



## Impact des procédés de clarification sur les résidus de produits phytosanitaires : mouts, bourbes, fonds de cuve, vins.

M. Grinbaum : IFV Pôle Rhône-Méditerranée - Tél : 04 90 40 02 71 [magali.grinbaum@vignevin.com](mailto:magali.grinbaum@vignevin.com)

## Impact des procédés de clarification sur les résidus de produits phytosanitaires : mouts, bourbes, fonds de cuve, vins.

### Introduction

La valorisation des bourbes par filtration, que cela soit par filtre rotatif sous vide, filtre presse ou filtre tangentiel est quasiment généralisée. Les bourbes ont en effet un potentiel qualitatif élevé, à la fois d'un point de vue aromatique et gustatif. La réduction des pertes de vins par filtration des fonds de cuve ou/et rétentats se développe dans tous les pays producteurs, l'objectif étant à la fois économique et environnemental. La filtration de ces produits chargés en particules en suspension pose la question de la possible contamination des vins en molécules phytosanitaires. Une hypothèse souvent avancée est en effet que les bourbes et fonds de cuves concentrent les résidus de pesticides. L'objectif de l'étude est d'une part, de caractériser les résidus dans les bourbes et fonds de cuve à travers des bilans matières et d'autre part, de préciser si la filtration de ces produits constitue ou non un risque d'enrichissement des vins en produits phytosanitaires. Suite aux premiers résultats, l'étude a été élargie à la filtration des vins.

### Protocole expérimental

#### Traitements phytosanitaires

Pour les besoins de l'expérimentation, les traitements phytosanitaires sont faits indépendamment de la réelle pression parasitaire. Afin de pouvoir travailler sur les molécules d'intérêt à des teneurs en résidus suffisamment élevées à la récolte (mais toutefois inférieures aux LMR ou limites autorisées dans les raisins), les applications se font à dose d'homologation et respectent les délais avant récolte.

Le choix des molécules phytosanitaires est fait en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Des expérimentations préliminaires sur du Cabernet Sauvignon vinifié en rosé ont permis de cibler quatre caractéristiques : masse molaire, solubilité dans l'eau, coefficient de partage octanol/eau (Kow) et coefficient de partage carbone organique/eau (Koc). La solubilité, exprimée en mg/L est la quantité maximale qui peut être dissoute dans l'eau, à une température donnée. Le Kow donne une indication sur le caractère hydrophile/hydrophobe des molécules et sur leur polarité. Le Koc est un indicateur utilisé en agronomie pour caractériser l'adsorption des pesticides sur les particules du sol (tableau1).

#### Vinifications et bilans matières

Les vinifications sont réalisées en cave expérimentale sur des lots d'environ 500 kg unitaires, dans des conditions opératoires voisines de celles rencontrées en cave de production : rendements de pressurage proches de 0.77 l/Kg en rosé et 0.80 l/Kg en rouge, 10 % en volume de bourbes, 4 à 6 % en volume de fond de cuve.

Des prélèvements sont réalisés à chaque stade : moût avant et après débouillage, bourbes, filtrat de bourbes, vin fin fermentation alcoolique (fin FA), fond de cuve, filtrat de fond de cuve. Sur ces échantillons sont réalisées des analyses multi résidus (cf. méthode d'analyse décrite dans article de juillet 2017 partie 1/3) et une caractérisation des particules en suspension : turbidité, matières en suspension humides (MESh) en poids et volume, par centrifugation de laboratoire à 6000 g pendant 10 minutes. En 2015, un premier bilan matière a été réalisé sur un rosé. En 2016, les essais ont porté sur 8 lots enzymés ou non : deux rosés, deux rouges vinifiés en phase solide, deux rouges vinifiés en phase liquide après chauffage et deux vins doux naturels (VDN).

### **Outils de clarification des bourbes et fonds de cuve**

Les bourbes et fonds de cuve sont séparés par décantation statique puis filtrés :

- Sur un filtre presse de laboratoire, de 19.6 cm<sup>2</sup> de surface filtrante. La filtration est réalisée sur une perlite 2.8 darcies, mélangée aux produits à filtrer, l'ensemble étant maintenu sous agitation. Le flux de filtration est assuré par de l'azote, sous des pressions de 0 à 3 bars.
- Sur un filtre tangentiel à disque rotatif, de surface filtrante 0.2 m<sup>2</sup>, mis à notre disposition par la société Juclas.

### **Filtration des vins**

Des essais complémentaires de filtration sur vin ont été réalisés à deux échelles :

- Échelle laboratoire (5 litres), pour un screening de différents médias filtrants : cellulose, perlites, kieselguhrs, plaques, membranes, fibres végétales sélectives, charbon.
- Échelle pilote, sur un filtre plaque 20\*20.

## **Résultats**

### **Concentration des résidus dans les bourbes et fonds de cuve**

Les expérimentations réalisées mettent en évidence une très forte concentration des résidus phytosanitaires dans les bourbes et, dans une moindre mesure, dans les fonds de cuve. En prenant comme indicateur global la somme des concentrations en résidus, les bourbes peuvent être jusqu'à 16 fois plus concentrées en résidus que les mouts débouillés correspondants et les fonds de cuve jusqu'à 4 fois plus concentrés que les vins soutirés.

En parallèle, l'opération de débouillage par décantation statique a pour conséquence un fort abattement des résidus dans les mouts : 50 à 60 % en poids des produits phytosanitaires présents après pressurage sont éliminés (tableau 2).

La réduction des résidus par débouillage dépend essentiellement de deux facteurs :

-la plus ou moins bonne élimination des particules en suspension. A titre d'illustration, le mout de grenache rosé débouillé sans enzymes pectolytiques, d'une turbidité de 300 NTU, contient 25 % de résidus en plus que celui débouillé en présence d'enzymes et d'une turbidité de 7 NTU.

-le type de molécules phytosanitaires présentes dans le moût.

En effet, le fait que certaines molécules sont bien éliminées par débouillage, alors que d'autres le sont beaucoup moins, est à rapprocher à une « liaison » plus ou moins importante de ces molécules aux particules en suspension. Par exemple, les résidus d'indoxacarb initialement présents après pressurage se retrouvent à 94 % en poids dans les matières solides des bourbes. Ils sont fortement liés aux matières en suspension décantables (MES). A l'opposé, les résidus d'iprovalicarb sont peu liés aux MES et ne se retrouvent qu'à 7% en poids dans les matières solides des bourbes (tableau 3).

Les molécules utilisées lors de cette étude peuvent être classées en deux catégories :

- Celles assez fortement liées aux MES dans les moûts, donc préférentiellement sous forme « particulaire » : ametoctradine, cyprodinil, fludioxonil, indoxacarb, quinoxyfen, spiromaxime, trifloxystrobine.
- Celles peu liées aux MES dans les moûts, donc préférentiellement sous forme « dissoute » : fluopyram, iprovalicarb, boscalid, fenhexamide.

La « liaison » des molécules aux MES peut s'expliquer par différents phénomènes :

- Formation de précipités, les molécules de produits phytosanitaires étant globalement peu solubles en phase aqueuse.
- Fixation dès la vigne aux parties solides se retrouvant in fine dans les bourbes (par exemple fragments de pellicules)
- Adsorption sur les MES.

Ces phénomènes d'adsorption sur la surface de MES ont été confirmés par des essais de laboratoire, consistant à rajouter 20 g de particules, séparées par centrifugation, à un litre de mout clarifié, l'ensemble étant maintenu en agitation à froid pendant 4 heures. Les résultats soulignent une adsorption importante sur les MES rajoutées, de cyprodinil et fludioxonil, ainsi que l'absence d'adsorption significative d'iprovalicarb (tableau 4).

L'adsorption des molécules de produits phytosanitaires sur les particules solides est bien connue et très largement étudiée dans le cas des sols, car elle conditionne leur dispersion dans l'environnement. Son intensité dépend des caractéristiques physico-chimiques des molécules, et notamment du coefficient de partage Koc, permettant de prévoir leur comportement. Les mêmes phénomènes d'adsorption sont mis en évidence dans le cas des moûts, et, malgré les fortes différences en termes de composition et d'équilibre physico-chimique (pH notamment), le Koc est assez bien « relié » à nos observations.

### **Filtration des bourbes et fonds de cuve**

La filtration sur perlite des bourbes permet de retenir la majorité des substances actives. Sur la totalité des résidus, et sur l'ensemble des essais réalisés, le pourcentage moyen d'abattement par filtration est proche de 88%. Globalement, les teneurs en résidus des filtrats sont soit du même ordre de grandeur que celles des mouts débourbés, soit inférieures et ceci quelles que soient les molécules. Il n'y a donc peu voire aucun risque de contamination lié à la valorisation des bourbes avec ce type de filtration. La filtration tangentielle sur disque céramique donne des résultats similaires à la filtration sur filtre presse (tableau 5).

L'efficacité de la clarification des bourbes sur l'élimination des résidus, exprimée en taux d'abattement, est fonction :

- Des molécules de produits phytosanitaires présentes. On retrouve les deux groupes de molécules précédemment décrits. Celles fortement liées aux MES sont très bien éliminées par filtration, alors que celles présentes majoritairement sous forme dissoute, peu concentrées dans les bourbes, sont moins bien éliminées par clarification.
- Des teneurs en particules solides dans les bourbes.
- De l'efficacité de la clarification. Si le filtre presse et filtre tangentiel ont des performances voisines en terme de clarification à l'échelle des moûts, la centrifugation de laboratoire à 6000 g n'élimine pas la totalité des particules fines et des agrégats colloïdaux. Les surnageants de centrifugation de bourbes ont une turbidité plus élevée que les filtrats, et présentent des teneurs en résidus supérieures.

Dans le cas de la filtration des lies, on observe globalement les mêmes phénomènes que lors de la filtration des bourbes. Les teneurs en résidus des filtrats sont toutes inférieures ou égales aux teneurs mesurées dans les vins fin FA et ceci, quelles que soient les molécules. Il n'y a donc pas de risque de contamination en résidus de produits phytosanitaires lié à la valorisation des fonds de cuve (figure 1).

## Filtration des vins

Suite aux résultats obtenus sur bourbes et lies, nous avons réalisés des essais complémentaires de filtration des vins.

Globalement, la clarification sur vin est peu efficace sur la rétention des résidus, avec des taux d'abattement, sur l'ensemble des molécules, variant de 0 à 20 % selon les techniques de filtration utilisées. Ceci peut s'expliquer par la faible teneur en MES des vins, une solubilité accrue des molécules en milieu alcoolique et une plus faible adsorption sur les particules colloïdales ou décantables, en raison de la présence d'alcool.

On peut cependant observer des réductions significatives des teneurs en résidus par filtration pour certaines molécules, notamment celles classées dans le groupe des molécules ayant une affinité pour les MES en phase aqueuse. Parmi les techniques de filtration testées, la filtration sur plaque est la plus efficace. A titre d'illustration, il a été mis en évidence des taux d'abattement de trifloxystrobine, ametoctradine et spiroxamine de 50 à 70 % sur plaques stérilisantes. Les rétentions des résidus augmentent lorsque la perméabilité diminue. En d'autre terme, plus la filtration est serrée, plus l'élimination est importante. La filtration sur plaque est totalement inefficace sur des molécules comme iprovalicarb ou fluopyram, ces molécules devant être entièrement sous forme dissoute dans les vins.

Des essais complémentaires ont été réalisés sur des médias dont l'objectif est la séparation par adsorption et non la clarification : charbons et fibres végétales sélectives. Ces médias filtrants sont très efficaces sur l'élimination des molécules de produits phytosanitaires, avec cependant des efficacités variables selon les molécules. Les phénomènes physico-chimiques d'adsorption sont différents de ceux intervenants à l'échelle particulaire. Le point clé est la sélectivité de l'adsorption, l'objectif étant la non rétention des composés d'intérêt des vins.

## Conclusion

La sédimentation des particules en suspension a pour conséquence une forte concentration de résidus de produits phytosanitaires dans les bourbes et, dans une moindre mesure, dans les fonds de cuve. La clarification par filtration de ces produits permet de retenir près de 80 à 90% des résidus. La valorisation des bourbes et fonds de cuve ne constitue donc pas un risque de contamination des vins en molécules phytosanitaires. Sur vin, la clarification par filtration est moins efficace sur l'élimination des résidus. L'utilisation d'adsorbants peut permettre de réduire les concentrations. La prise en compte des propriétés physico-chimiques des molécules phytosanitaires offre de nouvelles perspectives pour une meilleure gestion du risque résidus dans les vins.

## Références bibliographiques

- Oliva, J., A. Barba, P. Paya and M. A. Camara (2006). "Disappearance of fenhexamid residues during wine-making process." *Commun Agric Appl Biol Sci* 71(2 Pt A): 65-74.
- Cus F., Basa Cesnik H., SpelaVelikonja B. et al. (2010) Pesticide residues in grapes and during vinification process, *Food Control* 21, 1512-1518.
- FV 1378, B. Médina, Dosage des résidus de pesticides dans le vin (par GC/MS ou LC/MS-MS) après extraction par la méthode QuEChERS, OENO-SCMA 10-4 [4].
- Grinbaum M. (2012) Impact des itinéraires œnologiques sur les teneurs en résidus dans les vins – Compte-rendu technique 2012 – CPER LR
- Desseigne J.M., Davaux F. (2014) Etude de nouveaux procédés de clarification des bourbes et fonds de cuve. Rhône en VO.N°8, 60-67.

**Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des molécules phytosanitaires appliquées en 2016**

Substances actives	Poids moléculaire en g	Log KOW à 20° et pH 7	Solubilité dans eau à 20°C en mg/L	Log KOC (coefficient de partage sol/eau)
ametoctradine	275,4	4,4	0,2	3,9
boscalid	343,2	3,0	4,6	2,9
cyprodinil	225,3	4,0	20	3,2
fenhexamide	302,2	3,5	14	2,7
fludioxonil	248,2	4,1	1,8	5,2
fluopyram	396,7	3,3	16	2,4
indoxacarbe	527,8	4,7	0,2	3,7
iprovalicarbe	320,4	3,2	18	2,0
kresoxym-methyl	313,4	3,4	2,0	2,5
quinoxifen	308,1	4,7	0,1	4,4
spiroxamine	297,5	2,9	405	3,3
trifloxystrobine	408,4	4,5	0,6	3,4

**Tableau 2. Concentration des résidus dans les bourbes en mg/L – exemple Rosé 1. IFV 2016**

Molécules	Mout avant débouillage	Mout débouillé	Bourbes	Facteur de concentration dans les bourbes*	Taux d'abattement par débouillage
indoxacarb	0,036	0,001	0,377	370	97%
ametoctradine	0,352	0,072	3,200	44	79%
fludioxonil	0,226	0,044	1,918	44	81%
spiroxamine	0,012	0,005	0,074	14	58%
cyprodinil	0,025	0,012	0,126	10	53%
boscalid	0,094	0,053	0,383	7	44%
fenhexamide	0,514	0,332	1,741	5	35%
fluopyram	0,005	0,005	0,013	3	NS**
iprovalicarb	0,140	0,123	0,321	3	12%
<b>Total des substances mesurées</b>	<b>1,42</b>	<b>0,65</b>	<b>8,27</b>	<b>13</b>	<b>54%</b>

**Tableau 3 : exemples de répartition en poids des molécules dans le moût, les fractions liquides et solides des bourbes- rosé 2. IFV 2016**

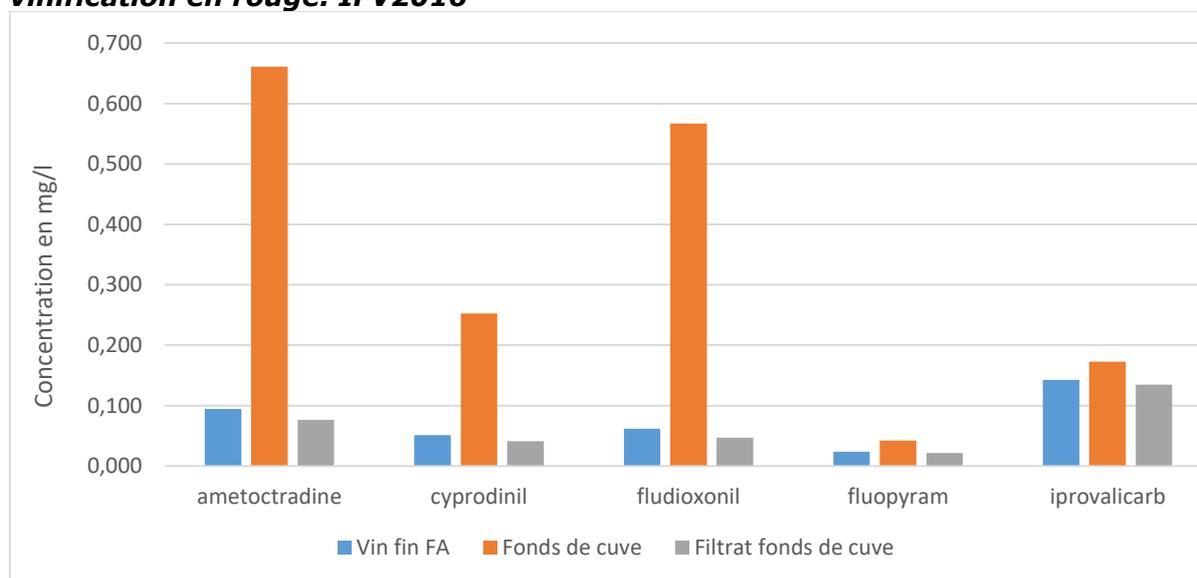
Pourcentage en poids dans chaque fraction	Mout débouillé	Bourbes	
		fraction liquide	fraction solide
<b>indoxacarb</b>	3%	3%	94%
<b>fludioxonil</b>	18%	4%	78%
<b>iprovalicarb</b>	79%	14%	7%
<b>fluopyram</b>	87%	7%	6%

**Tableau 4 : Adsorption des molécules phytosanitaires sur les particules en suspension**

Molécules mg/L	Mout après débouillage	Mout avec rajout de 20 g de MES	Taux d'abattement par les MES rajoutées
cyprodinil	0,011	0,004	67%
fludioxonil	0,061	< LQ	Au moins 83%
iprovalicarb	0,111	0,100	10%

**Tableau 5. Elimination des résidus phytosanitaires par filtration des bourbes - exemple thermo IR 2016**

Grenache thermo en mg/L	mout débouillé	bourbes totales	filtrat de bourbes perlite	filtrat de bourbes MFT	taux d'abattement par filtration sur perlite
indoxacarb	0,005	0,122	< 0,001	0,001	> 99%
ametoctradine	0,109	0,521	0,056	0,056	89%
fludioxonil	0,093	0,577	0,072	0,044	87%
fluopyram	0,011	0,016	0,009	0,010	44%
iprovalicarb	0,091	0,107	0,083	0,093	22%

**Figure 1. Concentration des résidus dans les fonds de cuve et filtration. Exemple vinification en rouge. IFV2016**

Copyright MatéVi. Toute reproduction totale ou partielle des contenus est strictement interdite. Pour pouvoir les diffuser, contactez-nous.