

Contaminations croisées avec les produits phytosanitaires dans les vins bio. Sources potentielles et mesures de prévention.

Cross-contamination with phytosanitary products in organic wines. Potential sources and prevention measures.

Magali Grinbaum¹, Anne Hubert², Valérie Pladeau³, Stéphane Becquet², Jean-Michel Desseigne⁴, Emmanuel Vinsonneau⁵, Pascal Poupault⁶ et Valérie Lempereur⁷

¹ Institut Français de la Vigne et du Vin, 2260 route du Grès, 84100 Orange, France

² Vignerons Bio Nouvelle Aquitaine, 38, route de Goujon, 33570 Montagne, France

³ Sudvinbio, ZAC Tournezy 2, Bât A8 Rue Simone Signoret, 34070 Montpellier, France

⁴ Institut Français de la Vigne et du Vin, 7, avenue Yves Cazeaux, 30230 Rodilhan, France

⁵ Institut Français de la Vigne et du Vin, 39, rue Michel Montaigne, 32290 Blanquefort, France

⁶ Institut Français de la Vigne et du Vin, 509, avenue de Chanteloup, 37400 Amboise, France

⁷ Institut Français de la Vigne et du Vin, 210 Bd V. Vermorel CS 60320, 69661 Villefranche, France

Résumé. La filière vitivinicole s'est interrogée sur les origines possibles de la présence de résidus phytosanitaires et plus particulièrement d'acide phosphonique dans les vins bio. Les résultats des investigations montrent que les sources de contamination peuvent être multiples. Parmi celles identifiées figurent la contamination due à la dérive de parcelles voisines traitées en conventionnel, à la mise en commun de pulvérisateurs entre bio et conventionnel ou encore à l'accumulation à long terme de molécules dans la plante issue de traitements antérieurs. La contamination liée à l'usage d'engrais a également été étudiée mais les résultats ne permettent pas de valider cette hypothèse. L'étude des risques de contamination croisée, liés à la mise en commun d'équipements de cave entre des vinifications bio et conventionnelle, met en évidence des phénomènes d'adsorption-désorption de résidus par le PVC, le caoutchouc et le bois. Une grande vigilance sur les procédures de nettoyage lors des étapes de filtration, transfert et élevage en barriques est conseillée. Des préconisations peuvent être formulées pour limiter les risques de contaminations croisées que ce soit à la vigne (présence de haies, nettoyage matériel, traitement en bio des rangs de bordure), ou à la cave (procédures de nettoyage, matériel dédié au bio comme les barriques).

Abstract. The wine industry is wondering about the possible origins of the presence of phytosanitary residues and more particularly phosphonic acid in organic wines. The results of the investigations show that the sources of contamination can be multiple. Among those identified are contamination due to drift from neighboring conventionally treated plots, the sharing of sprayers between organic and conventional or even the long-term accumulation of molecules in the plant resulting from previous treatments. Contamination linked to the use of fertilizers was also studied but the results do not allow this hypothesis to be validated. The study of the risks of cross contamination, linked to the sharing of cellar equipment between organic and conventional winemaking highlights phenomena of adsorption-desorption of residues with PVC, rubber and wood. Great vigilance over cleaning procedures during the filtration, transfer and aging stages in barrels is advised. Recommendations can now be formulated to limit the risks of cross-contamination, whether in the vineyard (presence of hedges, equipment cleaning, organic treatment of border rows), or in the cellar (cleaning procedures, equipment dedicated to organic such as barrels).

1. Introduction

1.1. Contexte

L'un des grands principes de l'agriculture biologique repose sur l'interdiction stricte de l'usage de produit phytosanitaire de synthèse. Les vignerons Bio ont recours uniquement à des produits d'origine naturelle pour le traitement des maladies. Toutefois, les vins biologiques ne sont pas toujours exempts de résidus. Ces derniers peuvent être issus de contaminations croisées (contaminations fortuites, non intentionnelles de pesticides non autorisés en bio) pendant la production au champ ou encore en cave, lors de l'élaboration ou de l'élevage du vin. La présence de résidus dans les vins biologiques peut entraîner des conséquences économiques importantes pour les exploitations Bio (perte de la certification Bio et de marchés). Plus globalement, une perte de confiance dans le label Bio créerait un préjudice considérable pour la filière Bio française et européenne (en termes d'image et d'un point de vue économique). La maîtrise de la problématique des résidus est donc indispensable au niveau technique, réglementaire et économique pour la filière Bio.

1.2. Réglementation

Le règlement Bio européen (RUE) 2018/848 demande explicitement aux opérateurs Bio de mettre en place des mesures de prévention des risques de contaminations croisées (article 28, paragraphe 1). En cas de suspicion de contamination, le lot doit être retiré du marché en attendant le travail d'investigation de l'organisme de contrôle. Si une fraude (utilisation de produit chimique de synthèse) est avérée ou qu'il est établi que les mesures de précautions n'ont pas été appliquées ou ne sont pas suffisantes, le vin peut être déclassé et ne peut plus être commercialisé en Bio. En cas de fraude, la parcelle peut également être déclassée.

1.3. Analyse de résidus dans les vins

Même si la Bio reste un système de production basé sur une obligation de moyens et non de résultats, 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.

1.3.1. La définition du résidu

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 + phthalimide exprimée en folpel ainsi

que du fosetyl-al dont le résidu est la somme acide phosphonique + fosetyl-al exprimée en fosetyl.

1.3.2. Comment sont analysés les résidus ?

La méthode OIV-MA-AS323-08, est la seule méthode normalisée officielle reconnue internationalement par la filière viti-vinicole. Elle utilise une extraction par la méthode QuEChERS. Les extraits ainsi obtenus sont ensuite dosés par chromatographie gazeuse ou liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MSMS et LC-MSMS). Cette double méthode LC et GC multirésidus est complétée par d'autres méthodes qui ciblent des familles spécifiques de résidus. On peut citer par exemple, la méthode QuPPe (fosétyl-Al, acide phosphonique, glyphosates et métabolites). Il s'agit d'une méthode normalisée européenne (EURL-SRM-EU Single Residue Methods -2013).

1.3.3. Quelles molécules analyser ?

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. De plus, un certain nombre de molécules ne peuvent pas être analysées en multi-résidus et nécessitent des méthodes spécifiques dont le coût peut être important. Il est donc nécessaire de bien choisir son menu analytique afin de bien « cibler » la recherche. « *On ne peut trouver que ce que l'on cherche* ».

1.3.4. Performance des méthodes d'analyse

Avant sa mise en service dans un laboratoire, une méthode d'analyse fait l'objet d'une validation, définie par la norme ISO 17025/2017. Les analyses de résidus dans les vins concernent des niveaux de concentrations qui se situent aux limites basses des méthodes (analyse « de trace »). C'est pourquoi les notions de limite de quantification (LQ) et limite de détection (LD) constituent des critères essentiels de performance analytique :

- La LQ est « la plus petite concentration pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions de la méthode ».
- La LD est « la plus petite valeur détectée mais non quantifiée pour laquelle la probabilité de déclarer faussement l'absence d'un constituant est minimisée ». Elle est conventionnellement estimée à 1/3 de la LQ.

Les LQ et LD sont donc indissociables d'un résultat car permettent son interprétation. De même, tout résultat d'analyse doit pouvoir être observé en prenant en compte l'incertitude qui lui est associée. Celle-ci varie en fonction de la concentration. Selon la définition donnée dans la résolution OIV GENO 418/2013, l'incertitude est supposée atteindre +/- 60% du résultat à la LQ. 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 que les laboratoires

délivrent des incertitudes de l'ordre de +/- 20 à +/- 60 % du résultat selon les molécules.

1.3.5. Notion de « minimis »

Les laboratoires peuvent afficher des LQ différentes en fonction des molécules et des niveaux de concentration mesurés. La LQ « 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). Cependant, pour beaucoup de substances actives, les LQ ont atteint aujourd'hui des niveaux de concentration plus bas, régulièrement de l'ordre de 0,005 voire 0,001 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. Les différences de LQ entre laboratoires peuvent conduire à des interprétations différentes des résultats. Face à ce constat, un groupe de travail composé d'un consortium de laboratoires d'analyses et coordonné par l'IFV, 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. Ces « minimis » ont été fixés sur la base de données d'experts et d'analystes et ont pour objectif de permettre une interprétation harmonisée d'un résultat analytique. Ils constituent des niveaux analytiquement faibles (entre 0,001 mg/L et 0,010 mg/L), en dessous desquels, le résultat quantifié n'est plus interprétable. Ces propositions de « minimis » ne sont pas réglementaires, elles sont consultables sur le site de l'IFV [1].

1.3.6. Analyse de l'acide phosphonique

Les techniques d'analyses de l'acide phosphonique ont beaucoup évolué ces dernières années, devenant de plus en plus performantes et permettant :

- d'une part d'atteindre des LQ de plus en plus basses, et de quantifier aujourd'hui des teneurs qui ne l'étaient pas auparavant. A titre d'exemple, la LQ de l'acide phosphonique était de 1 mg/L jusque dans les années 2015. Elle est aujourd'hui de 0,1 mg/L.
- d'autre part, de rendre plus simple et accessible l'analyse de molécules spécifiques comme l'acide phosphonique entraînant sa recherche systématique dans les vins Bio lors des plans de contrôle des OC. Compte-tenu de cette évolution des techniques analytiques, un « bruit de fond » de l'ordre de 0,1 à 1 mg/L d'acide phosphonique est généralement observé dans des vins Bio (la valeur de *minimis* proposée est de 2mg/L). En comparaison les teneurs dans les vins conventionnels sont majoritairement supérieures à 1mg/L (Tableau 1). Concernant notre étude, les résultats des teneurs en acide phosphonique dans les vins sont exprimés en mg/L avec une LQ de 0,1mg/L et une LD de 0,03 mg/L. Les analyses ont été réalisées par les Laboratoires Dubernet.

1.4 Connaissances sur la contamination des vins Bio par les pesticides

Le programme de recherche *SECURBIO*, coordonné par l'Institut Technique de l'Agriculture Biologique (ITAB) dont la partie vins a été gérée par Vignerons Bio Nouvelle Aquitaine de 2009 à 2014, a révélé la présence de résidus dans 37% de 272 vins Bio ou en conversion analysés dans le cadre du projet : plus des deux tiers des vins contaminés contenait des résidus entre 0,001 et 0,010 mg/L, 7% entre 0,010 et 0,020 mg/L et 14% des vins supérieurs à 0,020 mg/L. Une grande partie de la contamination observée concernait quelques molécules spécifiques comme le phtalimide et l'acide phosphonique. Les résultats de l'étude *SECURBIO* montrent que les cas de contamination les plus fréquents concernaient des parcelles très morcelées, avec des vignes Bio mitoyennes de vignes conventionnelles. Les exploitations ou chais mixtes (Bio/conventionnelles) avec l'usage d'un même matériel (pulvérisation, cave) font partie des situations à risque. De manière générale, les vins en conversion, contenaient plus de résidus que les vins certifiés AB [2].

L'acide phosphonique est une molécule très persistante dans les feuilles et les raisins. Elle est aussi « molécule traçante », c'est à dire que, présente dans les raisins, elle se retrouve presque intégralement dans le vin correspondant et possède la caractéristique d'être soluble dans l'eau et l'alcool. Elle est fréquemment quantifiée dans les vins Bio (Tableau 1) à un niveau faible dont l'origine n'est pas clairement identifiée. Les laboratoires Dubernet ont compilé les résultats d'analyses d'acide phosphonique réalisées sur vins Bio et conventionnels des millésimes 2020 et 2021.

Tableau 1. Base de données des niveaux en acide phosphonique dans les vins bio et conventionnels provenant de l'ensemble des régions viticoles françaises, sur les millésimes 2020 et 2021 (Source : Laboratoires Dubernet)

Niveaux d'acide phosphonique retrouvés à l'analyse	% sur 1500 vins Bio analysés	% sur 1500 vins conventionnels analysés
Non détecté	24 %	4%
Détecté non quantifié (<0.1 mg/L)	29 %	4 %
Quantifié entre 0.1 et 1mg/L	43 %	19 %
Quantifié entre 1 et 2 mg/L	3 %	14 %
Quantifié entre 2 et 5 mg/L	1 %	25 %
Quantifié entre 5 et 30 mg/L	0 %	34 %

2. Etude des contaminations croisées dans les vins Bio

Plusieurs hypothèses sur les origines des contaminations des vins Bio avec les pesticides ont été travaillées par l'IFV et ses partenaires (Vignerons Bio Nouvelle Aquitaine, GRAB, SudVinBio, Chambre d'Agriculture du

Vaucluse) et quelques premières réponses peuvent être apportées.

Les travaux portent sur l'ensemble des substances actives utilisées en viticulture avec un focus sur l'acide phosphonique, produit de dégradation des fongicides antimildiou de la famille des phosphonates (fosétyl-al, disodium phosphonate et phosphonate de potassium), car c'est la molécule la plus fréquemment retrouvée dans les vins biologiques.

2.1. Contaminations croisées au vignoble

2.1.1. Effet de la dérive aérienne

Une des explications les plus fréquentes est la contamination croisée due à la dérive de parcelles voisines traitées en conventionnel. En effet l'acide phosphonique et le phthalimide sont les deux molécules que l'on retrouve le plus souvent dans les vins Bio or, les produits phytosanitaires dont sont issues ces molécules sont très utilisées en conventionnel, et dans toutes les régions. C'est certainement la raison pour laquelle on les retrouve davantage. La contamination d'une parcelle Bio due à la dérive aérienne des traitements d'une parcelle voisine conventionnelle a été étudiée dans le projet *ITIVITIBIO*, financé par FAM PACA de 2017 à 2020 et piloté par l'IFV, en collaboration avec la Chambre d'Agriculture du Vaucluse, le GRAB, et Inter-Rhône. Les résultats montrent bien une contamination des feuilles et des raisins prélevés au mois de juin dans la parcelle Bio à 4 distances différentes depuis le bord de la parcelle traitée (du rang juste en bordure jusqu'à 20 m). Les teneurs mesurées dans les raisins diminuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la bordure de la parcelle conventionnelle. La contamination dans les raisins Bio à la récolte reste faible mais peut être à l'origine de la présence de traces d'acide phosphonique dans les vins correspondants [3].

En Aquitaine, avec le programme *Vins Sans*, nous avons suivi à 2 périodes et 3 distances, la contamination d'une parcelle Bio d'un domaine de Gironde ayant également des parcelles conventionnelles en production. La parcelle Bio (nommée P4) est entourée de 4 parcelles conventionnelles (P2, P3, P5 et P18) qui ont toutes reçu des phosphonates en 2021 et en 2022 (risque accru de contamination par l'acide phosphonique). Les parcelles conventionnelles sont séparées de la parcelle Bio par une haie (arbustes de 2 mètres environ).

Des prélèvements de feuilles et grappes pour analyse d'acide phosphonique et fosétyl-al ont été réalisés en juin et septembre 2022 sur :

- les parcelles conventionnelles P2, P3, P5 et P18 en bordure de la parcelle bio P4 (0m).
- la parcelle Bio P4, à 3 distances (0m, 10m et 20m) de chacune des 4 parcelles conventionnelles et au centre de la parcelle sur quelques pieds.

On note la présence d'acide phosphonique dans les feuilles et grappes des 4 parcelles conventionnelles prélevées en bordure de la parcelle Bio aux deux périodes (figure 1).

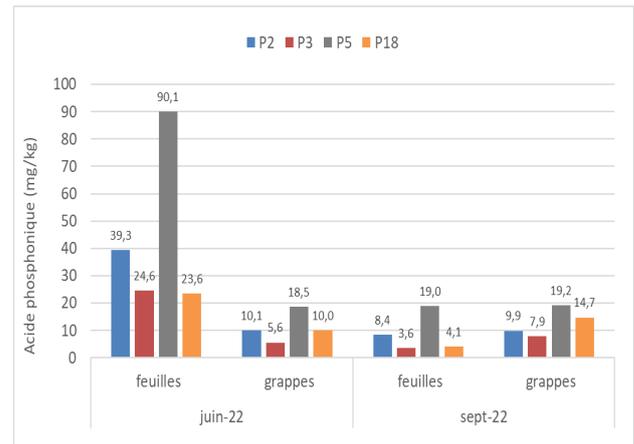


Figure 1. Teneurs en acide phosphonique dans les raisins et les feuilles prélevés sur les 4 parcelles conventionnelles en bordure de la parcelle Bio en juin et en septembre 2022-Programme *Vins Sans*.

Les concentrations en acide phosphonique observées dans les feuilles et les grappes de la parcelle Bio prélevées aux 2 périodes et aux 3 distances de chaque parcelle conventionnelle, sont plus élevées en bordure des parcelles conventionnelles. En septembre, seules les feuilles Bio en bordure de la parcelle P2 contiennent encore de l'acide phosphonique à hauteur de 0,2 mg/kg (alors qu'au mois de juin, toutes les feuilles Bio en contiennent). En revanche, les grappes Bio en bordure des 4 parcelles conventionnelles contiennent toutes de l'acide phosphonique avec un maximum de 0,5 mg/kg dans les grappes en bordure de la P2. A 10 et 20 m des parcelles P2, P5 et P18, on retrouve encore de l'acide phosphonique de l'ordre de 0,1-0,2 mg/kg mais rien à 10 et 20 m de la parcelle P3 (figure 2).

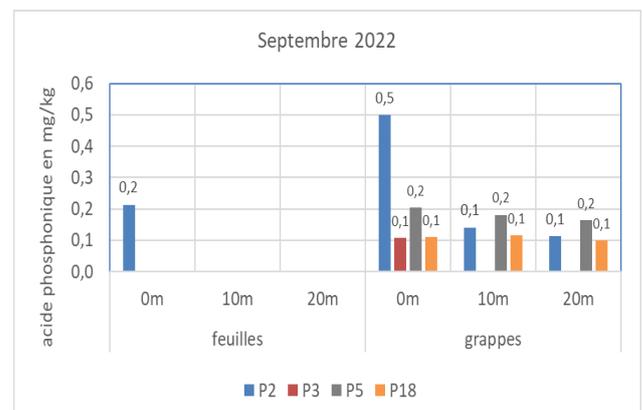


Figure 2. Teneurs en acide phosphonique dans les raisins et les feuilles prélevés en septembre 2022 sur la parcelle Bio à 0, 10 et 20 mètres des parcelles conventionnelles -Programme *Vins Sans*.

Ces essais menés en conditions réelles confirment les risques de dérive entre parcelles conventionnelles et Bio. On retrouve de l'acide phosphonique dans les feuilles et les raisins de la parcelle Bio prélevés aux deux périodes et jusqu'à 20 m des parcelles conventionnelles voisines. Ces contaminations proviennent de l'ensemble des parcelles conventionnelles voisines, même si elles semblent le plus marquées au niveau des parcelles P5 et P2. Toutefois, aucun résidu d'acide phosphonique n'est retrouvé dans les feuilles et raisins prélevés en septembre au centre de la parcelle bio P4 [4].

2.1.2. Impact des traitements antérieurs

Les résultats du projet *ITIVITIBIO* mené en région PACA, entre 2017 et 2020 confirment en partie l'hypothèse de l'accumulation à long terme dans la plante de résidus d'acide phosphonique issus des traitements antérieurs. En effet, il est encore quantifié dans les feuilles prélevées au mois de juin et dans les raisins prélevés au mois d'août, 3 ans après l'arrêt des traitements avec des phosphonates. Les concentrations diminuent dans le temps mais dans le cadre de conversions, cela peut expliquer la présence de cette molécule dans les vins [3].

2.1.3. Quid des engrais ?

Les essais menés avec les engrais foliaires ou racinaires contenant du phosphore et susceptibles de produire de l'acide phosphonique, confirment que certains engrais autorisés en Bio contiennent de l'acide phosphonique mais ne nous ont pas permis de mettre en évidence un lien direct avec sa présence dans le vin. Aucun parmi ceux expérimentés dans le programme *ITIVITIBIO* n'a donné d'acide phosphonique dans les raisins Bio après son application à la vigne [3]. Les engrais liquides issus de marcs (Bio et conventionnels) utilisés en amendement par les vignerons Bio, montrent, après analyses, la présence d'acide phosphonique. Les vignerons utilisent traditionnellement ce type d'engrais à raison d'une application un rang sur deux, en inter-rang à la dose de 3 à 4 to/ha en moyenne tous les deux ans.

Les résultats du projet *RESIDVINBIO* financé par la Région Occitanie, coordonné par Sudvinbio en partenariat avec l'IFV et les laboratoires Dubernet, montrent que le renouvellement plusieurs années de suite de l'apport d'engrais liquide à la dose traditionnelle ou doublée, n'engendre pas la présence à un niveau significatif d'acide phosphonique dans les vins Bio. Ils confirment qu'aux concentrations mesurées dans l'engrais liquide, il n'y a pas de risque de contaminer les vins en acide phosphonique et que ces engrais liquides peuvent continuer à être utilisés en Bio. L'usage traditionnel d'engrais liquide ne peut donc pas remettre en cause la conformité Bio des vins. Ce résultat est important pour la filière Bio car l'engrais liquide est un engrais organique d'un bon rapport qualité/prix permettant de plus, la valorisation des déchets de la filière viti-vinicole. Cela contribue à l'économie circulaire de la filière [5].

2.2. 2.2 Contaminations croisées au chai

2.2.1. Liés aux matériaux plastiques

La mise en contact des vins avec des matériaux plastiques utilisés en vinification (tuyaux, tapis à vendange, résines époxy) est suspectée d'être une des causes de la présence de phtalimide dans le vin. En effet, cette molécule sert également à fabriquer du caoutchouc ou à stabiliser du polychlorure de vinyle (PVC) et peut être utilisé comme agents de polymérisation de certaines résines époxy. Toutefois, cette hypothèse n'a pas été confirmée dans nos essais jusqu'à présent.

2.2.2. Liés à l'analyse

Une hypothèse a été proposée par une étude menée par un laboratoire membre de Relana (Labor Friedle GmbH). Elle tend à montrer que les faibles teneurs de phtalimide retrouvées, seraient un artefact formé lors de l'analyse elle-même par GC-MS/MS. Une réaction de l'anhydride phtalique avec des amines contenues dans le vin à haute température (lors de l'analyse par GC, dans l'injecteur), en serait à l'origine (figure 3). Or, l'anhydride phtalique est le précurseur pour la synthèse industrielle des phtalates et est présent dans plusieurs matériaux utilisés en vinification (tuyaux, tapis à vendange, résines époxy...). Les premiers essais pour reproduire cette hypothèse dans nos conditions n'ont pas abouti à une production de phtalimide [6].

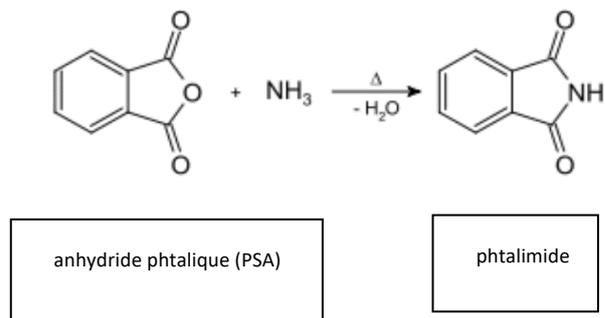


Figure 3. Formation du phtalimide par réaction de l'anhydride phtalique (précurseur des phtalates) avec des amines du vin durant l'analyse par GCMSMS (haute température).

2.2.3. Liés à la mise en commun d'équipements de cave entre vinification Bio et conventionnelle

Mené par Vignerons Bio Nouvelle Aquitaine et l'Institut Français de la Vigne et du Vin, les projets *QUALVINBIO* (2017-2020) et *Vins Sans* (2021-2023), soutenus par la Région Nouvelle Aquitaine, ont permis d'étudier les risques de contamination croisée, liés à la mise en commun d'équipements de cave entre des vinifications Bio et conventionnelle (cas des ateliers mixtes, caves coopératives ou prestataires de service). Les expérimentations menées à la fois en conditions maîtrisées, en laboratoire et en cave expérimentale, ainsi qu'en conditions réelles dans des exploitations, ont permis de faire un point sur l'origine de ces contaminations croisées en cave. A noter que pour des raisons de coût, l'acide phosphonique et le phtalimide n'ont pas été étudiés dans le programme *QUALVINBIO*. En revanche, le programme *Vins sans* s'est focalisé sur ces deux molécules [5,6].

L'étude en laboratoire a mis en évidence des phénomènes significatifs d'adsorption-désorption des molécules phytosanitaires par trois matériaux : PVC, caoutchouc et bois.

L'adsorption par les matériaux est mesurée par la réduction des concentrations dans le vin conventionnel mis en contact avec les matériaux pendant 3 mois, par rapport au même vin, non mis en contact. Elle est variable selon

les types de matériaux, et les molécules. Les réductions (toutes molécules confondues) sont plus importantes avec le PVC et le caoutchouc (respectivement 72 et 68% d'adsorption), moindres mais restent significatives avec le bois (52%) et nulles avec l'inox (tableau 2). Les concentrations mesurées dans les vins Bio semblent démontrer un phénomène de relargage ou « désorption » des molécules par les matériaux. La désorption se fait dès le 1^{er} mois. On n'observe pas d'impact du rinçage sur la désorption. Ces essais menés en laboratoire, ont permis de mettre en évidence un risque de contaminations croisées non négligeable, dû aux matériaux, même après un rinçage à l'eau.

Tableau 2. Réductions moyennes en pourcentage entre les concentrations en molécules dans le vin non mis en contact avec les matériaux et le vin mis en contact pendant 3 mois à 12°C- Essais en laboratoire IFV 2019 -Programme *QUALVINBIO*.

molécules	Réductions en % INOX	Réductions en % PVC	Réductions en % CTC	Réductions en % BOIS
ametoctradine	-1%	-69%	-89%	-65%
boscalid	-2%	-94%	-86%	-64%
cyprodinil	1%	-90%	-90%	-70%
dimetomorphe	3%	-59%	-39%	-41%
fenhexamide	-1%	-81%	-74%	-41%
fludioxonil	11%	-98%	-98%	-95%
fluopicolide	-1%	-94%	-82%	-42%
fluopyram	-3%	-58%	-58%	-28%
pyrimethanil	0%	-72%	-67%	-47%
spiroxamine	-5%	0%	2%	-29%
tebuconazole	1%	-72%	-72%	-46%
	0%	-72%	-68%	-52%

L'étude en cave expérimentale a permis d'étudier quatre étapes jugées « critiques » durant la transformation, le pressurage, la filtration, les transferts et l'élevage en barriques.

Concernant le pressurage, aucune contamination croisée significative n'a été mise en évidence à cette étape, que ce soit en pressurage direct du moût en vinification en rosé ou en pressurage du marc en vinification en rouge.

Concernant les filtrations, la présence de contaminations lors de filtration sans rinçage entre un vin conventionnel et un vin Bio a été constatée. Elles sont plus importantes avec les filtrations sur plaque 20*20 KDS15 qu'avec les filtrations sur cartouches polypropylène et membranes polyéthersulfone. La majorité des contaminations se fait dans les tous premiers litres filtrés. Les filtrations réalisées avec rinçage entre le vin conventionnel et le vin bio ont montré qu'un rinçage à l'eau froide était souvent insuffisant pour éliminer totalement la contamination croisée liée à la filtration sur plaques, ou sur cartouches. En revanche, une régénération à l'eau chaude pendant 30 minutes a montré une très bonne efficacité car aucune molécule phytosanitaire dans le vin bio filtré n'a été retrouvée (tableau 3).

Tableau 3. Filtration sur plaques 20*20 KDS15 vin bio – modalités avec et sans rinçage eau chaude -résultats en mg/L-IFV 2020. Programme *QUALVINBIO*. ND : non détecté. NQ : non quantifié.

		Vin bio							
molécules	témoin	rinçage eau froide				regeneration eau chaude			
		0-5 L	5-15 L	15-30 L	totalité vin Bio	0-5 L	5-15 L	15-30 L	totalité
ametoctradine	ND	0,026	0,012	0,005	0,011	ND	ND	ND	ND
boscalid	ND	NQ	ND	NQ	NQ	ND	ND	ND	ND
dimetomorphe	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	ND	ND	ND
fenhexamide	NQ	0,004	0,002	0,001	0,002	NQ	NQ	NQ	NQ
fenpyrazamine	ND	NQ	NQ	NQ	NQ	ND	ND	ND	ND
fluopicolide	ND	NQ	NQ	ND	NQ	ND	ND	ND	ND
fluopyram	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
fluxapyroxad	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
iprovalicarb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
pyrimethanil	NQ	0,003	0,001	NQ	0,001	NQ	NQ	NQ	NQ
somme m.a		0,032	0,015	0,006	0,015	0,0	0,0	0,0	0,0

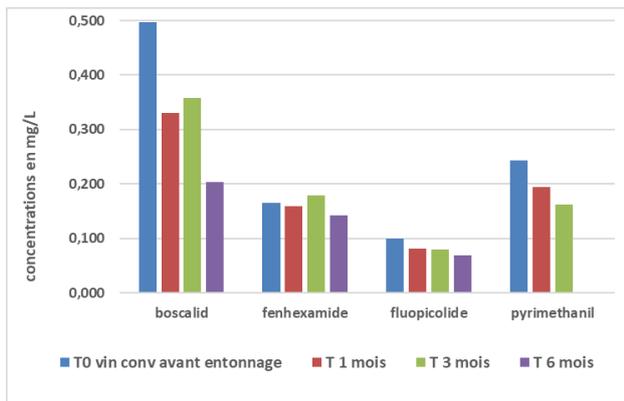
Concernant les transferts, les essais menés sans rinçage entre le transfert d'un vin conventionnel et celui d'un vin Bio, montrent des contaminations du vin Bio en molécules phytosanitaires, notamment dans les tous premiers litres transférés (tableau 4). Un simple rinçage à l'eau froide du matériel (tuyau et pompe) n'est pas totalement efficace car on retrouve encore des traces de résidus dans toutes les fractions de vin Bio transféré. Ces essais menés en conditions expérimentales ont permis de mettre en évidence des risques de contaminations croisées significatives, soit par mélanges (vin précédent restant dans les canalisations et pompes : points morts, gouttelettes adhérentes aux parois...), soit par adsorption des molécules phytosanitaires sur le PVC, puis désorption. A noter que les risques de contaminations croisées sont fonction des volumes transférés. Une procédure complète de nettoyage - pré-lavage/nettoyage chimique/ rinçage – est donc recommandée pour éviter les contaminations.

Tableau 4. Essais transferts– modalités sans rinçage-résultats en mg/L-IFV 2019. Programme *QUALVINBIO*. ND : non détecté. NQ : non quantifié.

molécules	Vin conventionnel	Vin bio			
	témoin	0-10L	10-20L	20-30L	
ametoctradine	0,029	ND	NQ	ND	NQ
boscalid	0,013	ND	NQ	ND	NQ
dimetomorphe	0,038	ND	NQ	NQ	NQ
fenhexamide	0,285	NQ	0,008	0,002	0,005
fenpyrazamine	0,051	ND	0,002	ND	NQ
fluopicolide	0,031	ND	0,001	NQ	NQ
fluopyram	0,002	ND	ND	ND	ND
fluxapyroxad	0,007	ND	ND	ND	ND
iprovalicarb	0,064	ND	0,002	ND	NQ
pyrimethanil	0,092	NQ	0,003	NQ	0,001
somme m.a	0,610	0,000	0,015	0,002	0,006

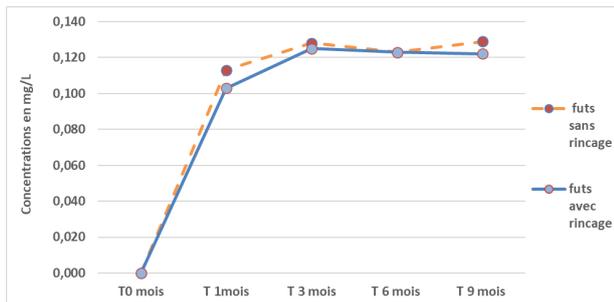
Concernant l'élevage en barriques, les essais ont mis en évidence la présence de contaminations croisées liées à l'adsorption de résidus par des fûts ayant contenu du vin conventionnel pendant quelques mois. Un vin conventionnel a été réparti dans 6 barriques en chêne de petite taille (10 L). Une diminution des concentrations des différentes molécules a été observée au cours de la conservation du vin conventionnel pendant 6 mois en barriques. (figure 4). Cela semble démontrer une absorption par les barriques des différentes molécules. Les réductions des concentrations sont variables selon les molécules. Toutes molécules confondues, la réduction des concentrations dans le vin conventionnel est de 43% entre T0 et T6 mois. Elle est significative dès le premier mois de stockage.

Figure 4. Teneurs moyennes en mg/L de quelques molécules dans un vin conventionnel stocké 6 mois dans des barriques-IFV 2018-2019 - Programme *QUALVINBIO*.



Au 6^e mois, le vin biologique est entonné, avec ou sans rinçage des barriques. Le rinçage comprend trois phases d'environ 1 minute chacune (eau froide, eau chaude, eau froide). La contamination se fait par désorption des molécules par le bois dans le vin Bio, dès le premier mois d'élevage (figure 5). On n'observe pas d'impact du rinçage des barriques sur la désorption.

Figure 5. Cinétique de contamination du vin bio par les barriques, toutes molécules confondues (moyennes des 6 futs en mg/L) - IFV 2020 - Programme *QUALVINBIO*.



L'étude en propriétés a été menée dans plusieurs domaines présentant les risques de contaminations croisées importants et pour lesquels la traçabilité du raisin au vin était assurée. Ils ont été sélectionnés en 2018 et suivis pendant les trois années d'étude. L'expertise des sites sélectionnés a montré la présence quasi-systématique d'acide phosphonique dans les vins. La majorité de la contamination semblant provenir soit de contamination croisée au vignoble par la proximité de parcelles conventionnelles, soit au chai dans le cas des ateliers mixtes. Les observations montrent que les contaminations sont fortement liées au millésime et à la pression parasitaire. Sur des millésimes avec faible pression parasitaire comme 2019, les contaminations croisées diminuent. Sur chacun des sites suivis, des préconisations ont ainsi été proposées pour diminuer la contamination pesticide, notamment sur les procédures de nettoyage au chai qui doivent être très strictes. Parler de contamination croisée auprès de prestataires (filtration, machine à vendanger...) peut également permettre d'anticiper des risques.

3. Moyens de maîtrise

Les vignerons Bio sont très attentifs aux risques de contaminations croisées et mettent en place des mesures de prévention de ces risques, notamment au moment de la conversion en Bio de leurs parcelles.

Afin de se protéger des risques de contaminations lors de la conversion de son vignoble en Bio, le vigneron est invité, en premier lieu, à diagnostiquer sur son parcellaire les zones à risque vis à vis des dérives de pulvérisation du voisinage conventionnel. Cela consiste à formaliser un relevé parcellaire des bordures proches des zones de cultures conventionnelles en prenant principalement comme indicateurs : les distances entre parcelles, le sens du vent et la topographie. Des analyses de résidus sont envisageables et conseillées, en saison, sur feuille ou sur grappe à des distances variables du bord vers l'intérieur de la parcelle pour préciser le niveau de risque de dérive.

Ainsi, le vigneron pourra définir un plan de prévention des risques de contamination croisée sur son vignoble :

- la plantation de haies ou la prise en compte d'une distance entre parcelles suffisante lors d'une nouvelle plantation.
- des échanges avec les voisins conventionnels : les informer de sa démarche bio et les sensibiliser sur les risques de dérive possibles. Il peut convenir avec eux de pratiques limitant ces dérives : la plus simple étant de couper la pulvérisation en bordure de parcelle et en bout de rangée. Mais des accords de type entraide sont envisageables : l'exploitant Bio traite (en Bio, évidemment) les rangées de bordure de son voisin conventionnel, qui joueront donc le rôle d'écran vis-à-vis de la dérive.

Bien entendu, une vigilance particulière doit être apportée en cas d'utilisation de matériel de pulvérisation mixte. Une procédure de nettoyage spécifique, validée par une analyse résidus doit être décrite et sa mise en œuvre justifiée via la traçabilité.

Si aucune solution ne peut être appliquée, la vendange des raisins touchés ou des zones à risque doit être envisagée séparément. En cas de vendange mécanique, l'ensemble de la rangée sera récolté à part. Les bordures ou les zones à risques seront vendangées en dernier pour éviter le mélange avec le reste de la vendange bio. Le raisin pourra être revendu ou bien vinifié en conventionnel en cas de chai en production mixte (Bio/non Bio).

En chai mixte, les procédures d'hygiène sont primordiales. La séparation de flux dans le temps et l'espace est obligatoire. Certains matériaux ont été identifiés plus à risque dans le cadre du projet aquitain *QUALVINBIO* et nécessitent une surveillance et un nettoyage précis (bois, PVC, caoutchouc).

Enfin, les vignerons Bio mettent en place des procédures de contrôle rigoureuses tout au long de leur processus de production (analyses de résidus) pour garantir l'efficacité de leurs mesures de prévention, complétées par les contrôles des acheteurs.

La certification Bio signifie au moins un contrôle par un obligatoire sur site et des contrôles inopinés par les OC. Les OC peuvent également réaliser des prélèvements de feuilles, de grappes ou de vins pour les analyser.

Afin d'aider les vignerons Bio ou en conversion, une grille a été élaborée par les Vignerons bio de Nouvelle Aquitaine et l'ITAB dans le cadre du projet *SECURBIO* (2011-2013). Il s'agit d'un outil d'auto-diagnostic de la contamination croisée par les pesticides pour les vins Bio.

A travers 8 questions, elle identifie les situations à risque au niveau de l'organisation du parcellaire et du travail à la vigne et à la cave : mixité des exploitations, du matériel à la vigne (Cuma, prestation...), voisinage conventionnel, mixité au chai, barriques d'occasion, prestataire en vinification... Elle prend en compte pour chacune des questions les mesures de prévention des risques mises en œuvre sur l'exploitation. Ainsi, elle comptabilise les situations pouvant engendrer une contamination croisée afin de définir un niveau de risque de contamination croisée sur une échelle de 1 (risque très faible) à 3 (risque fort). Cette grille peut être fournie par les partenaires de ce projet.

4. Conclusion

Les résultats des investigations menées dans nos expérimentations régionales pour identifier les origines de la présence de résidus dans les vins Bio montrent que le problème est complexe et que les sources de contamination peuvent être multiples. Des traces d'acide phosphonique sont fréquemment retrouvées dans les vins Bio à un niveau quantifié qui correspondent à un « bruit de fond » et dont l'origine n'est pas clairement identifiée. Une vigilance au niveau des étapes de filtration, de transfert et d'élevage en barriques ayant été en contact avec du vin conventionnel est conseillée afin d'éviter les risques de contaminations croisées liées à l'adsorption-désorption de résidus par le PVC (pour la filtration et les transferts) et par le bois (pour les barriques).

Des pistes peuvent être écartées à la suite de ces essais, mais les résultats ne permettent pas encore d'élaborer des préconisations visant à éviter ce « bruit de fond » de résidus d'acide phosphonique et dans une moindre mesure d'autres molécules phytosanitaires dans les vins Bio. C'est pourquoi, nos travaux se poursuivent avec le programme *BioApVin*, financé par la Région Nouvelle Aquitaine qui portera spécifiquement sur l'acide phosphonique.

En conclusion, il existe des outils permettant d'avoir une démarche pro-active pour limiter les risques de contaminations des vins Bio avec des pesticides et les professionnels les utilisent. Ainsi, les mesures préventives et de contrôle garantissent la conformité Bio des vins.

La filière a su identifier les risques réels de contamination des vins Bio et mettre en place des outils de prévention. Elle reste néanmoins mobilisée pour poursuivre des investigations afin de caractériser au mieux l'origine de ce bruit de fond.

5. Références

1. M. Grinbaum. Des minimis pour l'analyse de résidus de produits phytosanitaires dans les vins. *Revue française d'œnologie*, **300** (2017). Lien site IFV : <https://www.vignevin.com/article/de-la-notion-de-minimis-pour-lanalyse-des-residus-phytosanitaires-dans-les-vins/>
2. S. Becquet. Guide sur les résidus de pesticides dans les vins bio. Séminaire de clôture du programme *Securbio* (2014). <https://www.securbio.fr/doc/>
3. M. Grinbaum. Les contaminations croisées dans les vins bio de la vigne au chai. Projet *ITIVITIBIO* : Résultats d'expérimentation. Journée technique viticole *AREDDVI* (2023).
4. M. Grinbaum, S. Becquet, E. Vinsonneau. Livret *VBNA*. Résidus de pesticides dans les vins bio : contaminations croisées au vignoble et au chai. Zoom sur le phtalimide et l'acide phosphonique. Premiers résultats du programme *Vins Sans Résidus* (2023).
5. V. Pladeau, M. Grinbaum, V. Bouazza. Les engrais liquides appliqués au sol peuvent-ils contaminer les vins bio en acide phosphonique ? *Revue des œnologues et des techniques vitivinicoles et œnologiques* **186** (2023).
6. A. Hubert, M. Grinbaum, S. Becquet, E. Vinsonneau. Plaquette *VBNA*. Gestion de la contamination croisée par les pesticides dans les vins bio. Résultats du programme *QualVinBio* (2021).