

2019

La chronique verte

Sommaire

1 à 7 Chronique verte

Actualité réglementaire

Impact des procédés de clarification sur les résidus de produits phytosanitaires

8 à 11

La réglementation sur les Zones de Non Traitement (ZNT)



Actualité réglementaire

L'actualité réglementaire en matière de produits phytosanitaires a été chargée depuis un an, en voici quelques rappels pour l'année qui vient de s'écouler :

NEONICOTINOIDES

L'Efsa confirme le risque pour les abeilles : l'agence européenne de sécurité des aliments a publié le 28 février la mise à jour de son évaluation des risques concernant la clothianidine, l'imidaclopride et le thiaméthoxam. Ces travaux couvrent les abeilles domestiques mais aussi les abeilles sauvages comme les bourdons et les abeilles solitaires. Les experts de l'Efsa concluent que ces néonicotinoïdes représentent globalement un risque pour ces insectes. Les conclusions sont variables, en raison de facteurs tels que l'espèce d'abeille, l'utilisation prévue du pesticide et la voie d'exposition. Certains risques faibles ont été identifiés mais, dans l'ensemble, le risque pour les trois types d'abeilles évaluées est confirmé. La présence de résidus d'imidaclopride dans le pollen et le nectar de colza, d'hiver et de printemps, constitue par exemple un risque faible pour les abeilles domestiques, mais un risque élevé pour les bourdons.

En UE trois néonicotinoïdes limités aux serres permanentes : suite à cet avis de l'Efsa, les experts des États membres de l'UE, ont finalement adopté le 27 avril la proposition de la Commission européenne de limiter aux seuls usages sous serres permanentes l'utilisation des 3 molécules de la famille des néonicotinoïdes (clothianidine, imidaclopride et thiaméthoxam), déjà restreinte depuis 2013.

La France va plus loin : l'interdiction française de l'utilisation des néonicotinoïdes vise l'ensemble des usages, y compris ceux sous serres restant autorisés dans la réglementation européenne pour l'imidaclopride, la clothianidine et le thiaméthoxam. L'Anses a fixé cette restriction au 1^{er} septembre 2018, en retirant ou restreignant l'AMM de 36 produits. Cette interdiction touche 5 molécules, listées dans le décret n° 2018-675 du 30 juillet 2018, paru au JO du 1^{er} août 2018 : acétamipride, clothianidine, imidaclopride, thiaclopride et thiaméthoxam.

A noter que le thiaméthoxam était le seul néonicotinoïde autorisé en France sur vigne pour l'usage cicadelles. Il ne pourra donc plus être utilisé à partir de la prochaine campagne.

PERTURBATEURS ENDOCRINIENS

Le 20 avril 2018 est paru le règlement (UE) 2018/605 modifiant l'annexe II du règlement (CE) n°1107/2009, établissant des critères scientifiques permettant d'identifier une substance phytopharmaceutique perturbateur endocrinien (PE).

Ces critères sont les suivants :

- La substance présente un effet indésirable chez un organisme intact ou ses descendants, à savoir un changement dans la morphologie, la physiologie, la croissance, le développement, la reproduction ou la durée de vie d'un organisme, d'un système ou d'une (sous-) population qui se traduit par l'altération d'une capacité fonctionnelle ou d'une capacité à compenser un stress supplémentaire ou par l'augmentation de la sensibilité à d'autres influences.
- Elle a un mode d'action endocrinien, c'est-à-dire qu'elle altère la ou les fonctions du système endocrinien.
- L'effet indésirable est une conséquence du mode d'action endocrinien.

L'utilisation de ces critères pour l'évaluation des produits phytopharmaceutiques, est prévue à compter du 10/11/18 y compris pour les substances pour lesquelles une évaluation ou une réévaluation est en cours. Afin de garantir une application normalisée de ces nouveaux critères définis, un document guide d'orientation, donnant les lignes directrices harmonisées, a été publié par l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) et l'agence européenne de sécurité des aliments (EFSA), le 7 juin 2018.

Impact des procédés de clarification sur les résidus de produits phytosanitaires

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.

Pour répondre à cette question, l'IFV en partenariat avec la Chambre d'Agriculture des Pyrénées-Orientales et Inter-Rhône, a mis en place en 2015 une étude sur : « l'impact des procédés de clarification sur les résidus de produits phytosanitaires ».

L'objectif de cette 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.

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).

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 |
| kresoxym-methyl | 313,4 | 3,4 | 2 | 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 |

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 débourbage, 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 et une caractérisation des particules en suspension : turbidité, matières en suspension humides (MESH) en poids et en 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 :

- 2 rosés,
- 2 rouges vinifiés en phase solide,
- 2 rouges vinifiés en phase liquide après chauffage,
- 2 vins doux naturels (VDN).

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

- sur un filtre presse de laboratoire, de 19.6 cm² de surface filtrante. La filtration est réalisée sur une perlite 2.8 darciés, 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 m², mis à notre disposition par la société Juclas.

Des essais complémentaires de filtration sur vin ont été réalisés à 2 échelles :

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

Concentration des résidus dans les bourbes et fonds de cuve

Les expérimentations réalisées mettent en évidence une très forte concentration des résidus dans les bourbes et, dans une moindre mesure, dans les fonds de cuve (tableau 2).

**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 |
|-------------------------------|------------------------|----------------|---------|--|-----------------------------------|
| indoxacarbe | 0,036 | 0,001 | 0,377 | 370 | 97,0% |
| ametoctradine | 0,352 | 0,072 | 3,200 | 44 | 79,0% |
| fludioxonil | 0,226 | 0,044 | 1,918 | 44 | 81,0% |
| spiroxamine | 0,012 | 0,005 | 0,074 | 14 | 58,0% |
| cyprodinil | 0,025 | 0,012 | 0,126 | 10 | 53,0% |
| boscalid | 0,094 | 0,053 | 0,383 | 7 | 44,0% |
| fenhexamide | 0,514 | 0,332 | 1,741 | 5 | 35,0% |
| fluopyram | 0,005 | 0,005 | 0,013 | 3 | NS** |
| iprovalicarbe | 0,14 | 0,123 | 0,321 | 3 | 12,0% |
| Total des substances mesurées | 1,42 | 0,65 | 8,27 | 13 | 54,0% |

*Facteur de concentration dans les bourbes : teneur dans les bourbes divisée par teneur dans le mout débouillé **NS : non significatif.

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.

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 mout.

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'indoxacarbe 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'iprovalicarbe sont peu liés aux MES et ne se retrouvent qu'à 7 % en poids dans les matières solides des bourbes (tableau 3).

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

| Pourcentage en poids dans chaque fraction | Mout débouillé | Bourbes | |
|---|----------------|------------------|-----------------|
| | | fraction liquide | fraction solide |
| indoxacarbe | 3% | 3% | 94% |
| fludioxonil | 18% | 4% | 78% |
| iprovalicarbe | 79% | 14% | 7% |
| fluopyram | 87,0% | 7,0% | 6,0% |

...La chronique verte

Les molécules utilisées lors de cette étude peuvent être classées en 2 catégories :

- celles assez fortement liées aux MES dans les moûts, donc préférentiellement sous forme « particulaire » : ametoctradine, cyprodinil, fludioxonil, indoxacarbe, quinoxyfen, spiroxamine, trifloxystrobine.

- celles peu liées aux MES dans les moûts, donc préférentiellement sous forme « dissoute » : fluopyram, iprovalicarbe, boscalid, fenhexamid.

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 1 L 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'iprovalicarbe (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.

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

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

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 débouillés, 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).

**Tableau 5 : Elimination des résidus phytosanitaires par filtration des bourbes
Exemple thermo IR 2016**

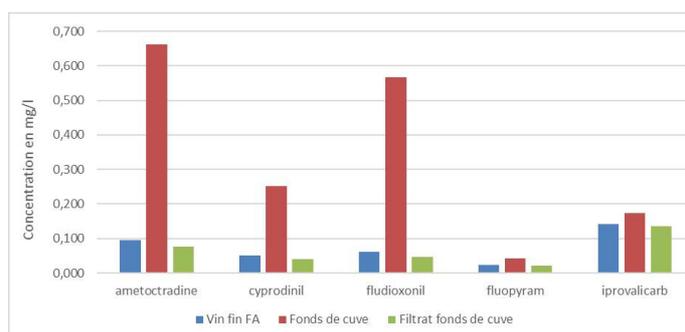
| Grenache thermo en mg/L | Mout débouillé | Bourbes totales | Filtrat de bourbes perlite | Filtrat de bourbes MFT | Taux d'abattement par filtration sur perlite |
|-------------------------|----------------|-----------------|----------------------------|------------------------|--|
| indoxacarbe | 0,005 | 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% |
| iprovalicarbe | 0,091 | 0,107 | 0,083 | 0,093 | 22% |

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 2 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)

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



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.

...La chronique verte

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.