

**INCIDENCE DE TRAITEMENTS
ANTICRYPTOGAMIQUES AVEC DES FONGICIDES ANTI-
MILDIU, EN ABSENCE DE PRESSION PARASITAIRE,
SUR LA COMPOSITION DES RAISINS
ET DES VINS DE CABERNET SAUVIGNON**

**INCIDENCE OF VINE SPRAYINGS WITH DOWNY MILDEW
FUNGICIDES, WITHOUT PARASITIC FUNGI, ON CABERNET
SAUVIGNON GRAPES AND WINES COMPOSITION**

Ph. DARRIET*, Ch. POUPOT*, J.-M. ARMAND**, D. DUBOURDIEU*,
M. CLERJEAU**, Y. GLORIES*, E. BORDEU***,
Ph. PSZCZOLKOWSKI*** et Y. BUGARET**

*Faculté d'œnologie, Université Victor Segalen Bordeaux 2, 351, cours de la libération,
33405 Talence cedex, France

**Unité de Santé des Plantes, Institut National de la Recherche Agronomique,
33883 Villenave d'Ornon cedex, France

***Departamento de Fruticultura y Enología, Facultad de Agronomía, Pontificia Universidad
Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Santiago de Chile, Chile

Résumé : Afin de préciser les conséquences éventuelles sur la composition des raisins et des vins liées à l'application de fongicides sur la vigne, plusieurs modalités de traitements anticryptogamiques utilisant le folpel, le cuivre ou un mélange d'éthylphosphite d'aluminium (fosétyl-Al) et de folpel ont été comparées sur des vignes de cabernet sauvignon au Chili à une modalité sans aucun traitement fongicide contre le mildiou. Dans les conditions de maturation du centre du Chili, l'application des fongicides anti-mildiou pendant la période végétative de la vigne, n'a pas d'effet défavorable sur le niveau de maturité en sucres des raisins, l'acidité et leur composition anthocyanique. Des variations dans les teneurs en 3-mercaptophexanol sont observées, en particulier avec les traitements cupriques de la vigne, mais globalement l'application phytosanitaire anti-mildiou ne conduit pas une modification statistiquement significative de la composition des vins.

Abstract : Vine sprayings with fungicides is necessary in most vineyards of the world since the second half of the 19th century in order to control parasitic fungi particularly downy mildew (*Plasmopara viticola*) and powdery mildew (*Uncinula necator*). During more than 50 years, copper and sulphur fungicides have been the only agents active against these diseases. Since the 50th, lots of organic products have been developed to control parasitic fungi. Meanwhile, the viti-vinicultural sector has progressively taken in consideration indirect consequences of vine sprayings on toxicological, environmental and oenological aspects. About oenological aspects, numerous publications concern the consequences of vine sprayings on fungicide residues in must and wines as on development of fermentations, volatile sulphur defaults in wines as on grape maturation and wine quality. However, studies concerning the consequences of fungicide sprayings, against downy mildew, on grapes and wines composition have been realized using reference vines sprayed with organic fungicides. Most part of Chilean vineyard is not concerned by the downy mildew. So, it is possible in this vineyard to keep a reference vine without any spraying against this fungus and to compare grapes and wines composition obtained from vines sprayed with fungicides or not. Close to Santiago de Chile, cabernet sauvignon vines were sprayed during all vegetative period with different fungicides (only folpet, folpet then copper, folpet and fosetyl-Al mixture) following a random-block scheme (Fischer blocks) with three repetitions for each fungicide spray. Grapes and wines composition were compared with those from a reference plot without any spraying against mildew. Fungicide sprayings didn't significantly modify sugar composition, nor titratable acidity and pH during cabernet sauvignon grapes maturation unless it should be noted that the percentage of veraison was significantly higher in the initiation of grapes maturation. Some significant variations in 3-mercaptophexanol content, a varietal thiol of cabernet sauvignon wines, after alcoholic and malolactic fermentation were noted with copper sprayings. This result from copper reactivity with thiols. Variations in anthocyanin concentrations in grapes and wines were also observed but vine sprayings didn't give anthocyanin concentrations at harvesting in grapes or in wines after vinifications at lower level than in reference grapes and wines. Globally, in this experimentation, fungicide sprayings didn't lead to a significant modification of wines composition.

Mots clés : fongicide, cabernet sauvignon, maturité, anthocyanes, 3-mercaptophexanol

Key words : fungicide, cabernet sauvignon, grape maturity, anthocyanins, 3-mercaptophexanol

INTRODUCTION

Depuis la seconde moitié du 19^e siècle, la lutte chimique contre certains champignons parasites de la vigne, *Plasmopara viticola* (mildiou) et *Uncinula necator* (oïdium) est nécessaire dans le vignoble européen et la plupart des vignobles dans le monde pour obtenir des vendanges saines avec des volumes satisfaisants. Pendant de nombreuses années, l'application de cuivre et de soufre sur les vignes a constitué la seule possibilité pour combattre ces champignons puis les années 1950 ont vu l'émergence de nouveaux fongicides issus de la synthèse organique et depuis cette époque, une très grande diversité de produits anticryptogamiques a été développée pour la protection phytosanitaire du vignoble.

Parallèlement, la filière viti-vinicole a progressivement pris en compte les conséquences éventuelles, qualifiées de « non intentionnelles », à la fois d'ordre toxicologiques, environnementales et oenologiques liées la protection phytosanitaire (OIV, 1990). L'appréciation des risques toxicologiques et environnementaux de chaque pesticide est assuré dans le cadre du protocole d'étude exigé en France et dans l'Union Européenne pour son homologation (Directive Européenne sur l'homologation 91/414/CEE). De nombreux travaux ont été consacrés aux effets de la protection phytosanitaire sur la teneur en résidus de matière actives dans les raisins et les vins (LEMPERLE, 1988 ; CABRAS *et al.*, 1987, 2000) et à leurs conséquences vis-à-vis du déroulement des fermentations alcooliques (SAPIS DOMERCQ, 1976, 1978 ; GNAEGI, 1985 ; HATZIDIMITRIOU *et al.*, 1997) et de la présence de défauts olfactifs de nature soufrée (diméthylsulfure, disulfure de carbone) dans les vins (RAUHUT, 1989 ; MAUJEAN *et al.*, 1993). Récemment, il a été établi que la composante aromatique variétale et fermentaire des vins pouvait être modifiée par l'application de certains produits phytosanitaires (HATZIDIMITRIOU *et al.*, 1996 ; AUBERT *et al.*, 1997 ; OLIVA *et al.*, 1999 ; DARRIET *et al.*, 2001).

Cependant, pour un ensemble de produits fongicides utilisés contre le mildiou, on ne connaît pas l'effet réel de leur application sur la vigne vis-à-vis de la composition des raisins et des vins. En effet, les pressions parasitaires dans les vignobles où sont étudiés ces produits sont généralement trop importantes pour envisager de conserver une modalité de référence sans aucun traitement anticryptogamique.

Le très faible niveau de pression parasitaire du champignon *Plasmopara viticola* dans le vignoble chilien permet dans ce pays de réaliser une étude comprenant une véritable modalité de référence sans traitement fongicide anti-mildiou. Nous présentons dans cet

article les résultats d'une étude menée en 1999 concernant l'analyse comparative de la composition des raisins et vins de Cabernet Sauvignon dont les vignes n'ont reçu aucune application phytosanitaire contre le mildiou ou ont été traitées selon des modalités employant des fongicides de contact (cuivre, folpel) ou un mélange de fosétyl-Al (fongicide systémique) et de folpel.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I - SITE EXPÉRIMENTAL

L'étude s'est déroulée dans le vignoble Viña Aquitania, situé à 10 km environ au Nord Est du centre de Santiago du Chili sur une parcelle de 1 ha de cabernet sauvignon non greffé, plantée en 1991, avec une densité de plantation de 4 166 ceps/ha (2 m x 1,2 m). L'altitude du vignoble est de 750 m. Le niveau de précipitations est inférieur à 300 mm par an et le vignoble est irrigué par écoulement direct. 8 irrigations successives se sont déroulées, à un rythme mensuel, pendant le cycle végétatif de la vigne entre 1998 et 1999. Les températures moyennes journalières ont varié de 10°C à 30°C au cours du cycle végétatif de la vigne.

II - PROTOCOLE DE TRAITEMENTS ANTI-CRYPTOGAMIQUES

Le dispositif expérimental adopté est celui des blocs de Fisher à trois répétitions de parcelles élémentaires constituées chacune de 3 rangées de 40 ceps. Les fongicides anti-mildiou mis en comparaison avec une référence non traitée contre le mildiou sont le folpel [N-(trichlorométhylsulfuro)phthalimide, formulation commerciale Folpan WDG à 50 p. cent de matière active, Makteshim Agan, Israël], le cuivre (sulfate de cuivre neutralisé à la chaux, formulation commerciale Bouillie Bordelaise RSR à 20 p. cent de matière active, Elf Atochem, France) et l'association de fosétyl-Al et de folpel (tris-o-éthylphosphonate d'aluminium à 50 p. cent de matière active, folpel à 25 p. cent de matière active, formulation commerciale Mikal flash, Aventis, France). Les traitements fongicides sont appliqués par pulvérisation pneumatique à volume réduit (pulvérisateur à dos Fontan, Sté Jost, Dorlisheim, Allemagne) sur la base de 100 litres de bouillie par hectare. Les traitements sont appliqués sur l'ensemble de la végétation et sur chaque face des ceps avec les doses de fongicides homologuées par le Ministère de l'Agriculture Français. Le folpel est appliqué à la dose de 1 500 g/ha, le sulfate de cuivre à 3 000 g/ha et l'association de fosétyl-Al et de folpel aux doses respectives de 2 000 g/ha et de 1 000 g/ha. La période d'application des fongicides est comprise entre le début de la floraison et la fin de la véraison et les fréquences d'application sont de 10 jours pour les fongicides de contact (folpel et cuivre), soit 10 traitements au total et

de 14 jours pour le mélange de fosétyl-Al et de folpel (8 applications). Pour les modalités de traitements cupriques, le folpel est remplacé par le sulfate de cuivre soit à la fin de la véraison (un traitement cuprique) soit à partir de la fin de la fermeture de la grappe (trois traitements cupriques).

La couverture du vignoble expérimental contre l'oïdium (*Uncinula necator*) a été réalisée avec 5 traitements de soufre poudre à une dose de 10 000 g/ha de matière active, appliqué uniformément sur l'ensemble des parcelles entre les stades fin débourrement et mi-véraison.

III - APPRÉCIATION DU POURCENTAGE DE VÉRAISON

Le pourcentage de véraison est évalué visuellement par comparaison des grappes avec une gamme de référence sur une échelle de 0 à 10 selon la méthode DESAYMARD (1968). Les notations sont effectuées sur 100 grappes dans chacun des 3 blocs de Fisher pour chaque modalité de traitement anticryptogamique.

IV - CONTRÔLE DE MATURITÉ DES RAISINS

À l'intérieur de chaque parcelle élémentaire, un prélèvement au hasard de 12 baies par cep est effectué sur 35 ceps placés sur la rangée centrale soit un total de 420 baies. Les baies sont foulées manuellement, puis on détermine, sur le jus obtenu, la teneur en sucres par réfractométrie et méthode Fehling. L'acidité totale est dosée par titration avec NaOH 0,1 N.

V - DÉROULEMENT DES VINIFICATIONS

Dans chaque parcelle élémentaire, 30 kg de raisins sont récoltés sur les 40 ceps placés sur le rang central. 400 baies sont alors prélevées de manière aléatoire sur les grappes de chaque prélèvement pour l'analyse des composés phénoliques (cf. analyse des anthocyanes). Ensuite, les raisins de chacune des 3 parcelles élémentaires correspondant à une même modalité de traitement anticryptogamique sont rassemblés, éraflés et foulés en présence de gaz carbonique liquéfié (10 g/kg) puis additionnés de dioxyde de soufre (80 mg/l). Pour chaque modalité de traitement fongicide, trois lots homogènes de 25 kg de raisins foulés, sont répartis avec leur jus dans des récipients en polyéthylène afin de réaliser les microvinifications. Les fermentations alcoolique puis malolactique se déroulent selon les conditions décrites par DARRIET *et al.* (2001).

VI - DÉTERMINATION DES TENEURS EN RÉSIDUS DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES

La teneur en résidus de cuivre et aluminium dans les jus de raisins est déterminée par spectrométrie d'émission atomique (DARRIET *et al.*, 2001). La teneur en résidus de phtalimide a été mesurée dans les jus de raisins selon le protocole décrit par HATZIDIMITRIOU *et al.* (1997).

VII - DOSAGE DES ANTHOCYANES DANS LES RAISINS ET LES VINS

À partir de 400 baies, on prépare, selon la méthode de GLORIES (1998), deux broyats de 50 g additionnés d'HCl 0,1M (pH 1) ou d'une solution d'acide tartrique 5 g/L (pH 3,2). Avec ces solutions clarifiées, on effectue le dosage des anthocyanes « totales » (solution pH 1) et des anthocyanes « extractibles » (solution à pH 3,2) du raisin selon la méthode de décoloration par le dioxyde de soufre de STONESTREET et RIBÉREAU-GAYON (1965). Dans les vins provenant de chaque répétition de microvinification, on réalise les mesures spectrophotométriques conventionnelles [indice de polyphénols totaux, intensité colorante, teinte, teneur en anthocyanes] décrites par GLORIES (1998).

VIII - DOSAGE DES THIOLS VOLATILS

Le 3-mercaptophexanol est dosé dans les vins par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (mode sélection d'ions) selon la méthode de TOMINAGA *et al.* (1998a).

IX - ANALYSES STATISTIQUES

La signification statistique des résultats de teneur en sucres des jus de raisin, acidité totale, et de teneur en 3-mercaptophexanol dans les vins a été appréciée en utilisant le test de comparaison de moyennes de Newman-Keuls (Statbox software®). Pour les teneurs en anthocyanes, une analyse de variance à un facteur (Excel, Microsoft) a été effectuée. Enfin, l'analyse statistique du pourcentage de baies vérees a été menée avec le test de Student en considérant un échantillonnage indépendant.

RÉSULTATS DISCUSSION

Au moment de la véraison, le pourcentage de baies vérees par grappe a été noté sur l'ensemble des parcelles qui avaient ou n'avaient pas reçu de traitement fongicide contre le mildiou (tableau I). À deux stades (mi-véraison, fin-véraison), les mesures montrent une certaine différence dans le pourcentage de baies vérees entre les modalités ayant reçu les traitements anticryptogamiques et la modalité de référence sans traitement anti-mildiou, l'application de fongicide conduisant à un pourcentage plus élevé de baies vérees

TABLEAU I
Incidence des modalités de traitements fongicides sur le pourcentage de baies vérées par grappe

Table I - Consequences of fungicide spraying modalities on the percentage of coloured berries by bunch of grapes

	Pourcentage de baies vérées par grappe ^a	
	70 jours avant récolte	65 jours avant récolte
référence	42, 16, 16	81, 65, 69
moyenne (± écart type)	24,7 ± 15	71,7 ± 8,33
folpel	39, 27, 52	92, 92, 91
folpel puis 3 cuivre	74, 27, 37	98, 81, 79
folpel puis 1 cuivre	57, 27, 53	97, 78, 90
fosétyl-Al + folpel	22, 51, 50	68, 96, 94
moyenne (± écart type)	43 ± 15,7	88 ± 9,32
(p<0,05)	0,09	0,016
	non significatif	significatif

^a Chaque donnée correspond à la moyenne de 100 mesures dans les blocs

TABLEAU II
Incidence des modalités de traitements fongicides sur la composition des raisins au cours de la maturation

Table II - Consequences of fungicide sprayings on grapes composition during maturation

	Modalité	Date de prélèvement				Récolte (R)
		(R - 28 jours)	(R - 21 jours)	(R - 14 jours) ^a	(R - 5 jours)	
Sucres (g/L)	référence	201±3	206±5	216±3	230±2	240±1
	folpel	204±3	213±4	224	232±3	240±5
	folpel puis 3 cuivre	204±2	208±11	221±2	228±2	240±5
	folpel puis 1 cuivre	204±7	217±4	223±5	231±7	245±6
	fosétyl-Al + folpel	204±2	216±4	220±5	235±1	245±2
Acidité totale (g/L acide tartrique)	référence	6,9±0,5	6,25±0,2	5,85±0,15	5,75±0,3	5,85±0,15
	folpel	6,4±0,4	6,3±0,3	6,1±0,2	5,5±0,1	5,55±0,13
	folpel puis 3 cuivre	7,15±0,2	6,4±0,5	5,85±0,15	5,4±0,15	6±0,25
	folpel puis 1 cuivre	6,6±0,45	6,5±0,3	5,6±0,1	5,65±0,2	5,65±0,15
	fosétyl-Al + folpel	7,1±0,2	6,6±0,15	5,9±0,3	5,55±0,25	5,55
pH	référence	3,25±0,02	3,28±0,02	3,47±0,04	3,54±0,01	3,42±0,07
	folpel	3,23±0,03	3,24±0,07	3,33±0,12	3,53±0,1	3,41±0,08
	folpel puis 3 cuivre	3,29±0,07	3,28±0,07	3,43±0,03	3,57±0,04	3,4±0,03
	folpel puis 1 cuivre	3,28±0,05	3,24±0,09	3,46±0,03	3,58±0,04	3,4±0,05
	fosétyl-Al + folpel	3,33±0,05	3,25±0,08	3,42±0,09	3,67±0,05	3,51±0,05

a : Le prélèvement (R - 14) est situé 46 jours après le stade demi-véraison

par grappe (tableau I). Cette observation a été validée par l'analyse statistique (test de Student) lors de la deuxième notation (tableau I).

À partir de 30 jours avant la date de la récolte, les contrôles de maturité (teneur en sucres des raisins, acidité totale et pH) ont été effectués. Les valeurs rapportées dans le tableau II correspondent, pour chaque modalité de traitement, à la moyenne et à l'écart type des mesures provenant de 3 parcelles élémentaires. Un écart maximum de 11 g/l dans la teneur en sucres des raisins est constaté entre toutes les modalités.

Globalement, en cours de maturation puis à la récolte, située 60 jours après la date de demi-véraison, l'analyse statistique réalisée entre chaque modalité de traitement anticryptogamique (Test de Newman-Keuls au seuil de 5 p. cent) ne révèle pas de différence significative dans la teneur en sucres des raisins issus de vignes traitées avec les produits phytosanitaires par rapport à ceux issus de parcelles non traitées. De même, les valeurs d'acidité totale et de pH sont proches entre les diverses modalités de traitements anticryptogamiques

TABLEAU III
Détermination de la teneur en résidus
de fongicides dans les jus de raisins à la récolte

Table III - Fungicide residues concentrations
in grape juices at harvest

	Cuivre (mg/L)	Aluminium (mg/L)	Phtalimide (mg/L)
référence	0,40	1,40	< 0,01
folpel	0,45	1,15	3,78 (7,60)*
folpel puis 3 cuivre	8,15	1,55	1,36 (2,73)
folpel puis 1 cuivre	2,60	1,70	2,77 (5,57)
fosétyl-Al + folpel	0,50	2,20	2,40 (4,83)

* () Estimation de la concentration en folpel (mg/l) dans les jus de raisins au pro rata du nombre de moles de phtalimide

et la modalité témoin sans traitement fongicide contre le mildiou (tableau II).

A la récolte, la mesure des teneurs en résidus de cuivre et aluminium dans les jus de raisins montre des teneurs assez proches de celles déterminées dans les jus de raisins de vignobles européens (BOUCHILLOUX *et al.*, 1999) pour des modalités de traitements phytosanitaires comparables (tableau III). Les teneurs en résidus de folpel ont été estimées à partir des teneurs en résidus de phtalimide, qui constitue le principal produit d'hydrolyse de ce fongicide (HATZIDIMITRIOU *et al.*, 1997 ; CABRAS *et al.*, 1997) (tableau III). Ces teneurs sont plus élevées que celles déterminées dans les jus de raisins de vignobles européens ayant subi des modalités identiques de traitements anticryptogamiques. Pour l'ensemble des fongicides, les teneurs en résidus de fongicides sont globalement proportionnelles au nombre de traitements appliqués.

L'analyse de la teneur en anthocyanes dans les raisins de chaque parcelle élémentaire et dans les répétitions de vins ne montre pas d'incidence défavorable de la pulvérisation de fongicides sur la vigne

(tableau IV). La teneur en anthocyanes « totales » est légèrement supérieure dans les raisins des modalités folpel, un traitement cuprique (test de variance significatif) par rapport à la modalité de référence. L'écart entre les modalités mélange de folpel et d'éthylphosphite d'aluminium et 3 traitements cupriques n'est pas significatif par rapport à la modalité de référence (tableau IV). Les écarts observés dans les teneurs en anthocyanes « extractibles » ne sont pas significatifs. L'analyse de la composition polyphénolique des vins 7 mois après achèvement des fermentations alcoolique et malolactique confirme certaines observations faites sur les raisins (tableau IV). Une nette diminution de la teneur en anthocyanes est observée qui pourrait résulter de précipitations colloïdales ou combinaison des anthocyanes avec d'autres fractions phénoliques. Les différences soulignées entre certaines modalités de produits fongicides et la modalité de référence pour les anthocyanes « totales » se retrouvent dans la composition anthocyanique des vins (tableau IV). Les écarts demeurent cependant limités.

L'incidence des traitements anticryptogamiques sur la teneur en 3-mercaptophexanol, un composé de l'arôme variétal des vins de Cabernet Sauvignon identifié par BOUCHILLOUX *et al.* (1998), a été appréciée par l'analyse de vins prélevés en fin de fermentation alcoolique et après fermentation malolactique (tableau V). Les valeurs déterminées correspondent à la moyenne et à l'écart type de déterminations de la teneur en 3-mercaptophexanol dans les vins résultant des répétitions de microvinifications. Les teneurs en 3-mercaptophexanol en fin de fermentation alcoolique [six fois le seuil de perception olfactive de ce composé en solution modèle (60 ng/L)] diminuent d'environ 50 p. cent pour toutes les modalités après la fermentation malolactique. Ce phénomène a déjà été observé (BLANCHARD *et al.*, 1999 ; BLANCHARD, 2000) et s'interprète par la réactivité des thiols avec des composés phénoliques du vin rouge à cause de l'oxygène dissous apporté au cours de son transvasement

TABLEAU IV
Composition phénolique des raisins et des vins selon les modalités de traitements fongicides de la vigne

Table IV - Phenolic composition of grapes and wines in relation with fungicide spraying modalities of the vine

	Raisins				Vins			
	Indice de polyphénols totaux	Anthocyanes (mg/L) « totales »	Anthocyanes (mg/L) « extractibles »	Anthocyanes (mg/L)	Indice de polyphénols totaux	Tanins (g/L)	Intensité Colorante	Teinte
référence	64 ± 11	1168 ± 35*	879 ± 131	350 ± 7*	56 ± 0,4	2,75 ± 0,1	0,8 ± 0,01	0,73 ± 0,01
folpel	66 ± 11	1361 ± 64*	927 ± 93	393 ± 9*	59 ± 0,4	3 ± 0,15	0,88	0,72 ± 0,02
folpel puis 3 cuivre	72 ± 8	1190 ± 60	918 ± 77	357 ± 8	59 ± 0,3	2,90 ± 0,05	0,84 ± 0,02	0,72 ± 0,02
folpel puis 1 cuivre	66 ± 8	1341 ± 29*	971 ± 2	360 ± 5	59 ± 0,5	2,8 ± 0,15	0,86 ± 0,02	0,72 ± 0,02
fosétyl-Al + folpel	66 ± 7	1269 ± 132	930 ± 60	402 ± 12*	60 ± 0,5	2,8 ± 0,1	0,87 ± 0,03	0,77 ± 0,02

* Différences significatives avec l'analyse de variance (seuil de 5 %) entre la référence et les modalités fongicides notées

TABLEAU V

Teneurs en 3-mercaptophexanol dans les vins selon les modalités de traitements fongicides de la vigne**Table V - 3-mercaptophexanol content in wines in relation with fungicide spraying modalities of the vine**

	3-mercaptophexanol (ng/L)	
	après fermentation alcoolique	après fermentation malolactique
référence	381±56 *	190±28 *
folpel	510±180	256±88
folpel puis 3 cuivre	32±13 *	12±1 *
folpel puis 1 cuivre	97±21 *	48±11 *
fosétyl-Al + folpel	308±50	154±25

* Différences significatives avec le test de Newman-Keuls (seuil de 5 %)

(BLANCHARD, 2000). Le dosage du 3-mercaptophexanol montre une très faible teneur de ce composé dans les modalités de traitements anticryptogamiques utilisant le cuivre comme nous l'avons déjà souligné (DARRIET *et al.*, 2001) (significatif au seuil de 5 p. cent, Newman-Keuls). Considérant les teneurs en résidus de cuivre dans les jus de raisins de ces modalités, ces résultats ne sont pas surprenants (tableau II). Une différence dans le niveau de concentration en 3-mercaptophexanol est observée pour les modalités folpel et mélange de fosétyl-Al et de folpel par rapport à la modalité de référence. Les écarts observés d'une répétition de vinification à l'autre ne permettent pas de valider ces résultats d'un point de vue statistique (non significatif avec le test de Newman et Keuls au seuil de 5 p. cent), mais quelques remarques peuvent être formulées. Les teneurs en 3-mercaptophexanol déterminées dans les vins provenant des parcelles traitées avec le mélange de folpel et fosétyl-Al sont légèrement plus faibles que celles de la modalité témoin (19 p. cent en moins en fin de fermentation alcoolique et malolactique) soit un écart globalement supérieur à celui noté au cours d'expérimentations menées sur le cabernet sauvignon dans le vignoble bordelais (comparaison de vins issus de vignes traitées avec le mélange de fosétyl-Al et de folpel par rapport au seul folpel) (BOUCHILLOUX *et al.*, 1999). La faible réactivité de l'aluminium avec les thiols de l'arôme variétal au cours de la fermentation alcoolique ne permet pas d'expliquer l'écart observé (données non communiquées). En comparaison avec les expérimentations menées dans le vignoble bordelais (BOUCHILLOUX *et al.*, 1999), les teneurs en 3-mercaptophexanol déterminées dans les vins de la modalité folpel, tant en fin de fermentation alcoolique qu'après fermentation malolactique sont légèrement supérieures à celles de la modalité témoin (25 p. cent en plus). Ces résultats confortent les dosages que nous avons effec-

tués mettant systématiquement en évidence une teneur en 3-mercaptophexanol plus élevée dans les vins provenant de parcelles traitées avec le folpel (DARRIET *et al.*, 2001). On peut s'interroger sur le rôle « protecteur » que pourraient avoir les composés soufrés volatils produits par la dégradation du folpel (HATZIDIMITRIOU, 1997) lorsque le 3-mercaptophexanol est formé par la levure au cours de la fermentation alcoolique à partir du précurseur cystéinilé (TOMINAGA *et al.*, 1998b).

CONCLUSION

Ces résultats constituent une première comparaison de la composition de raisins et vins de cabernet sauvignon provenant de vignes traitées avec des fongicides fréquemment employés ou n'ayant subi aucun traitement anti-mildiou. Les conditions climatiques dans le vignoble chilien s'éloignent du climat océanique de la façade atlantique mais les vins de cabernet sauvignon contiennent le même marqueur soufré de l'arôme variétal, 3-mercaptophexanol, qui est déterminé dans les vins de cabernet sauvignon bordelais.

L'application de fongicides anti-mildiou n'a pas d'incidence significative (validée par l'analyse statistique) sur la composition des raisins de cabernet sauvignon au cours de la maturation (sucres, acidité totale, pH) ni d'effet préjudiciable sur la composition phénolique des raisins et des vins. Quelques variations dans les teneurs 3-mercaptophexanol dans les vins sont observées (en particulier avec les traitements cupriques). Globalement, cette étude ne révèle pas, avec les produits fongicides étudiés, d'effet clairement défavorable de leur application sur la vigne, sur la composition des raisins et des vins et confirme l'intérêt de la lutte chimique raisonnée dans l'attente d'autres formes de protection anticryptogamique du vignoble.

Remerciements : Nous adressons nos vifs remerciements aux responsables du vignoble Viña Aquitania (Messieurs Felipe de Solminihac, Paul Pontallier, Bruno Prats) pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans le déroulement de cette expérimentation ainsi qu'à Matthias Aguirre, Juan-Pablo Lecaros, Christian Rojas qui ont participé à cette étude dans le cadre de leur diplôme d'ingénieur de l'Université Catholique de Santiago du Chili. Nous sommes particulièrement reconnaissants à Monsieur José Manuel Zabala, Etablissements Partner, Santiago du Chili et à Monsieur Dominique Trioné, Directeur Général de la Sté Laffort, Bordeaux, pour leur aide majeure dans la mise en place de cette expérimentation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AUBERT C., BAUMES R., GÜNATA Z., LEPOUTRE J.P., COOPER J.F. et BAYONOVE C., 1997. Effects of flusilazole, a sterol biosynthesis inhibitor fungicide, on the free and bound aroma fraction of Muscat of Alexandria. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **31**, 2, 57-64.

- BLANCHARD L., BOUCHILLOUX P., DARRIET PH., TOMINAGA T. et DUBOURDIEU D., 1999. Caractérisation de la fraction volatile de nature soufrée dans les vins de cabernet et merlot - Étude de son évolution au cours de l'élevage en barriques. *In : 6^e Symp. Int. Œnol., Bordeaux*. Tec & Doc ed., Paris, p. 501-505.
- BLANCHARD L., 2000. Recherches sur la contribution de certains thiols volatils à l'arôme des vins rouges - étude de leur genèse et de leur stabilité. *Thèse Doctorat*, Université de Bordeaux II.
- BOUCHILLOUX P., DARRIET Ph., HENRY R., LAVIGNE-CRUÈGE V. et DUBOURDIEU D., 1998. Identification of powerful aromatic thiols in Bordeaux red wines varieties. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 3095-3099
- BOUCHILLOUX P., DARRIET Ph., BUGARET Y., CLERJEAU M. et DUBOURDIEU D., 1999. Incidence de stratégies de traitements phytosanitaires sur l'arôme des vins de Merlot et de cabernet sauvignon. *In : 6^e Symp. Int. Œnol., Bordeaux*. Tec & Doc ed., Paris, p. 120-125.
- CABRAS P., MELONI M. et PIRISI F.M., 1987. Pesticide fate from vine to wine. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **99**, 83-117.
- CABRAS P., ANAGIONI A., GARAU V.L., MELIS M., PIRISI F., FARRIS F., FARRIS G.A., SOTGIU C. ET MINELLI E.V., 1997. Persistence and metabolism of folpet in grapes and wine. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 2, 476-479.
- CABRAS P. et ANGIONI A., 2000. Pesticide residues in grapes, wine and their processing products. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 4, 967-973.
- DARRIET PH., BOUCHILLOUX P., POUPOT C., BUGARET Y., CLERJEAU M., SAURIS P., MEDINA B. et DUBOURDIEU D., 2001. Effects of copper fungicide spraying on volatile thiols of the varietal aroma of sauvignon blanc, cabernet sauvignon and merlot wines. *Vitis*, **40**, 1.
- DESAYMARD P., 1968. Notations et méthodes de notations en phytopharmacie. *Phytiatrie-Phytopharmacie*, **2**, 163-173.
- GLORIES Y., 1998 Chimie du Vin - Stabilisation et Traitements, *In : Traité d'œnologie*, Tome 2, ed. Ribéreau-Gayon, Glories, Maujean, Dubourdieu, Dunod, Paris.
- HATZIDIMITRIOU E., BOUCHILLOUX P., DARRIET PH., BUGARET Y., CLERJEAU M., POUPOT C., MEDINA B. et DUBOURDIEU D., 1996. Incidence d'une protection viticole anticryptogamique utilisant une formulation cuprique sur le niveau de maturité et l'arôme variétal des vins de Sauvignon. Bilan de trois années d'expérimentation. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **30**, 133-150.
- HATZIDIMITRIOU E., 1997. Recherches sur les conséquences œnologiques de la protection anti-cryptogamiques de *Vitis vinifera* L. var. Sauvignon. *Thèse Doctorat*, Université de Bordeaux II.
- HATZIDIMITRIOU E., DARRIET PH., BERTRAND A. et DUBOURDIEU D., 1997. Hydrolyse du folpel - Incidence sur le déclenchement de la fermentation alcoolique. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **31**, 1, 51-55.
- LEMPERLE E., 1988. Fungicide residues in musts and wines. *In Proceed. 2nd Internat. Cool Climate Vitic. Œnol. Symp.*, Auckland, p. 211-217.
- MAUJEAN A., Nedjma M., Vidal J.P., Cantagrel R., Lurton L., 1993. Etude du comportement chimique et thermique des produits soufrés dans les vins et eaux-de-vie, *1^{er} Symp. Sci. Intern. Cognac*, Elaboration et connaissances des spiritueux, Tec & Doc ed., Paris.
- GNAEGI F., 1985. Fongicides viticoles et fermentation. *Rev. Fr. Œnologie*, **99**, 9-13.
- OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN, 1990. La protection de l'environnement dans le secteur viti-vinicole, *In C.R. 70^e Assemblée Générale*, Yalta (Crimée).
- OLIVA J., NAVARRO S., BARBA A., NAVARRO G., et SALINAS M.R., 1999. Effect of pesticide residues on the aromatic composition of red wines. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 2830-2836.
- RAUHUT D., 1989. Trace analysis of sulphurous off-flavours in wine caused by extremely volatile S-containing metabolites of pesticides e.g. Orthene. *In : 4^e Symp. Int. Œnol.*, Bordeaux. Tec & Doc ed., Paris.
- SAPIS-DOMERCQ S., BERTRAND A., MUR F. et SARRE C., 1976. Influence des produits de traitement de la vigne sur la microflore levurienne. *Connaissance Vigne Vin*, **10**, 4, 369-389.
- SAPIS-DOMERCQ S., BERTRAND A., JOYEUX A., LUCMARET V. et SARRE C., 1978. Etude de l'influence des produits de traitement de la vigne sur la microflore des raisins et des vins. Comparaison avec les résultats de 1976 et 1975. *Connaissance Vigne Vin*, **12**, 4, 245-275.
- TOMINAGA T., MURAT M.L. et DUBOURDIEU D., 1998a. Development of a method for analyzing the volatile thiols involved in the characteristic aroma of wines made from *Vitis vinifera* L. Cv. Sauvignon blanc. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 1044-1048.

Reçu le 4 janvier 2001
 accepté pour publication le 10 mars 2001

DARRIET *et al.*

TOMINAGA T., PEYROT DES GACHONS C. et

DUBOURDIEU D., 1998b. A new type of flavor pre-

cursors in *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc :

S-cysteine conjugates. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 5215-

5219.