

Phtalates

État des lieux et réglementation dans la filière vin

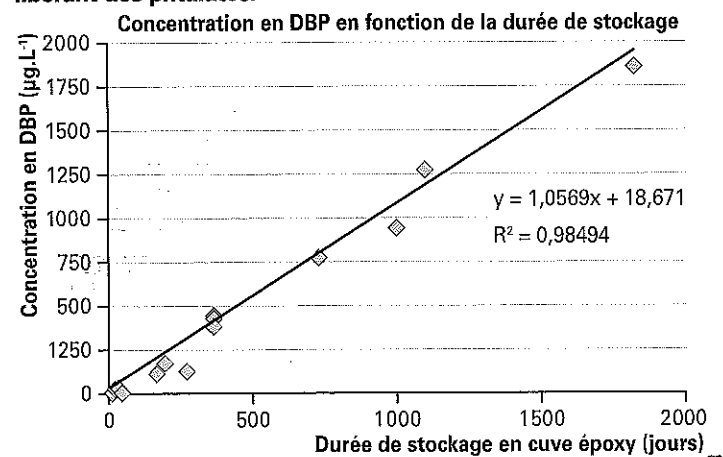
Matthieu Dubernet, Vincent Bouazza, Pierre Duprat, Tatiana Paricaud, Nicolas Dutour
Laboratoires Dubernet – Montredon des Corbières – France.

Les phtalates sont classiquement employés comme plastifiants lors de la fabrication des matières plastiques et autres polymères comme les polychlorures de vinyle (PVC) ou les revêtements à base de résines polyester, polyuréthane et époxydique. Ce rôle de plastifiant permet de conférer au matériau plastique des propriétés de souplesse. Depuis quelques années, leur utilisation tend cependant à évoluer, ce qui a permis l'émergence d'une offre de plastiques alimentaires « sans phtalates ». Certains matériaux plastiques ont ainsi tendance à céder des phtalates aux aliments à leur contact. Ce phénomène connu fait l'objet d'un règlement européen, (UE) n° 10/2011, qui limite notamment les quantités de phtalates pouvant être transmises à un aliment au contact d'un contenant alimentaire. Certains phtalates sont décrits en toxicologie comme ayant des effets perturbateurs endocriniens. Ils pourraient engendrer des effets négatifs sur la reproduction humaine. L'Anses a classé certains phtalates dans la catégorie CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique) catégorie 1B, c'est-à-dire que leur potentiel toxicologique n'est à ce jour que supposé. Le vin peut potentiellement se trouver au contact de matériaux plastiques lors des différentes étapes de vinification et de stockage. La filière vitivinicole est donc de ce fait concernée par cette problématique.

■ **Tableau 1 : Liste des LMS définies dans le règlement (UE) n° 10/2011.**

| Phtalate | LMS (mg.kg ⁻¹) |
|------------------------------|----------------------------|
| Di-butylphtalate – DBP | 0,3 |
| Benzyl-butylphtalate – BBP | 30 |
| Di-ethylhexylphtalate – DEHP | 1,5 |
| Di-isononylphtalate – DINP | Σ DINP + DIDP = 9 |
| Di-isodecylphtalate – DIDP | |

■ **Figure 1 : Cinétique de migration du DBP dans une cuve libérant des phtalates.**



■ Sigles et abréviations.

DBP: Di-butylphtalate
BBP: Benzyl-butylphtalate
DEHP: Di-ethylhexylphtalate
DINP: Di-isononylphtalate
DIDP: Di-isodecylphtalate
DOP: D-octylphtalate
DMP: Di-méthylphtalate
DEP: Di-éthylphtalate
DIBP: Di-isobutylphtalate

LMS: limite de migration spécifique
LQ: limite de quantification
DJA: dose journalière admissible
VTR: valeur toxicologique de référence
EFSA: agence européenne pour la sécurité des aliments
ANSES: agence nationale de sécurité sanitaire alimentation, environnement, travail

Nature des phtalates et contexte réglementaire

Les phtalates sont des composés synthétiques issus d'une dérivation de l'acide phtalique. Ils sont formés d'un noyau benzénique, avec deux groupements carboxylates dont les chaînes carbonées sont plus ou moins longues.

Les phtalates sont de ce fait des molécules hydrophobes, très peu solubles dans l'eau. À l'état pur, ils se présentent sous la forme de liquides visqueux et transparents. Le vin est potentiellement concerné par plusieurs phtalates:

- Di-butylphtalate – DBP;
- Benzyl-butylphtalate – BBP;
- Di-ethylhexylphtalate – DEHP;
- Di-isononylphtalate – DINP;
- Di-isodecylphtalate – DIDP;
- Di-octylphtalate – DOP;
- Di-éthylphtalate – DEP;
- Di-méthylphtalate – DMP;
- Di-cyclohexylphtalate – DCHP;
- Di-isobutylphtalate – DIBP.

Dans cette liste, le Di-butylphtalate (DBP) est la molécule qui concentre l'essentiel des préoccupations.

Le règlement européen (UE) n° 10/2011 établit les exigences spécifiques applicables à la

fabrication et à la commercialisation des matériaux et objets en matières plastiques destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Ce règlement définit une liste des substances autorisées à être utilisées dans la fabrication des matières plastiques ainsi que des limites de migration spécifique (LMS) pour certains de ces composés. Une LMS est définie comme la quantité maximale autorisée d'une substance donnée cédée par un matériau ou objet aux denrées alimentaires (ou aux simulants de denrées alimentaires) avec lesquelles il est en contact. Ce règlement ne définit de LMS que pour les phtalates listés dans le **tableau 1**.

D'autres molécules telles que le Di-méthylphtalate (DMP), le Di-éthylphtalate (DEP) ou le Di-isobutylphtalate (DIBP) ne figurent pas sur cette liste positive de l'Union européenne. Ce sont des NIAS (Substances ajoutées non intentionnellement). Il s'agit de molécules non autorisées dans la fabrication des matières plastiques. Leur concentration cédée par le matériau ne doit pas dépasser par défaut 0,01 mg/kg de denrée alimentaire. Ce qui correspond

aux seuils techniques couramment admis de limites de quantification analytique.

Ce règlement 10/2011 décrit donc les règles visant à établir la conformité d'un matériau destiné à entrer en contact avec les denrées alimentaires, mais ne définit pas pour autant les limites maximales destinées à être utilisées pour le contrôle réglementaire des denrées elles-mêmes. Ainsi, un dépassement de LMS lors d'une analyse sur un vin ne peut donc pas être directement interprété d'un point de vue de conformité de ce dernier. Un tel résultat s'applique par contre à la conformité du matériau avec lequel il a été en contact. Il convient de noter en outre que le règlement (UE) 10/2011 n'a pas d'effet rétroactif, et les matériaux, fabriqués et commercialisés avant son entrée en vigueur, ne sont pas tenus de respecter ses préconisations. Ce sont justement des matériaux anciens qui concentrent tous les cas de transmission de phtalates aux vins. Il est donc très rare de prononcer une non conformité réglementaire liée aux phtalates pour un vin.

Il n'existe pas à ce jour, de teneurs maximales réglementaires pour les phtalates dans les vins et les spiritueux. Les prescriptions relatives à la sécurité des denrées alimentaires sont définies dans l'article 14 du règlement (UE) n° 178/2002. Ce texte stipule que pour être mise sur le marché, une denrée alimentaire ne doit être ni préjudiciable à la santé, ni impropre à la consommation. Ces caractères sont déterminés au cas par cas,

par l'intermédiaire d'une analyse des risques en lien avec les doses journalières admissibles (DJA).

Une DJA est définie comme étant la quantité maximale d'une substance pouvant être ingérée quotidiennement par un individu sans risque pour sa santé. Elle représente donc une évaluation du risque pour la santé à long terme. Les critères les plus couramment retenus pour l'analyse des risques sont ceux du modèle PRIMo de l'EFSA, notamment utilisés pour l'évaluation du risque consommateur dans le cadre de l'exposition aux résidus de pesticides.

Ce modèle applique comme critère une consommation journalière de 264 ml de vin par une personne de 60 kg. Dans ces conditions, les concentrations en chacun des phtalates qui seraient présents dans un vin ne doivent pas conduire à un dépassement des DJA respectives publiées par l'EFSA et qui sont listées dans le **tableau 2**.

De ce point de vue, la teneur maximale en DBP, qui reste le facteur limitant, est de 2273 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette approche reste cependant critiquable, car elle admet l'hypothèse que seule la consommation de vin fournirait des phtalates dans le panier alimentaire moyen, ce qui n'est évidemment pas le cas. De son côté, l'Anses a publié dans son rapport d'étude de mars 2015, une valeur toxicologique de référence (VTR) spécifique aux effets sur le développement, pendant la gestation de 0,002 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ pour une exposition subchronique au DBP. La consommation d'alcool étant fortement contre-indiquée

■ Encadré 1 : Importance des cuveries béton dont la rénovation est antérieure à 2008/2009.

Nous ne disposons pas de statistiques sur la répartition des différents types de cuves, ni sur leur état ou leur âge au niveau national. Nous savons simplement par expérience, que ces cuves sont relativement fréquentes dans les domaines et que, la durée de vie de ces revêtements pouvant atteindre plus de 30 ans, une proportion non négligeable de revêtements antérieurs à 2010, sont actuellement en place dans les caves. ■

■ Encadré 2 : Actions entreprises par la filière, avec identification des organismes impliqués.

Des projets visant à identifier les différentes sources de contamination des vins par les phtalates ont été initiés depuis plusieurs années. Un groupe de travail national suivi par les interprofessions et piloté par l'IFV se penche notamment sur le sujet depuis 2012, dans le cadre d'un vaste projet FranceAgriMer. Les trois premières années de cette étude ont permis d'acquérir des connaissances sur la présence des phtalates et du bisphénol A dans les vins, d'évaluer l'impact des itinéraires œnologiques sur leur présence et d'identifier les origines de ces molécules tout au long de la chaîne vitivinicole. Une prolongation de ce projet a récemment été soumise à FranceAgriMer afin de poursuivre ce projet en 2016 et 2017, dans le but de mener des essais de traitement et ainsi d'évaluer les solutions techniques permettant de réduire les concentrations en phtalates et bisphénol A dans les vins contaminés. Au niveau interne, des essais ont été réalisés en 2013 par les laboratoires Dubernet avec des analyses sur des vins stockés dans différents types de cuves, mais également, sur du matériel de cave, comme les manches avec la comparaison d'équipements, avec ou sans phtalates ou la circulation pendant 24 heures, de vin dans des pompes et flexibles. Ces éléments ont permis d'identifier les principales sources de contamination qui ont pu être recoupées par la suite, avec les résultats du projet national coordonné par l'IFV. ■

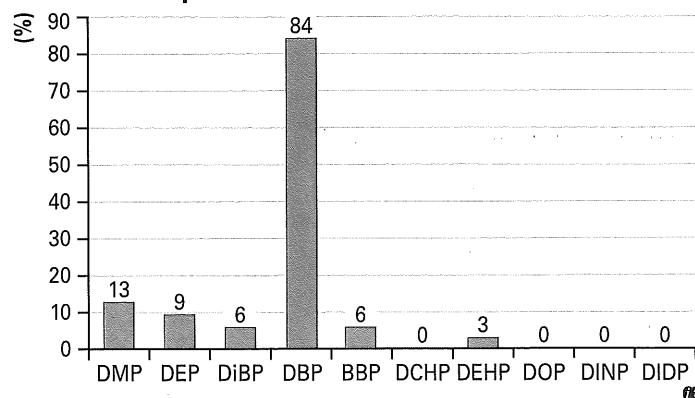
pendant une grossesse, cette VTR spécifique ne semble donc pas très pertinente pour l'analyse de risque sur l'ensemble de la population.

Origine des phtalates dans les vins

La cinétique de migration des phtalates, dépend en premier lieu de la quantité de phtalates présents dans le matériau plastique, et de la qualité de ce matériau. La nature de l'aliment au contact du matériau est le second paramètre important dans les phénomènes de migration. En effet, le caractère hydrophobe des phtalates implique que les migrations seront beaucoup plus significatives dans les milieux contenant par exemple de l'éthanol ou encore des corps gras (huiles végétales...). De par ses propriétés, le vin est donc une matrice qui favorise la migration de certains phtalates, notamment ceux à courte chaîne comme le DBP. Les phtalates à longue chaîne comme le DIDP ou le DINP migrent beaucoup plus difficilement et sont par conséquent beaucoup plus rares dans les vins. Les vins sont évidemment d'autant plus vulnérables que le titre alcoométrique volumique (TAV) est élevé.

La première source de phtalates identifiée dans la filière vin est le revêtement en résine époxydique de cuves. Et en particulier, les revêtements antérieurs à 2008/2009 qui concentrent l'essentiel des cas. Lorsqu'un vin est logé dans une cuve revêtue avec une résine qui libère des phtalates, la concentration des phtalates dans ce vin augmente de façon proportionnelle avec le temps, comme l'ont montré nos mesures présentées dans la **figure 1**. Certains itinéraires techniques utilisés pendant les vinifications peuvent aussi augmenter les teneurs en phtalates transmises au vin. La température, en particulier, augmente les phénomènes de migration. Ainsi, par exemple, lors de vinification par traitement thermique de la vendange, le logement de la vendange ou du moût chaud, dans une cuve dont le revêtement libère des phtalates, amplifie les phénomènes de migration. D'autres sources potentielles

■ Figure 2 : Fréquence de quantification sur vins susceptibles de contenir des phtalates.



de phtalates peuvent être présentes mais elles restent très secondaires. Parmi celles-ci peuvent être cités certains tuyaux de transfert de vin (manches), généralement peu récents et bas de gamme.

Situation des vins analysés

Les phtalates sont analysés aux laboratoires Dubernet selon la méthode de référence internationale OIV-SCMA 477-2013, par chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), après une extraction liquide-liquide. Les laboratoires Dubernet sont accrédités ISO 17025 pour cette méthode. Les données présentées ici portent sur plus de 800 vins analysés entre janvier 2013 et décembre 2015. Il s'agit de vins finis, de tous types, encore en cuve ou après mise en bouteille et provenant de toute la France. Elles ne sont cependant pas représentatives de l'ensemble des vins, car l'échantillonnage est ciblé vers des vins susceptibles de contenir des phtalates. Il convient donc de ne pas interpréter ces résultats comme des statistiques générales sur l'ensemble des vins présents sur le marché, mais plutôt comme un état des lieux sur la sous-population de vins les plus susceptibles de contenir des phtalates. Sur les 10 phtalates recherchés, le DBP est de loin le plus fréquemment quantifié, les autres composés ne sont que rarement retrouvés comme l'illustre la **figure 2**. Les DMP et DEP sont classés NIAS depuis le règlement (UE) 10/2011. Leur présence sporadique ne doit pas être interprétée comme une anomalie. En effet, elle concerne des revêtements antérieurs à l'entrée en vigueur de ce règlement. La **figure 3** présente les teneurs en DBP retrouvés dans les vins analysés. Dans cette population la plus susceptible de contenir des phtalates, 84 % des vins analysés ont présenté des teneurs quantifiables en DBP. 21,8 % ont une teneur qui est au-dessus de la LMS, et 0,7 % au dessus du seuil établi à partir de la DJA ($2273 \mu\text{g.L}^{-1}$). Il est difficile de ramener cette proportion à la population générale des vins, mais elle se situe évidemment à un niveau plus faible. Par une consommation normale et variée de vin, le risque chronique pour un individu d'ingérer des quantités de phtalates pouvant conduire à un dépassement de la DJA est donc non significatif.

Conclusion

Bien que le risque toxicologique ne soit à ce jour que « supposé », bien qu'une consommation normale et variée de vin ne soit pas

■ Encadré 3 : Produits ou traitements œnologiques curatifs en cours d'exploration.

Des essais internes ont été réalisés aux laboratoires Dubernet et montrent que certains collages (charbons, écorces de levures) permettent de réduire fortement les teneurs en DBP. La société CEnobrand a récemment communiqué sur le pouvoir de réduction des teneurs en phtalates dans les vins de son produit Extraferm. D'autres solutions sont plus originales : les films internes des BIB composés de polyéthylène peuvent capter une quantité significative de phtalates en quelques jours de contact seulement. D'autres protocoles de traitement innovants sont actuellement en phase d'étude et feront l'objet de communications dans les mois à venir. ■

■ Tableau 2 : Doses journalières admissibles (DJA) des principaux phtalates et teneurs seuils avant dépassement de la DJA selon l'analyse des risques selon le modèle PRIMO.

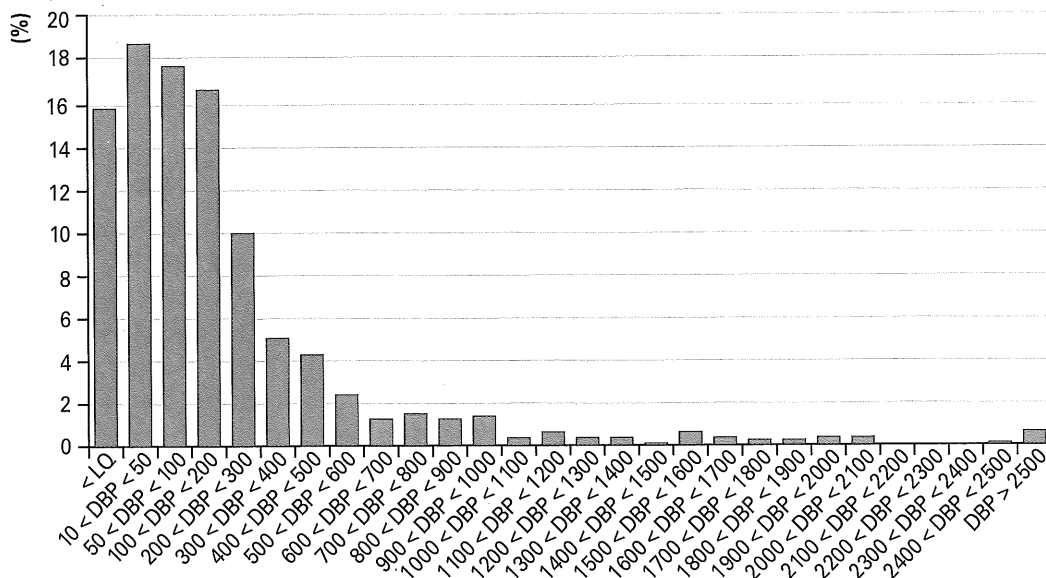
| MOLÉCULES | DJA en mg.kg^{-1} poids corporel.jour ¹ | Teneurs maximales dans un vin avant dépassement de la DJA (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) |
|-----------|---|--|
| DBP | 0,01 | 2273 |
| BBP | 0,5 | 113636 |
| DEHP | 0,05 | 11364 |
| DINP | 0,15 | 34091 |
| DIDP | 0,15 | 34091 |

susceptible de faire dépasser les seuils de DJA, la filière du vin n'ignore pas la problématique des phtalates. Les teneurs rencontrées dans les vins sont essentiellement issues de l'héritage d'équipements anciens. Aucune nouvelle source significative n'a été identifiée sur les équipements modernes. L'application de la réglementation (UE) 10/2011, et le volontarisme des acteurs dans l'application du principe de précaution donnent déjà des résultats. Cependant, il convient de poursuivre la recherche des sources potentielles

d'enrichissement, issues la plus souvent de revêtements en résine époxydique appliqués avant 2008 – 2009.

En outre, des études en cours, notamment aux laboratoires Dubernet, révèlent qu'une réduction significative des niveaux de phtalates dans les vins concernés peut être obtenue en utilisant certains produits œnologiques. Ce type de perspective, en parallèle de la prise de conscience collective et des actions menées depuis plusieurs années par la filière, nous permet d'envisager avec un certain optimisme une meilleure maîtrise et une réduction drastique des risques de présence de phtalates dans les vins au cours des prochaines années. ■

■ Figure 3 : Répartition des teneurs DBP ($\mu\text{g.L}^{-1}$) sur la population de vins analysés.



NDLR : Informations complémentaires sur le programme : documents : n° fiche FranceAgriMer : 7120142982, contact : magali.grinbaum@vignevin.com

NDLR : Le lecteur, attentif à ce sujet, se reportera au n° 152 de la Revue des Œnologues, page 25 (juillet 2014) « Contamination des vins et des spiritueux par des résidus de phtalates – Nature des contaminants en présence, sources de contamination et moyens de prévention », article de Pascal Chatonnet, Stéphane Boutou, Aude Plana.

NDLR : Les références bibliographiques concernant cet article sont disponibles sur simple demande auprès de la Revue des Œnologues.
 – Par courrier : joindre une enveloppe affranchie, avec les références de l'article
 – Sur internet : www.oeno.tmi.fr