Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1992, **26**, N° 4, 221-230

CONTRIBUTION A L' ÉTUDE DE RÉSIDUS DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES ACARICIDES ET INSECTICIDES DANS LE RAISIN

Gilberte MARTI-MESTRES*, Jacqueline DUFFOUR** et J.P. MESTRES*

*Faculté de Pharmacie, Université de Montpellier I,
34060 Montpellier cedex 1 (France)
**Faculté de Médecine, Université de Montpellier I,
34060 Montpellier cedex 1 (France)

Résumé : *Les auteurs rapportent les résultats donnés par la recherche de résidus d'insecticides et d'acaricides dans les raisins du marché, ainsi que lors d'essais de dégradations sur pieds dans des conditions climatiques différentes.*

INTRODUCTION

L'utilisation de produits phytosanitaires sur le vignoble est nécessaire afin d'obtenir des récoltes en quantité et en qualité régulières. Si de très loin le mildiou et l'oïdium constituent les cibles privilégiées des viticulteurs, les insectes et les acariens ne sont pas à négliger. Contre ces derniers, la panoplie des moyens de défense est importante, plus de 48 matières actives acaricides ou insecticides sont homologuées sur vigne (ACTA 1991). Le producteur doit connaître les propriétés de base des différentes substances chimiques utilisables, apprendre leur capacité technique à assurer le résultat recherché dans le respect des délais d'emploi avant récolte.

Tous ces aspects sont indissociables pour espérer en tirer le meilleur parti de la production phytosanitaire du vignoble (BERNARD et DUPASSIEUX, 1989).

Ce travail ne saurait prendre en compte chacune des matières actives mise sur le marché, aussi ne seront détaillées que celles étudiées au laboratoire de chimie appliquée à l'expertise.

DONNÉES TOXICOLOGIQUES

I — TOXICITÉ AIGUE

La toxicité à court terme est définie par la DL50 (dose létale 50). C'est la quantité de matière active, exprimée en mg/kg de poids vif (aussi donnée en ppm : parties par million), administrée en une seule fois, qui tue 50 p. cent d'un lot d'animaux de laboratoire. L'espèce animale servant à l'expérimentation, ainsi que la voie d'utilisation du produit (orale, dermale...) doit être mentionnée. La DL50 est utilisée pour classer les produits phytosanitaires, le tableau I donne le classement utilisé par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé), (AGRODOC, 1989)

TABLEAU I

Catégorie	Description	DL50 (rat) mg/kg de poids corporel			
		Voie orale		Voie dermique	
		solides*	liquides*	solides*	liquides*
Ia	extrêmement dangereux	<5	<20	<10	<40
Ib	très dangereux	5-20	20-200	10-100	40-400
II	dangereux	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
III	peu dangereux	>500	>2000	>1000	>4000

* les termes "solides" et "liquides" se réfèrent à l'état physique du produit

Classification des produits phytosanitaires

II — CONCEPTS TOXICOLOGIQUES SERVANT DE RÉFÉRENCES INTERNATIONALES DANS LE CAS DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES.

1) La D.J.A (Dose Journalière Acceptable)

La dose journalière acceptable est déterminée par extrapolation à l'homme des études toxicologiques à long terme sur animaux. La dose sans effet D.S.E est un indice de toxicité chronique, elle correspond à la quantité de matière active mg/kg de poids vif qui, ingérée quotidiennement, à longueur de vie, par un animal de laboratoire ne produit aucun trouble. La D.J.A est déduite en divisant la dose sans effet pour l'animal le plus sensible par 100 (FOURNIER, 1988).

Lorsque les conclusions des études toxicologiques sur l'animal laissent planer un doute, le cœfficient de sécurité sera supérieur à 100, soit 200, 500 ou même 1.000. Par ailleurs, il faut souligner que ces D.J.A. sont soumises à des réévaluations.

Au plan international c'est la réunion conjointe FAO/OMS (Comité d'experts de l'Organisation des Nations-Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture et l'Organisation Mondiale de la Santé) sur les résidus de pesticides plus connue sous le nom de J.M.P.R. (Joint Meeting on Pesticide Residue) qui adopte les D.J.A. (CODEX ALIMENTARIUS, 1989).

2) La L.M.R. (Limite Maximale de Résidus).

Le comité du Codex sur les résidus de pesticides établit des listes de pesticides dont l'emploi est autorisé, ces listes sont basées à partir des travaux du J.M.P.R. Il fixe les Limites Maximales de Résidus autorisées dans chaque denrée en tenant compte des avis formulés par le comité d'experts sur la toxicité de ces substances et en fonction également des bonnes pratiques agricoles.

Les Limites Maximales de Résidus du Codex Alimentarius sont des tolérances fondées en partie sur les bonnes pratiques agricoles, telles qu'elles ont été évaluées par le comité d'experts dans un grand nombre de pays dont les conditions climatiques diffèrent et où les problèmes posés par les ravageurs ne sont pas les mêmes. Les études concernant la dégradation des formulations de produits phytosanitaires appliqués sur les cultures dans différentes régions sont donc très importantes pour l'évaluation des normes.

RAVAGEURS CIBLES

I — LES INSECTES

Parmi les insectes se révélant les plus dangereux pour la vigne, on trouvera en particulier :

- chez les Lépidoptères : la pyrale ou ver de la vigne (*Sparganothis pilleriana*) dont les chenilles voraces s'attaquent aux feuilles et aux grappes entraînant pour ces dernières un dessèchement. Les tordeuses de la grappe, désignées parfois par les termes de "vers de la grappe", sont au nombre de trois : la Cochylis (*Eupecilia ambiguella*), l'Eudémis (*Lobesia botrana)* et l'Eulia (*Argyrotaenia pulchellana*), cette dernière étant plus localisée. Ces insectes, en ne s'attaquant qu'aux raisins, provoquent des dégâts très importants et doivent être combattus tous les ans régulièrement sous peine de voir anéantir les récoltes.

- chez les Homoptères : les cicadelles, avec en particulier la cicadelle de la flavescence dorée (*Scaphoideus littoralis*), cette dernière est un polyphage vecteur de propagation du mycoplasme de la flavescence dorée (GALET, 1983; LONG, 1979).

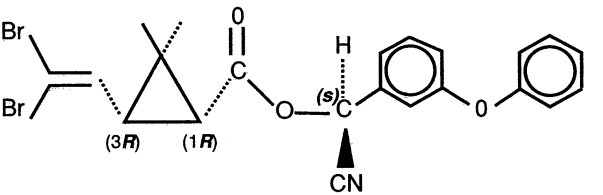
II — LES ARACHNIDES

Les arachnides nuisibles aux vignobles à combattre sont des acariens de petite taille avec en particulier trois espèces, l'araignée rouge (*Panonychus ulmi*) et deux araignées jaunes (*Eotetranychus carpini et Tetranychus urticae*). Ces petits acariens ont plusieurs générations par an. En s'attaquant essentiellement aux feuilles, ils ont une action indirecte sur la valeur des récoltes (GALET, 1983; LONG, 1979).

PRODUITS ÉTUDIÉS

Pour lutter contre la pyrale de la vigne, les tordeuses de la grappe avec un risque nul ou très faible pour le gibier, quelques organophosphorés : diazinon, fénitrothion, malathion, phosalone et trichlorfon peuvent être utilisés. Mais pour réduire les risques, les pyréthrinoïdes offrent aujourd'hui le meilleur rapport efficacité/risque. Parmi eux, se trouvent l'alphaméthrine, la cyperméthrine, la deltaméthrine et le fenvalérate.

I — DELTAMÉTHRINE

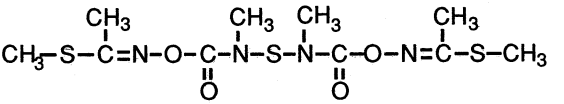


(1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane-carboxylate de (S)-α-cyano-3-phenoxybenzyle.

La deltaméthrine a une DL50 (dose létale 50) per os rat de 135 mg/kg et une DL50 dermale rat > 2.900 mg/kg. Sa D.J.A. (Dose Journalière Acceptable) a été fixée à 0,01 mg/kg/j. Sa solubilité dans l'eau est négligeable, soit 0,002 mg/l. Son efficacité à faible dose permet, sur vigne, des traitements anti-pyrale à 7,5 g ma/ha (gramme de matière active par hectare) ou contre la tordeuse à 17,5 g ma/ha qui donnent des résidus, aux premiers jours après le traitement, inférieurs à 0,05 mg/kg, quelle que soit la variété de raisin ou de climat en France (figure 1), Italie ou RFA (MARTI-MESTRES, 1982), donc compatibles avec une LMR (Limite Maximale de Résidus) à 0,2 mg/kg.

Sa quasi insolubilité dans l'eau et sa très forte adsorption sur les particules en suspension milite en faveur de la présomption de son absence dans le vin fini, même en tenant compte de la nature hydroalcoolique de ce dernier.

II — THIODICARBE



3.7.9.13 - tetra methyl -5.11 -dioxa - 2.8.14 - trithio - 4.7.9.12 - tetraazapentadéca - 3.12 - diène - 6.10 - dione.

Le thiodicarbe est un insecticide à propriétés ovicides de la famille des carbamates, associant sous forme de sulfure deux molécules de méthomyl. Il se classe parmi les produits toxiques : DL50 rat per os 66 mg/kg. Avec une dose sans effet minimal de 3 mg/kg chez le rat et la souris, une D.J.A. temporaire a été fixée à 0,03 mg/kg/j en 1989 (CODEX ALIMENTARIUS, 1990)

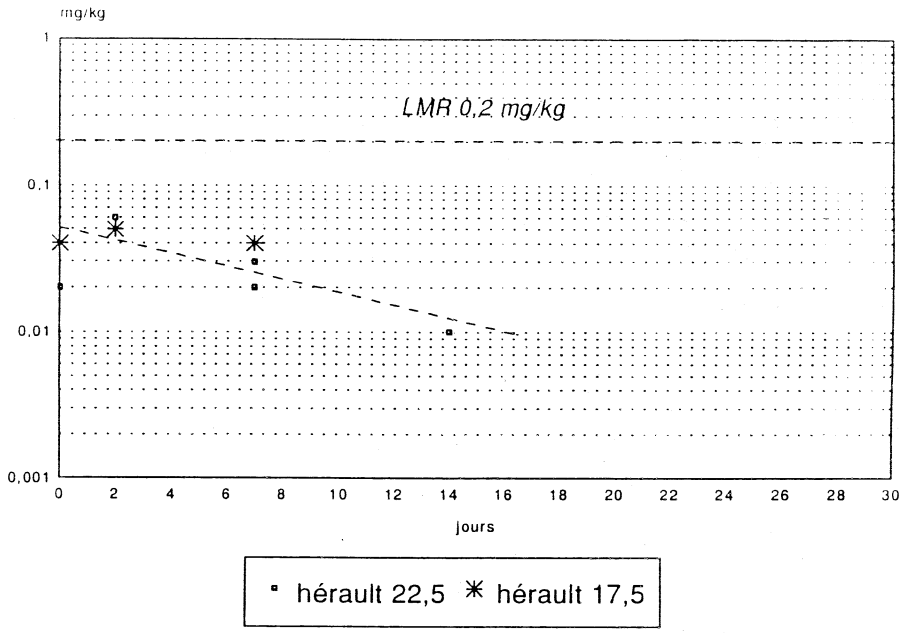


Fig. 1 — Dégradation de la deltméthrine sur vigne.
Essai raisins à la dose de 17,5 et 22,5 g ma/ha dans l'Hérault

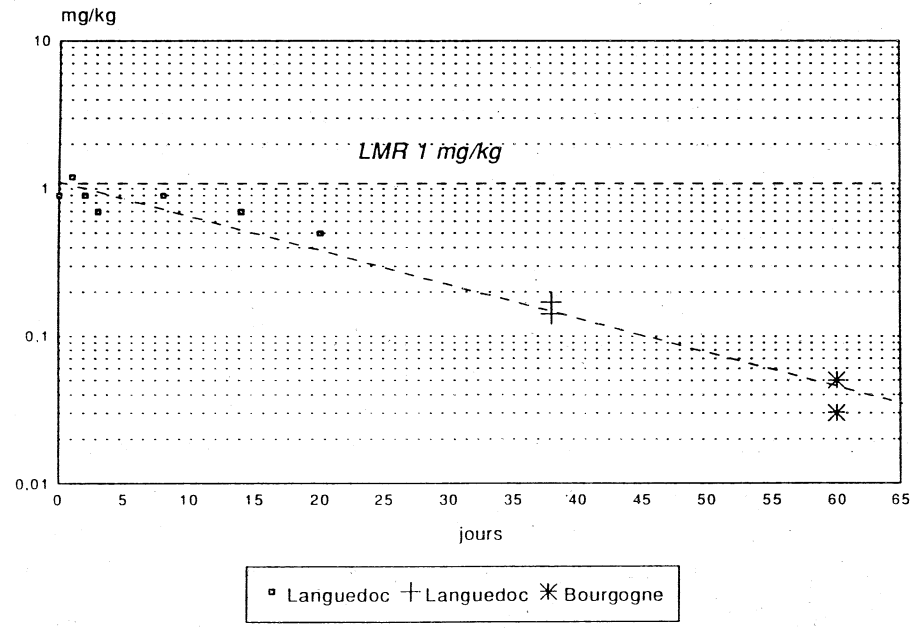


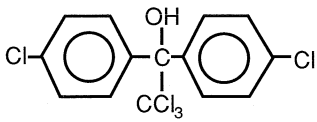
Fig. 2 — Dégradation du thiodicarbe sur vigne.
Essai raisins à la dose de 450 g ma/ha

La solubilité dans l'eau est de 35 mg/l à 25°C, ce qui pourrait entraîner un passage dans le vin en l'absence de dégradation ou d'adsorption sur les matières insolubles.

Les doses d'application sont de 450 g ma/ha contre la pyrale et 375 g/ha contre la tordeuse de la grappe avec un délai avant récolte de 14 jours. La LMR raisin est de 1 mg/kg analogue à celle attribuée aux résidus de méthomyl (Acta, 1991). Cette LMR est nécessaire pour l'application à la plus forte dose avec un seul délai de 14 jours.

Une étude de dégradation sur raisins en plein champ à j0 (jour zéro), j1, j2, j4, j7, j14 et j21 a eu lieu en Languedoc, deux autres essais ont complété ce travail à j38 en Languedoc et j60 en Bourgogne. La dose d'application de 450 g. ma/ha concerne donc une utilisation anti-pyrale (figure 2). La demi-vie du thiodicarbe a été évaluée à 12 jours d'après ces essais, et les résidus ne sont inférieurs à 0,1 mg/kg qu'au-delà de 45 jours Il est à noter que la difficulté du contrôle de ces résidus, comme ceux du méthomyl est particulièrement dissuasive.

III — DICOFOL



2.2.2 - trichloro - 1.1 - bis (4-chloro phenyl) éthanol.

Le dicofol est un acaricide résultant de la substitution d'un groupement hydrogène dans la formule du DDT. Mais il n'a pas, de ce fait, les propriétés cumulatives du DDT par suite de sa dégradation en dichlorobenzophénone. Il est modérément dangereux et classé nocif avec une DL50 per os chez rat de 809 mg/kg. Sa D.J.A. a été fixée à 0,025 mg/kg par jour. Il est homologué pour la vigne contre acariens à la dose de 500 g/ha, avec un délai avant récolte de 15 jours et une LMR de 2 mg/kg (Acta, 1991).

Pratiquement insoluble dans l'eau : 0,1 mg/l, il n'est pas susceptible de passer dans le vin.

Son contrôle aveugle sur les raisins du marché n'a permis d'observer des résidus que 3 fois à des taux de 0,1 ou 0,2 mg/kg sur 233 analyses; ce qui peut montrer que les applications ont été arrêtées beaucoup plus tôt que les 15 jours autorisés avant récolte. En effet les applications, selon les bonnes pratiques agricoles, conduisent 15 jours après traitement, à des résidus proches, sinon supérieurs à 2 mg/kg et peuvent se maintenir à ce taux jusqu'à 60 jours, au moins.

L'analyse polyvalente des résidus d'organochlorés n'a jamais fait apparaître de résidus de dicofol dans une cinquantaine d'échantillons de vins.

Le handicap, aujourd'hui surmonté, de ce produit a résidé dans sa similitude avec le DDT et la présence de ce dernier en qualité d'impureté de fabrication dans le produit technique. Les fabricants réduisent au maximum cette impureté afin d'éviter son retour dans notre environnement.

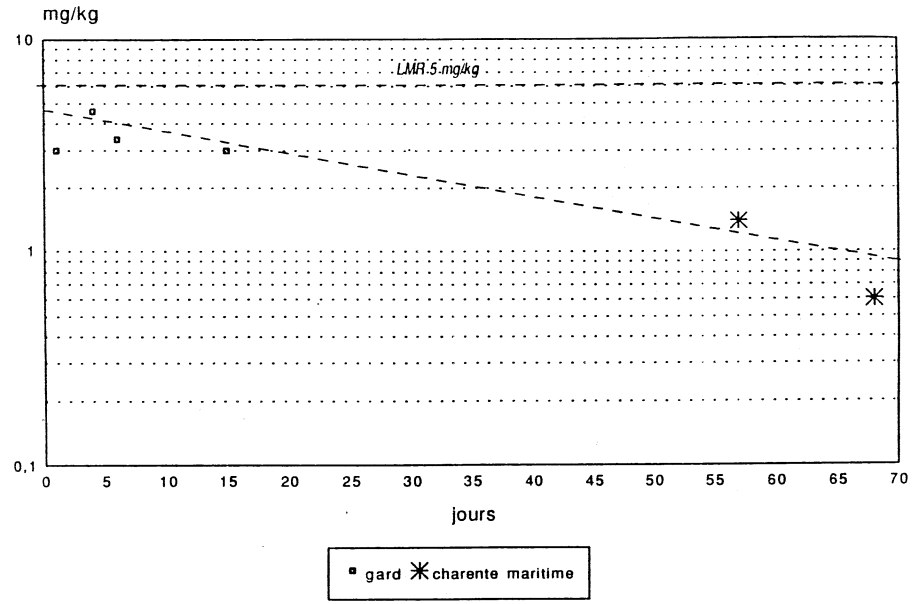


Fig. 3 — Dégradation de la propargite sur vigne.
Essai raisins à la dose de 885 g ma/ha dans le Gard
Essai raisins à la dose de 900 g ma/ha en Charente-Mairtime

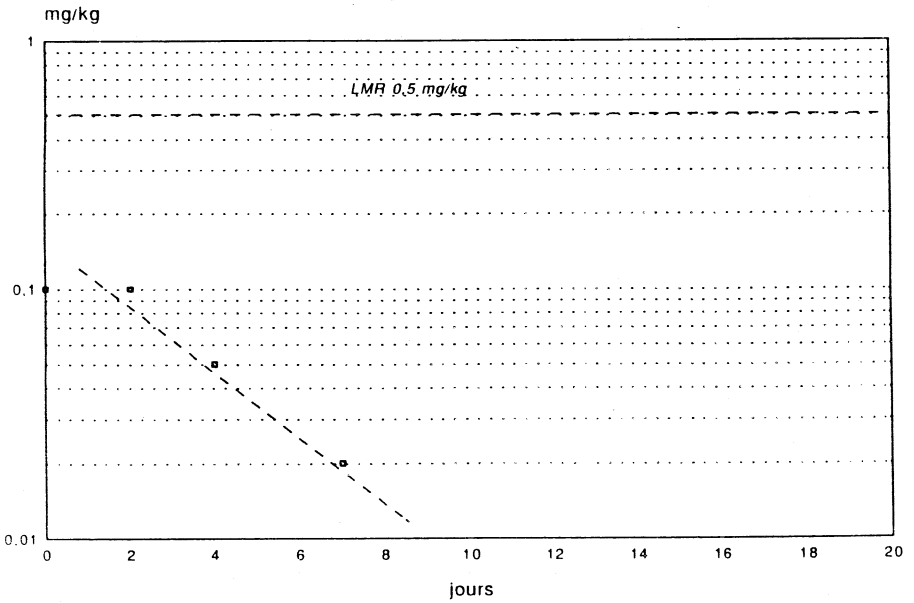
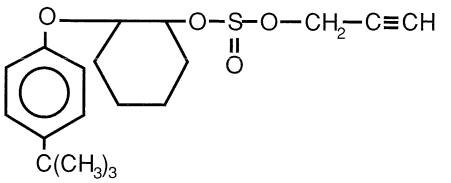


Fig. 4 — Dégradation de l'hexythiazox sur vigne.
Essai raisins à la dose de 25 g ma/ha

IV — PROPARGITE



Sulfite de 2 - (4 - tert-butyl phenoxy) cyclohexyle et de prop - 2 - ynyle.

La propargite est un acaricide utilisé contre les acariens jaunes à la dose de 570 g ma/ha et les acariens rouges à celle de 855 g ma/ha. Pratiquement insoluble dans l'eau, il ne devrait pas subsister de résidus dans le vin.

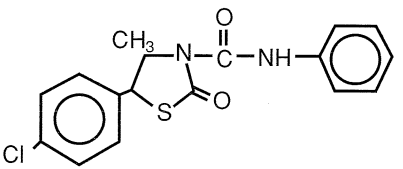
Sa toxicité est faible : DL50 rat per os 2.200 mg/kg. Une D.J.A. relativement forte de 0.15 mg/kg, permet une LMR de 5 mg/kg sur raisin. Le délai de traitement avant récolte est de 30 jours (ACTA, 1991).

Proche structurellement de l'aramite, retirée pour ses propriétés cancérigènes, la propargite ne peut pas, comme l'aramite, libérer le βchloroéthanol qui induirait une activité cancérigène.

Les études récentes ayant abouti à l'élévation de sa D.J.A. de 0,08 à 0,15 mg/kg montrent que ce produit est sans danger de cet ordre.

Une étude de dégradation à j1, j4, j6 et j15 sur raisins en plein champ à la dose de 855 g ma/ha correspondant donc à un traitement anti-acariens à été faite dans le Gard, ainsi qu'une autre à une dose légèrement plus élevée soit 900 g. ma/ha à j57 et j68 dans la région Charente Maritime. Il faut noter qu'à la forte dose d'application préconisée, et par suite de la stabilité du produit, les résidus à la vendange peuvent être de l'ordre de 2 à 3 mg/kg dans les raisins pour une récolte 30 jours après le dernier traitement (figure 3).

V — HEXYTHIAZOX



(4 RS, 5 RS) - 5 -(4 - chlorophenyl) - N - cyclohexyl - 4 - methyl - 2 - oxo - 1.3 - thiazolidine - 3 - caboxamide.

L'hexythiazox est un acaricide de la famille des thiazolidones, agissant par contact sur les œufs et les larves d'acariens rouges et jaunes à tous les stades de leurs développements. L'hexythiazox est peu dangereux : DL50 per os rat supérieure à 5.000 mg/kg et sa D.J.A., à l'étude devrait être de l'ordre de 0,03 mg/kg.

Formulé sous forme de poudre mouillable à 10 p.cent de matière active, l'hexythiazox est préconisé à la dose de 25 g/ha. Il est autorisé sur vigne avec un délai de 21 jours avant récolte et avec une LMR de 0,5 mg/kg pour le raisin (ACTA, 1991).

Une étude de dégradation sur raisins en plein champ à j0, j2, j4 et j7 à la dose de 25 g. ma/ha pour le traitement des acariens jaunes et rouges à montré que cette LMR de 0,5 mg/kg est surtout basée sur l'absence pratique de toxicité du produit, puisque les résidus sont de l'ordre de 0,1 mg/kg les premiers jours et inférieurs à la limite de détection après 7 jours soit < 0,02 mg/kg (figure 4). Après 27 jours, comme après 57, 113 ou 129 jours les résidus sont inférieurs à 0,02 mg/kg dans le raisin. Sa solubilité dans l'eau est très faible 0,5 mg/l à 20°C ce qui doit limiter son passage dans le jus et le vin. Les jus de raisins obtenus avec des raisins cueillis 27 ou 57 jours après ces traitements ne renferment pas de résidus détectables, soit moins de 0,01 mg/kg, d'après nos propres analyses.

CONCLUSION

Au niveau des raisins, les expérimentations rappelées par CABRAS et *al.* (1987) ainsi que nos travaux (BRUN ET MESTRES, 1989) mettent en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur le niveau des résidus des produits phytosanitaires. En particulier la dose utilisée, le nombre d'applications, les conditions climatiques et surtout le délai écoulé entre le dernier traitement et la récolte. Nos études sur les dégradations montre bien l'importance du facteur temps sur les niveaux de résidus retrouvés dans les raisins. Les "bonnes pratiques agricoles" ainsi que les délais de traitement avant récolte préconisés peuvent assurer des raisins dont les niveaux de résidus ne seront pas supérieurs aux L.M.R.

En ce qui concerne le vin, il est évident que les résidus de produits phytosanitaires ne pourront y subsister que s'ils ont été au préalable présents en amont d'où l'importance accrue des études au niveau des raisins.

Manuscrit reçu le 25 septembre 1992; accepté pour publication le 6 novembre 1992

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AGRODOC 29, 1989. Arendse W., Pesticides, composition, usage, risques. *Agromisa Wageningen,* Pays-Bas.

BERNARD J.L. et DUPASSIEUX. F., 1989. La protection phytosanitaire du vignoble français. I*Xe journée de rencontres œnologiques.*

BRUN Suzanne et MESTRES Gilberte, 1989. Incidence qualitative de la lutte phytosanitaire en œnologie. *IX^e journée de rencontres œnologiques.*

CABRAS P., MELONI M. et PURISI F.M., 1987. Pesticides fate from vine to wine. *Rev. Environ. Contam. Toxicol. USA*, **99**, 83, 117.

COMMISSION DU CODEX ALIMENTARIUS, 1989. Manuel de procédure, FAO, Rome.

CODEX ALIMENTARIUS, 1990. *Limites maximales Codex pour résidus de pesticides.* CAC/Vol XIII-Ed 2.

FOURNIER J., 1988. *Chimie des pesticides*, Lavoisier, Techniques & documentation.

GALET P., 1983. *Précis de viticulture*, 4° édition, Déhan.

INDEX PHYTOSANITAIRE, 1991. ACTA.

LONG J., 1979. *Vignes et vignobles*, Hachette.

MARTI-MESTRES Gilberte, 1982. Etude d'un projet de classification des produits d'origine végétale en vue d'étude des résidus de spécialités phytosanitaires. Cas de la delta-metrine. *Thèse 3ème cycle*, Université Montpellier I.