^[27]. Les dérivés de phtalimide peuvent également être utilisés comme agents de polymérisation de certaines résines époxy^[28].

Une étude récente menée par un laboratoire membre de Relana⁵ (Laboratoire FriedleGmbH) a montré que le phtalimide serait un artéfact formé lors de l'analyse GC-MS/MS par réaction de l'anhydride phtalique (PSA) avec des amines contenues dans la matrice alimentaire

à haute température. Or, l'anhydride phtalique (PSA) est le précurseur pour la synthèse industrielle des phtalates et est présent dans plusieurs matériaux utilisés en vinification (tuyaux, tapis à vendange, résines époxy...)^{[30][31][32]}. Les vins et autres spiritueux peuvent être chargés en phtalates : ces derniers migrent des matériaux en plastique utilisés pendant la transformation^[33]. Les phtalates typiques du vin sont principalement, le DBP, le DMP, le DEHP, le BBP, le DiNP et le DiDP^[34]. Au cours des activités microbiologiques dans le vin, ils peuvent être dégradés en acide phtalique (PA) et en phtalimide (PI)^[35]. Le phtalimide n'est donc pas exclusivement issu de la dégradation du folpel telle que donnée dans la définition réglementaire^[20].

Les problématiques de nettoyage et de gestion d'outils de transformation ne sont pas spécifiques au vin mais concernent l'ensemble de la transformation Bio dans le cas des installations mixtes^[42]. De façon plus large, les problèmes de contaminations croisées touchent toute l'Industrie alimentaire, notamment avec la problématique de « contaminations fortuites par des allergènes »^[43].



5. Relana® (= « reliable analysis » traduit par « analyse fiable ») est un cercle de qualité de laboratoires dans le domaine de l'analyse des pesticides et contaminants garantissant une fiabilité de l'analyse.

III. QUE DISENT LES DERNIERS PROJETS DE RECHERCHE ?

III.1. SECURBIO

Dans le cadre du projet SECURBIO (2011-2013), un travail commun a été mené par Vignerons Bio Nouvelle-Aquitaine, l'Institut Technique de l'Agriculture Biologique (ITAB) et l'INAO pour caractériser la contamination par les pesticides des vins biologiques.

Avec 101 détections pour 272 vins analysés (Bio et en conversion), cela représentait 37% de vin Bio avec des traces de résidus :

- Plus d'un tiers d'entre eux contenaient des teneurs en résidus entre 0,001 et 0,01 mg/L
- 7% présentaient des teneurs en résidus entre 0,01 et 0,02 mg/L
- 14% supérieurs à 0,02 mg/L

Certains vins Bio contaminés contenaient des teneurs pouvant entraîner leur déclassement en vins conventionnels. **De manière générale, il a été démontré qu'un « bruit de fond de pollution » était présent sur une partie des vins Bio en France.** Une grande partie de la contamination observée dans le cadre du projet SECURBIO repose sur quelques molécules spécifiques dont principalement le phtalimide et l'acide phosphonique.

Pour l'**acide phosphonique**, le « bruit de fond » observé dans des vins biologiques était **de l'ordre de 0,1 à 3 mg/L**. Pour le **phtalimide**, le bruit de fond constaté dans les vins bio était de **0,01 à 0,04 mg/L**^[9].

272

vins analysés

101

détections

37%

de vin Bio avec des traces de résidus

III.2. ITIVITIBIO

Plusieurs hypothèses sur les origines des contaminations des vins Bio avec l'acide phosphonique et le phtalimide ont été émises et sont travaillées actuellement par l'IFV^[20]. Ainsi le projet ITIVITIBIO mis en place par l'IFV en région PACA, en collaboration avec le GRAB et la Chambre d'Agriculture du Vaucluse, étudie les sources potentielles de contaminations fortuites au champ avec les produits phytosanitaires et notamment ceux pouvant donner de l'acide phosphonique.

Les premiers résultats confirment en partie l'hypothèse de l'accumulation à long terme dans la plante de résidus d'acide phosphonique, issus des traitements antérieurs. L'acide phosphonique est quantifié dans les feuilles prélevées au mois de juin et dans les raisins prélevés au mois d'août, 2 ans après l'arrêt des traitements aux phosphonates. L'étude de la contamination d'une parcelle Bio due à la dérive des traitements d'une parcelle voisine conventionnelle montre bien une contamination des feuilles et raisins prélevés au mois de juin dans la parcelle Bio, à 4 distances différentes depuis le bord de la parcelle traitée. **Toutefois, la contamination dans les raisins bio à la récolte reste faible.**

Concernant les engrais, aucun parmi les 4 expérimentés les deux premières années d'étude, n'a donné d'acide phosphonique après son application à la vigne. En 2019, l'analyse d'un engrais foliaire à base d'acide phosphorique a révélé des teneurs élevées en acide phosphonique. Toutefois, l'hypothèse de l'apport d'acide phosphonique dans la plante et les sols par l'application d'engrais foliaires et /ou racinaires phosphatés ou phosphorés n'est pour l'instant pas vérifiée, malgré de nouveaux engrais testés en 2020 (résultats non encore publiés car expérimentations en cours).

Les premiers résultats confirment en partie l'hypothèse de l'accumulation à long terme dans la plante de résidus d'acide phosphonique, issus des traitements antérieurs. (...)

Toutefois, la contamination dans les raisins bio à la récolte reste faible.

III.3. RÉSIDVINBIO

Ce projet piloté par SudVinBio et mené en partenariat avec l'IFV et le laboratoire Dubernet a débuté en 2019 en Occitanie.

Est étudiée l'hypothèse d'une contamination en acide phosphonique et phtalimide des vins Bio, liée à l'usage de vinasses ou autres amendements organiques, pratique très utilisée en Région Occitanie. Les premiers résultats montrent la présence d'acide phosphonique en quantité non négligeable dans des vinasses issues de marc conventionnels, mais ne permettent pas de conclure sur l'impact de l'usage de ces vinasses sur les résidus d'acide phosphonique retrouvés dans les vins Bio (résultats non encore publiés car expérimentations en cours).



III.4. ET DANS LES VINS CONVENTIONNELS ?

Des programmes de recherche-expérimentation ont été menés par l'IFV dans le cadre des plans de recherche régionaux en Languedoc-Roussillon, PACA et Val de Loire de 2010 à 2014 dans le but d'identifier et valider des itinéraires techniques viticoles et œnologiques qui permettent de réduire significativement les teneurs en résidus de produits phytosanitaires dans les raisins et les vins, sans incidence sur les qualités organoleptiques^[44].

Au vignoble, les itinéraires techniques viticoles « à risque résidus » (choix des molécules et positionnement) sont identifiés. **En choisissant préférentiellement de traiter avec des molécules dites « non traçantes » car ne transférant pas du raisin au vin, à partir du stade floraison et en positionnant très tôt (avant fleur) celles qui sont connues pour transférer dans les vins, l'objectif « réduction des résidus quantifiés dans les vins » peut être atteint^[45].** En revanche, l'application de phosphonates quels qu'ils soient, entraîne très souvent la présence d'acide phosphonique dans les vins, les teneurs étant d'autant plus élevées que la quantité de substance active cumulée apportée à l'hectare est importante. **Toutefois, il n'est pas possible d'établir une corrélation entre la teneur en acide phosphonique retrouvée dans les vins et l'application de phosphonates à la vigne.** Des tendances sont observées : teneurs plus élevées si nombre de traitement avec l'ensemble des phosphites (fosetyl, disodium phosphonate et phosphonate de K) est élevé et que le dernier traitement est tardif. Les teneurs maximales (jusqu'à 50 mg/L mesurés) sont observées dans des parcelles ayant reçu le plus grand nombre d'applications (6 à 1800 g/ha par traitement soit plus de 10000 g/ha/an cumulés). Mais cela n'est pas toujours vérifié^{[18][45]}.

En vinification, l'intérêt de différentes opérations (collage, filtration) a été évalué. Aucune différence significative n'est constatée entre les itinéraires œnologiques testés. En revanche, les teneurs en résidus sont dans l'ensemble, plus faibles dans les vins vinifiés en phase liquide (thermovinification, blanc, rosé) que dans les vins vinifiés en phase solide (rouge de façon traditionnelle)^{[46][47][48]}.

Une étude menée par l'IFV depuis 2015 a permis de caractériser les résidus de produits phytosanitaires dans les bourbes et les fonds de cuve et de mesurer l'impact des procédés de clarification sur les résidus de produits phytosanitaires. **Les résultats ont montré de fortes concentrations en résidus dans les bourbes et fonds de cuve avec une très forte réduction des teneurs par filtration, que cela soit par techniques frontales ou tangentielles.** Globalement, la valorisation par filtration des bourbes et des fonds de cuve ne constitue pas un risque de contamination des vins en molécules phytosanitaires^[49].

IV. L'ANALYSE DES RÉSIDUS PHYTOSANITAIRES : LES GRANDS REPÈRES

« Nous ne vivons pas sous cloche ». Malgré tous les efforts que peuvent faire les vignerons Bio pour éviter les contaminations, elles existent.

IV.1. Pourquoi réaliser une analyse de résidus ?

« Nous ne vivons pas sous cloche ». Malgré tous les efforts que peuvent faire les vignerons Bio pour éviter les contaminations, elles existent. Au niveau analytique, le zéro résidu n'existe pas. En effet, les techniques d'analyses sont de plus en plus performantes et les limites de quantification des molécules gagnent en précision. **Même si la Bio reste un système de production basé sur une obligation de moyens et non de résultats, la présence de ces résidus se doit d'être la plus faible possible.**

La gestion du risque de contamination par les pesticides fait partie du plan de gestion des risques HACCP des entreprises.

Ces dernières années, en plus du contrôle réalisé par les OC (Organismes de Contrôle), de plus en plus d'acteurs tels que **le négoce, la grande distribution, les exportateurs ou des associations de consommateurs, réalisent des analyses de résidus de pesticides sur les vins.**

Il est donc pertinent pour un vigneron, de savoir ce qu'il en est sur ses vins, et de pouvoir anticiper toute question ou contrôle.

IV.2. La notion de métabolites

Les produits phytosanitaires sont composés de substances actives pouvant être classées dans différentes familles chimiques, comme les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates... **Les métabolites de pesticides sont des produits issus de la dégradation ou de la transformation de ces substances actives.** Ayant une structure chimique différente de celle de

leur molécule mère, les métabolites présentent des propriétés physico-chimiques distinctes et peuvent donc se comporter très différemment dans l'environnement.

La définition analytique d'un résidu est, en Europe, donnée par la réglementation (R(CE) 559/2011). **Le plus souvent, un résidu est constitué de la seule molécule parent. Dans certains cas, il comprend la substance active elle-même ainsi que ses métabolites.**

C'est le cas par exemple du folpel, dont la définition du résidu correspond à la somme du folpel + phtalimide exprimé en folpel. Même cheminement pour le fosetyl-al dont le résidu est la somme acide phosphonique + fosetyl-al exprimée en fosetyl.

Dans le cas particulier des dithiocarbamates, le résidu porte uniquement sur le sulfure de carbone (CS₂), produit de dégradation commun à l'ensemble des molécules actives de cette famille.

Il arrive que le métabolite d'une molécule active soit une autre molécule active. C'est le cas notable du thiophanate méthyl, et de la carbendazime. Le thiophanate-méthyl est une substance active autorisée en anti-botrytis sur vigne. La carbendazime était également une molécule active longtemps utilisée comme anti-botrytis sur vigne, mais interdite en Europe depuis 2009. Elle est également un produit de dégradation du thiophanate de méthyl. Il n'est donc pas impossible de rencontrer des résidus de carbendazime dans les vins, qui ne sont autres que des métabolites résultant de la dégradation du thiophanate-méthyl. Cette molécule étant fréquemment utilisée, les probabilités de retrouver la carbendazime sont fortes.

IV.3. Comment sont analysés les résidus de pesticides ?

Les natures chimiques des molécules phytosanitaires sont très diverses. Le large développement des analyses multi-résidus, dans des conditions technico-économiques acceptables, a été rendu possible par les progrès des technologies et des méthodes de chromatographie gazeuse ou liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MSMS et LC-MSMS).

La méthode OIV-MA-AS323-08, est la seule méthode normalisée officielle reconnue internationalement par la filière viti-vinicole. Cette méthode utilise une extraction par la méthode QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe)⁶. Les extraits ainsi obtenus sont ensuite dosés par GC-MSMS ou par UPLC-MSMS.

Cette double méthode LC et GC multirésidus est complétée par d'autres méthodes qui ciblent des familles spécifiques de résidus comme par exemple :

- Méthode de l'analyse des dithiocarbamates, sous forme de disulfure de carbone (CS₂) par GC-MS après hydrolyse acide, dite "méthode Keppel" (norme NF 12396 -1999, et publication par Agricultural Institute of Slovenia H. Basa Cesnik, A. Gregoric. Acta Chim. Slov. 53, 100-104 -2006).
- Méthode QuPpe (fosétyl-Al, acide phosphoreux, Glyphosates et métabolites). Il s'agit d'une méthode normalisée européenne (EURL-SRM-EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides Single Residue Methods -2013).



« Si on ne cherche pas, on ne trouve pas ! »

Un certain nombre de molécules ne peuvent pas être analysées en multi-résidus et nécessitent des méthodes spécifiques dont le coût peut être important. C'est donc pour ces molécules que se pose la question de bien « cibler » la recherche.

IV.4. Quelles molécules analyser ?

En conventionnel, les vignerons vont en priorité analyser les molécules issues des produits qu'ils utilisent. **En Bio, la contamination étant, dans la grande majorité des cas, fortuite, il est donc nécessaire d'analyser l'ensemble des molécules susceptibles d'avoir été apportées par un vignoble conventionnel voisin, ou au chai dans le cas des ateliers mixtes.** En d'autres termes : l'ensemble des molécules utilisées en viticulture conventionnelle mais également sur d'autres cultures (céréales, arbres fruitiers...) doivent être analysées.

Les laboratoires d'analyse proposent des listes de molécules ou menus analytiques dits « multi-résidus », permettant de doser de 10 à près de 400 composés, avec une seule méthode (comprenant plusieurs techniques) et une seule extraction, pour répondre à ce besoin. Néanmoins, un certain nombre de molécules ne peuvent pas être analysées en multi-résidus et nécessitent des méthodes spécifiques dont le coût peut être important. C'est donc pour ces molécules que se pose la question de bien « cibler » la recherche. C'est notamment le cas du fosétyl d'aluminium et de son dérivé l'acide phosphonique, dont la recherche est devenue systématique dans les plans de contrôle des OC ainsi que pour les négociants et la grande distribution.

Le glyphosate et ses métabolites sont peu pertinents à rechercher car très rarement retrouvés dans les vins. A noter qu'ils sont analysés par défaut lorsque l'on réalise la recherche du fosétyl-Al.

Se pose également la question des dithiocarbamates et de leur métabolite l'éthylène thiourée. L'analyse des dithiocarbamates nécessite une analyse spécifique car ils ne sont pas dosés dans les menus multi-résidus classiques. L'analyse porte sur le CS₂ uniquement, mais ne peut distinguer sa provenance si plusieurs dithiocarbamates différents ont été appliqués à la vigne, car tous les dithiocarbamates s'hydrolysent en CS₂. Seul le CS₂ est pris en compte dans la définition du résidu des dithiocarbamates. **Le CS₂ est régulièrement retrouvé dans les raisins, mais très rarement dans les vins car son taux de transfert est voisin de zéro. C'est pourquoi les dithiocarbamates sont rarement analysés.** Toutefois, la littérature mentionne la présence de CS₂ dans des matrices riches en composés soufrés (comme chou, ail, oignon, radis...), qui pourrait provenir aussi bien de l'hydrolyse des dithiocarbamates, que de l'hydrolyse de composés soufrés endogènes.

L'éthylène thiourée (ETU) a été peu étudié et est rarement analysée car son analyse spécifique reste encore coûteuse. Une étude menée par IFV de 2003 à 2006 a montré que de l'ETU pouvait être retrouvé dans les vins issus de vendanges chauffées. En effet, la macération pré-fermentaire à chaud, la thermovinification et la flash détente, provoquent une dégradation plus importante du mancozèbe en son métabolite l'éthylène thiourée. **Dans les vins issus de vendanges non chauffées, l'ETU est rarement retrouvé.**

IV.5. Performance des méthodes d'analyse

Avant sa mise en service dans un laboratoire, une méthode d'analyse fait l'objet d'une validation. Cette dernière est définie par la norme ISO 17025/ 2017.

Les performances d'une méthode d'analyse se définissent ainsi selon plusieurs critères, l'objectif étant que l'exactitude d'un résultat, « étroitesse de l'accord entre la valeur trouvée et la valeur vraie d'un mesurande », soit la plus faible possible, à l'intérieur des critères définis pour la validation.

Les analyses de résidus dans les vins sont des analyses dites de « traces ». C'est-à-dire qu'elles concernent des niveaux de concentrations qui se situent aux limites basses des méthodes. À ces limites basses, les notions de limite de quantification (LQ) et limite de détection (LD) constituent des critères essentiels de performance :

La limite de quantification est « **la plus petite concentration pouvant être quantifiée** avec une incertitude acceptable, dans les conditions acceptables décrites de la méthode ».

La limite de détection est « la valeur mesurée par une procédure de mesure donnée, pour laquelle la probabilité de déclarer faussement l'absence d'un constituant est minimisée ». Elle correspond à la plus petite valeur détectée mais non quantifiée. En pratique, la limite de détection est conventionnellement estimée comme étant 1/3 de la limite de quantification.

Les limites de quantification et de détection sont donc indissociables d'un résultat d'analyse de trace, afin de permettre son interprétation.

L'incertitude de mesure est « un paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées ». Tout résultat d'analyse doit pouvoir être observé en prenant en compte l'incertitude qui lui est associée. L'incertitude n'est donc pas un paramètre invariable associé à une méthode, comme cela est trop souvent compris. L'incertitude, ou l'erreur de mesure, est une variable, qui varie en fonction de la concentration. Pour cette raison simple et fondamentale, **le « 0 » analytique n'est jamais atteignable.** « 0 » ne peut pas constituer un résultat analytique. Selon la définition donnée dans la résolution OIV OENO 418/2013, l'incertitude est supposée atteindre +/- 60% du résultat à la limite de quantification. Aussi, pour des analyses de résidus dans les vins, dont les teneurs sont généralement proches des limites de performance des méthodes, il est tout à fait normal et attendu que les laboratoires délivrent des incertitudes de l'ordre de +/- 20 à +/- 60 % du résultat selon les molécules.

IV.6. Et en pratique ?

Sur le terrain, les laboratoires affichent des limites de détection et quantification différentes ainsi que des incertitudes de mesure qui varient en fonction des molécules et des niveaux de concentration mesurés. **Pour la plupart des molécules analysées en multi-résidus, les limites de quantification se situent entre 0,001 mg/L et 0,010 mg/L,** selon les laboratoires. Pour les molécules dites spécifiques, cela dépend de la performance du laboratoire.

Dans le cas de l'acide phosphonique, certains OC font des préconisations pour les paramètres d'analyse.

Exemple d'Ecocert en 2019⁷ :

« Vous êtes dispensé de nous signaler les cas de contamination ne quantifiant que la molécule d'acide phosphonique pour des teneurs inférieures à 0,2 mg/kg (résultat brut : sans réduction de l'incertitude de mesure). Ceci à condition que le laboratoire réponde aux 2 exigences suivantes :

- Limite de quantification de l'acide phosphonique inférieure ou égale à 0,1 mg/kg
- Limite de quantification du fosetyl-al (ou fosetyl : fongicide se dégradant en acide phosphonique) natif inférieur ou égale à 0,01 mg/kg »

La réalité est que pour beaucoup de substances actives, les LQ ont atteint ces dernières années des niveaux de concentration plus bas, régulièrement de l'ordre de 0,005 voire 0,001 mg/kg de raisin ou mg/L de vin. Du fait des progrès incessants des outils analytiques, on peut s'attendre à ce que ces performances analytiques continuent de progresser.

La limite de quantification « d'usage » pour les échanges commerciaux des produits conventionnels est de 0,010 mg/kg (codex alimentarius). Cette teneur constitue aussi la limite européenne « par défaut » fixée pour les molécules interdites (règlement européen (CE) n°396/2005).

Une LQ de 0,010 mg/kg est pertinente pour une analyse de routine des vins Bio, au vu de la réglementation précédemment citée qui entraîne blocage du lot et enquête à partir de 0,02 mg/kg mesurés.

Les analyses à 0,001 mg/kg peuvent être utilisées par des chercheurs ou des instituts techniques dans le cadre de projets de recherche, ou par des producteurs qui exportent aux Etats-Unis ou en Suisse.

Pour le vigneron et les OC, il n'est pas toujours pertinent de demander un seuil de quantification trop bas, car il ne ferait que mettre en évidence le bruit de fond de pollution.

En outre, on observe, depuis ces 20 dernières années, une diminution très nette des concentrations en résidus

7. TS-SC-208 – Marche à suivre pour signaler un cas de résidus à Ecocert - 18/09/2019

dans les vins conventionnels. Les teneurs ont été divisées par 2 à 10, selon les molécules. Il y a 20 ans, il n'était pas rare de retrouver certaines substances actives à des concentrations de l'ordre de 0,05 à 0,1 mg/L, alors qu'aujourd'hui, elles s'approchent de 0,005 à 0,010 mg/L. Le diméthomorphe (anti-mildiou), par exemple, se retrouvait en moyenne dans les plans de surveillance autour de 0,06 mg/l en 2000, on le mesure aujourd'hui à 0,008 mg/L en moyenne.

C'est un fait que les teneurs retrouvées dans les vins conventionnels sont aujourd'hui très faibles. Dans 80% des cas, elles sont inférieures à 0,01 mg/l. Ainsi, avec une limite de quantification fixée à 0,01 mg/kg, on peut donner l'illusion d'un « zéro résidu ». Le consommateur se sentant plus rassuré avec un vin sans résidus, il convient de lui proposer des seuils, basés à la fois sur de l'expertise et de l'analyse. Ces seuils doivent correspondre à un résultat analytique interprétable et significatif, au risque, sinon, de voir les associations de consommateurs se retourner contre la filière.

IV.7. Minimis pour l'analyse de résidus dans les vins

Les limites de quantification et de détection différentes entre laboratoires peuvent conduire à des résultats différents. C'est pourquoi l'emploi des LQ des laboratoires pour définir une forme de « 0 » n'est pas une démarche adaptée. Dans l'état actuel, la filière vin n'est pas capable de répondre aux demandes de « vins sans résidus » faute de critères d'interprétation analytique reconnus, harmonisés.

Face à ce constat, un groupe de travail composé d'un consortium de laboratoires d'analyses et coordonné par l'Institut Français de la Vigne et du Vin s'est mis en place en 2019, afin de proposer des valeurs de « minimis » pour l'analyse des résidus de produits phytosanitaires dans les vins.

Un minimi est une valeur analytique au-dessous de laquelle une substance serait considérée comme absente du produit. Cette valeur est différente des limites de détection et quantification et sans lien avec une limite réglementaire ou valeur toxicologique qui sont définies via les LMR (Limites Maximales de Résidus) et DJA (Doses Journalières Acceptables).

Ces minimis constituent des niveaux analytiquement faibles (> 0,001 mg/L mais < 0,010 mg/L), en dessous desquels le résultat quantifié n'est plus interprétable. Ils relèvent uniquement de considérations techniques liées à l'analyse, et **ont pour objectif de permettre une interprétation harmonisée d'un résultat analytique.**

L'analyse de résidus doit offrir la possibilité de rassurer les consommateurs alarmés par l'emploi de produits phytosanitaires, elle ne doit pas leur faire peur à cause d'une mauvaise lecture ou interprétation d'un bulletin d'analyse.

Un minimi est une valeur analytique au-dessous de laquelle une substance serait considérée comme absente du produit.

Par exemple, la lecture d'un bulletin d'analyse avec 18 molécules retrouvées dont :

- 8 détectées mais inférieures à la LQ de 0,001 mg/L
- et 10 molécules quantifiées mais seulement 3 à des teneurs supérieures 0,005 mg/L, peut prêter à confusion et donner l'impression que le vin est très contaminé en pesticides, alors que ce n'est pas le cas.

Ainsi, pour certaines molécules, des valeurs quantifiées supérieures à 0,001 mg/L mais inférieures à 0,005 mg/L sont à interpréter en prenant beaucoup de précautions car ces résidus peuvent provenir de contaminations croisées ou de pollutions environnementales.

En résumé, les minimis sont destinés à être utilisés par un laboratoire pour interpréter un résultat positif au-dessus de sa LQ. Ainsi, lorsqu'un résultat est quantifié à une valeur inférieure au minimis, il est commenté par le laboratoire qui inscrit « inférieure valeur minimis » sur le rapport d'analyse. **Cela signifie que ce résultat n'est pas interprétable, en l'état actuel de nos connaissances, qu'on ne peut certifier que ce résidu est lié à l'utilisation d'un produit phytosanitaire et que la substance active est considérée comme « absente » du vin analysé.**

La définition de minimis, dans le cadre d'un consensus le plus large possible, pour l'analyse des résidus phytosanitaires dans les vins permettrait :

- de répondre à la question du « 0 analytique » posée par la filière et par les consommateurs,
- d'harmoniser les critères d'interprétation sur « l'absence » de résidus dans les vins entre les différents opérateurs concernés : organismes de certification (bio et autres), et laboratoires accrédités qui établissent également des déclarations de conformités.

En l'absence d'un cadre consensuel fort pour la définition de minimis résidus vins, la présentation et l'interprétation des résultats d'analyses de résidus resteront sujets à débats et controverses. L'analyse de résidus ne pourra donc pas être utilisée comme critère de performance environnementale.

