

Contamination des vins et des spiritueux

par des résidus de Phtalates

Nature des contaminants en présence, sources de contamination et moyens de prévention

CHATONNET P., BOUTOU S. et PLANA A.

Laboratoire EXCELL FRANCE, CS 60073, Parc Innolin, 10 rue du golf,

33701 MERIGNAC Cedex, France, www.labexcell.com

Résumé Les phtalates sont des composés chimiques extrêmement répandus dans notre environnement. Les vins et les spiritueux peuvent facilement être mis en contact avec des matériaux susceptibles de contenir ce type substances. Les phtalates présentent un degré de toxicité variable selon les molécules considérées et leur capacité à migrer dans les organismes. La question de la toxicité de ces molécules fait toujours débat. En revanche, les avis sont relativement unanimes pour accorder à un potentiel de perturbateur endocrinien important pour certaines molécules. Le règlement européen N°10/2011 CE du 14 janvier 2011 réglemente l'usage des phtalates dans les matériaux susceptibles d'entrer en contact avec les denrées et les boissons alimentaires. La réglementation porte une attention particulière à certains phtalates qui sont classés à l'annexe IV du règlement UE N°143/2011 CE comme repro-toxiques (CMR catégorie 1B) et prévoit leur interdiction pure et simple à compter du 1^e janvier 2015. Dans les vins et les spiritueux il n'existe pas de teneur limites admissibles. Dans ce travail nous avons procédé à l'analyse de la teneur en différents phalates dans des vins et des spiritueux d'origine vinique français mis en marché sur le territoire européen ou destinés à l'exportation. Dans les vins analysés, le di-butyl phtalate (DBP), le di-éthylhexyl phtalate (DEHP) et le butyl-benzyl phtalate (BBP) représentent les molécules les plus fréquemment dosables. Si seulement 15 % des échantillons examinés contiennent des teneurs quantifiables (> 0,010 mg/kg) de DEHP et de BBP, 59 % des vins recèlent des quantités significatives de DBP avec une valeur médiane atteignant 0,0587 mg/l. Seuls 17 % des échantillons ne contiennent pas de quantité détectable d'au moins un des phtalates repro-toxiques et 19% n'en contiennent que des traces non quantifiables. Dans les spiritueux analysés, le DBP (médiane = 0,105 mg/kg) et le DEHP (médiane = 0,353 mg/kg) sont les molécules mesurées avec les plus fortes concentrations et la plus grande fréquence (90 % des cas). Le BBP est retrouvé dans 40

% des cas à une teneur moyenne de 0,026 mg/kg. Le Di-isobutyl phtalate (DiBP), non autorisé au contact alimentaire, est dosé dans 25% des spiritueux contrôlés. Cependant, il faut noter que seules les eaux-de-vie les plus âgées (plus de 20 ans d'âge) de notre échantillonnage présentent des teneurs mesurables ; dans le reste des cas seul des traces de cette molécule sont détectables (< 0,010 mg/l, dans 10% des cas). Rapportées aux limites de migrations spécifiques (LMS) fixées pour les matériaux en contact avec les aliments, un peu plus de 11% des vins analysés apparaissent non conformes car ils dépassent la LMS du DBP (0,3 mg/kg) ; un peu moins de 4% s'approchent de la LMS du DEHP. En ce qui concerne les spiritueux, 19% des échantillons analysés sont jugés non conformes par rapport à la LMS du DBP et près de 7% s'approchent de la LMS du DEHP ; les eaux-de-vie anciennes analysées sont souvent excessivement contaminées par du DiBP non autorisé au contact alimentaire (> 0,01 mg/kg). Les produits élaborés au contact d'un matériau non conforme à la réglementation sur les matériaux en contact avec les aliments ne devraient pas être mis en marché. L'étude de différents matériaux présents fréquemment dans les installations viticoles montre qu'un assez grand nombre de polymères contiennent parfois des quantités importantes de phtalates. Néanmoins, ce sont les revêtements de cuves en résine époxydiques qui représentent les sources majeures de pollution. Les revêtements pollués peuvent être éliminés et les cuves réhabilitées avec des résines modernes indemnes de phtalates indésirables. Les essais réalisés dans notre laboratoire ont également permis d'imaginer une technique alternative devant permettre de maintenir en place des revêtements contaminants en mettant en place une surcouche à effet barrière. Compte tenu des sources de pollution majeures et secondaires identifiées dans ce travail, il paraît possible de réduire rapidement le niveau de risque de pollution des vins et des spiritueux d'origine vinique dans un bref délai ; il est souhaitable que les producteurs procèdent rapidement à une évaluation de leurs conditions de risque pour mettre en place au cas par cas des solutions de prévention des migrations indésirables efficaces.

Introduction Les phtalates sont des composés chimiques extrêmement répandus dans notre environnement. Ces dérivés de l'acide phtalique sont couramment employés comme plastifiants dans de nombreuses matières plastiques et dans les formulations diverses pouvant contenir ce type de matériaux (Bolgar 2008, Piringer 2008). Depuis plus de 50 ans, différentes molécules de phtalates ont été employées pour un très grand nombre d'applications industrielles. On retrouve ces molécules couramment dans les matières plastique, les

revêtements synthétiques et les peintures afin d'améliorer leur souplesse, leurs performances mécaniques ou leur résistance aux variations de température. Les cosmétiques sont le deuxième domaine d'application des phtalates ; ces substances permettent d'améliorer la résistance des vernis, la fixation ou encore la pénétration des principes actifs. Ainsi, des milliers de produits de consommation courante peuvent contenir des quantités variables de phtalates. Les vins et les spiritueux d'origine vinique peuvent donc facilement être mis en contact avec des matériaux susceptibles de contenir ce type substances. Compte tenu de leur faible solubilité dans l'eau, les phtalates migreront d'autant plus facilement que la teneur en éthanol du produit sera élevée. Les spiritueux seraient donc susceptibles de contenir des teneurs plus élevées que les vins. Néanmoins, ces derniers peuvent aussi être contenus de manière prolongée au contact de matériaux potentiellement contaminants et sont soumis à diverses manipulations et traitement dont l'influence sur l'apport en phtalates est toujours mal connue.

La toxicité des phtalates en question Les phtalates présentent un degré de toxicité variable selon les molécules considérées et leur capacité à migrer dans les organismes. La question de la toxicité de ces molécules et notamment de leur potentiel cancérigène fait toujours débat (Blount *et al.*, 2000, Rivas *et al.*, 1997, Casajuana *et al.*, 2003, IARC, 2000, Melnik, 2001, 2002, 2003). En revanche, les avis sont relativement unanimes pour accorder un potentiel de perturbateur endocrinien important pour certaines molécules (EPA, 1997). Un perturbateur endocrinien désigne toute molécule xénobiotique ayant des propriétés homomimétiques. Ces molécules ne possèdent pas de toxicité aiguë notable ; elles agissent à très faibles concentration et peuvent altérer certaines fonctions biologiques en raison de leur structure chimique qui s'apparente à celles de certaines hormones naturelles. Les récepteurs hormonaux des organismes vivants sont leurrés par ces molécules et induisent des réponses biologiques inadaptées. Capables d'agir à de très faibles concentrations et en synergie, les seuils toxicologiques classiques s'appliquent mal aux molécules chimiques possédant ces propriétés. Des effets notables des phtalates ont été observés sur les animaux et certains résultats laissent penser qu'ils sont responsables de malformations congénitales de l'appareil reproducteur masculin (effet xéno-œstrogène) (Duty *et al.*, 2003). L'exposition au bis (2-éthylhexyl)-phtalate (DEHP) provoque des modifications du système reproducteur mâle et de la production normale de spermatozoïdes chez les jeunes animaux. (Blount *et al.*, 2000). L'exposition au DEHP et au DINP a été associée à une augmentation de l'incidence d'adénome et de carcinome hépatocellulaire chez les rongeurs (IARC, 2000, IRIS, 2003). Un

des mécanismes proposés pour expliquer ce phénomène observé chez ces animaux est une prolifération des peroxysomes et des organelles cellulaires, lequel processus ne serait pas activé ni chez les primates ni chez les humains (IARC, 2000). Plusieurs chercheurs sont cependant plutôt d'avis qu'il ne faut pas pour autant ignorer le potentiel cancérigène des phtalates (Van Heuvel, 1999, Duty *et al.*, 2003). Chez l'humain, ce sont donc les effets sur la reproduction, notamment les problèmes de fertilité et le développement des nouveau-nés, qui sont au centre des principales préoccupations.

La réglementation concernant les phtalates en Europe

L'utilisation des phtalates est réglementée au niveau international. Le règlement européen N°10/2011 CE du 14 janvier 2011 réglemente l'usage des phtalates dans les matériaux susceptibles d'entrer en contact avec les denrées et les boissons alimentaires. La réglementation porte une attention particulière à certains phtalates qui sont classés à l'annexe IV du règlement UE N°143/2011 CE comme repro-toxiques (CMR catégorie 1B) et prévoit leur interdiction pure et simple à compter du 1^{er} janvier 2015. Il s'agit du benzyl-butyl-phtalate (BBP), du dibutyl-phtalate (DBP) et du diéthylhexyl-phtalate (DEHP). L'évolution de la réglementation du Danemark a précipité celle de la réglementation française fin 2012. Ainsi, la loi N° 2012-1442 du 24 décembre 2012 interdit désormais les phtalates cités plus haut dans les dispositifs médicaux implantables. Le di-n-octyle-phtalate (DNOP), le di-iso-nonyl-phtalate (DINP) et le di-iso-decyl-phtalate (DIDP) étaient déjà interdits dans les articles de puériculture par la directive 2005/84 CE et le décret 2006-1361 du 9 novembre 2006.

Dans les vins et les spiritueux il n'existe pas à aujourd'hui de teneur limites admissibles (LMA). En conséquence, dans l'Union Européenne, ce sont les limites de migrations spécifiques de chaque molécule pour le simulant correspondant aux vins ou au spiritueux, c'est-à-dire la quantité maximale d'une substance autorisée dans les denrées alimentaires qui s'appliquent (règlement CEE 2011/10). Le matériau destiné à entrer en contact avec les denrées à caractère alimentaire ne doit pas céder au produit consommé une concentration susceptible de présenter un risque pour la santé. Pour chaque type de matériau et de produits alimentaires, un protocole d'évaluation de la migration des phtalates doit être mis en œuvre pour garantir la qualité alimentaire de son contact. Les solutions simulant le comportement de la denrée alimentaires, les conditions du contact (temps et température) et d'analyses sont ainsi normalisées (directives 97/711/CEE, 93/8/CEE, 97/48/CEE et prEN 13130 1 à 28). Le

marquage CE des revêtements et emballages ne garantit en rien leur aptitude au contact alimentaire.

L'interprétation des résultats à la suite de certains blocages de vins et de spiritueux français aux frontières chinoises courant 2013. Pourtant les critères d'application de la réglementation ont été précisés (Note d'information DGCCRF N°2004-64 du 6/5/2004). L'arrêté du 2 janvier 2003 et l'article L.212.1 du code de la consommation concernant l'obligation générale de conformité précisent qu'il est interdit de mettre sur le marché des denrées alimentaires ayant été mises en contact avec des matériaux non conformes à la réglementation sur le contact alimentaire. De cette manière, même s'il n'existe, ni limite maximum admissible (LMA), ni de dose journalière admissible (DJA) à ce jour pour les molécules en cause dans les vins ou les spiritueux, la teneur maximum de ces substances indésirables est pour autant limitée indirectement par la réglementation concernant les matériaux en contact.

Ainsi, un vin ou un spiritueux qui contiendrait une teneur en phtalates supérieures aux limites de migration spécifiques (LMS spécifiques) imposées par la réglementation sur les matériaux en contact avec les produits alimentaires témoignerait de l'utilisation d'un matériau au contact non conforme. Le produit destiné à la consommation humaine serait de ce fait également non conforme et donc non commercialisable en France et dans toute l'Union Européenne !

Compte tenu des éléments exposés et en l'absence de données publiées sur le sujet, il était intéressant de procéder à une étude de la teneur en phtalates dans différents types de vins et spiritueux français mais aussi dans plusieurs matériaux susceptibles d'entrer de manière fréquente et prolongée à leur contact afin d'identifier les principales sources d'enrichissement de ces produits en contaminants. Après un rapide état des lieux sur l'état de pollution des vins et spiritueux en France, nous présentons les résultats d'une étude préliminaire permettant d'identifier les sources majeures de pollution dans l'industrie vinicole et proposer quelques solutions pour les éliminer.

Résultats Nous n'avons pas procédé à proprement parler à une étude statistiquement représentative permettant de conclure avec une haute précision. Cependant, la quantité d'échantillons analysés (n = 100) et la diversité géographique des produits français analysés au stade la mise en marché permet d'offrir une excellente visibilité quant au panorama des phtalates dans les vins tranquilles ; le nombre d'échantillons (n=30) et la diversité de provenance des spiritueux sont plus limités (sud-ouest de la France), la portée des résultats s'en trouve donc proportionnellement affectée.

Nature et teneurs des phtalates rencontrées dans les vins Les différentes molécules de phtalates ciblées ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse conformément au protocole de référence de l'OIV. Sur les 13 molécules ciblées, on ne rencontre significativement que trois molécules, à savoir le di-butyl phtalate (DBP), le di-éthylhexyl phtalate (DEHP) et le butyl-benzyl phtalate (BBP) ; les autres molécules ne sont pas présentes à un niveau détectable. Les concentrations mesurables sont très variables d'un échantillon à l'autre (Tableau I). Si seulement 15 % des échantillons examinés contiennent des teneurs quantifiables ($> 0,010$ mg/kg) en DEHP et en BBP, ce sont 59 % des vins qui recèlent des quantités significatives de DBP avec une valeur médiane atteignant 0,0587 mg/l. Seuls 17 % des échantillons ne contiennent pas de quantité détectable d'au moins un des phtalates repro-toxiques ciblés par le règlement UE N°143/2011 CE et 19% n'en contiennent que des traces non quantifiables. Le di-isobutyl phtalate (DiBP) n'est rencontré qu'à l'état de traces non quantifiables ($0,01 < > 0,004$ mg/kg) et dans seulement 4 % des échantillons.

Tableau I – Concentration des vins en Phtalates les plus significatifs rencontrés dans les vins (n=100)

Molécule (mg/L)	Moyenne	Ecart-type	coef. variation	Médiane	mini	maxi	% vin avec teneur quantifiable
DBP	0,273	0,591	217%	0,0587	<0,004	2,212	59%
BBP	0,008	0,024	314%	0,000	<0,004	0,122	15%
DEHP	0,134	0,350	262%	0,000	<0,004	1,1317	15%

Nature et teneurs des phtalates rencontrés dans les spiritueux d'origine vinique Etant donné leur teneur plus élevée en éthanol et les caractéristiques de solubilité des phtalates, les spiritueux sont susceptibles de contenir plus de ces composés. Dans la pratique, les spiritueux analysés possédant à leur mise en marché entre 40 et 45 % vol. d'alcool, présentent effectivement des concentrations un peu plus élevées (Tableau II) mais les différences portent surtout sur la nature et la fréquence des niveaux mesurables. Le DBP (médiane = 0,105 mg/kg) et le DEHP (médiane = 0,353 mg/kg) sont les molécules mesurées en plus forte concentration et avec la plus grande fréquence (90 % des cas). Le BBP est retrouvé dans 40 % des cas (contre 15% dans le cas des vins) à une teneur moyenne de 0,026 mg/kg et avec une forte variabilité.

Le Di-isobutyl phtalate (DiBP) est dosé dans 25% des spiritueux analysés. Cependant, il faut noter que seules les eaux-de-vie les plus âgées (plus de 20 ans d'âge) de notre échantillonnage présentent des teneurs mesurables (figure 1) ; dans le reste des cas seules des traces de cette

molécule sont détectables (< 0,010 mg/l, dans 10% des cas). Ce phtalate particulier semble donc avoir pollué seulement les eaux-de-vie produites à une certaine époque ; les plus récentes n'en contiennent plus. Finalement, 100 % des échantillons de spiritueux analysés contiennent au moins un des phtalates repro-toxiques ciblés par le règlement UE N°143/2011 CE.

Tableau II – Teneurs en Phtalates les plus significatifs dans des échantillons de spiritueux d'origine vinique (n=30)

Molécule (mg/kg)	Moyenne	Ecart-type	Coef. Variation	Médiane	Mini	Maxi	% d'échantillons avec concentration dosable
DBP	0,314	0,323	103%	0,104	<0,004	1,083	90
BBP	0,026	0,037	142%	0,000	<0,004	0,096	40
DEHP	0,513	0,326	64%	0,353	<0,004	1,522	90
DiBP	0,103	0,046	45%	0,000	<0,010	0,170	25*

* : échantillons de plus de 20 ans d'âge, voir figure 1

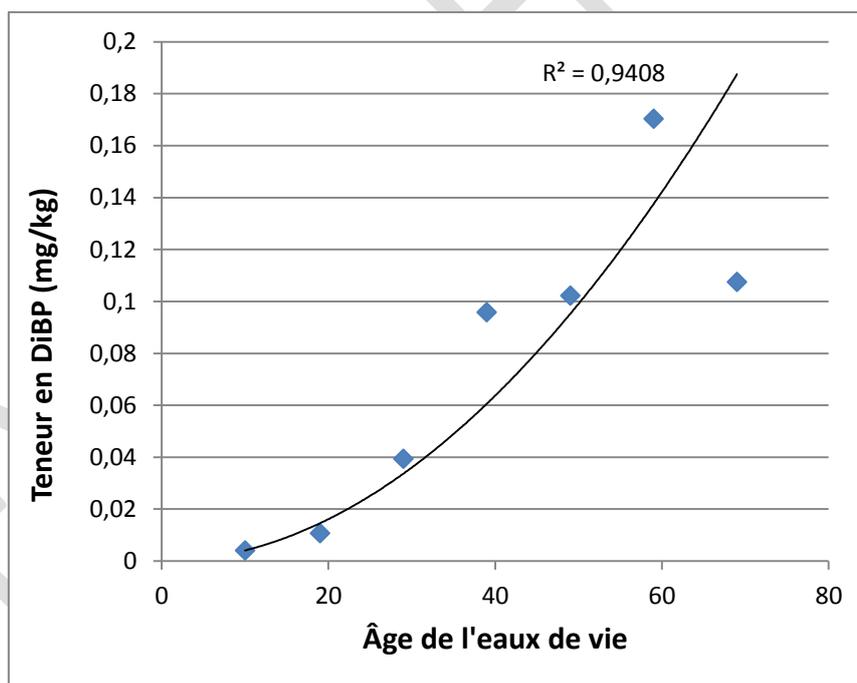


Figure 1 – Relation entre teneur en DiBP et âge des eaux-de-vie issues d'un même lieu de production et de vieillissement (Armagnac)

Teneurs en phtalates dans différents matériaux placés au contact des vins ou des spiritueux L'analyse de différents matériaux rencontrés fréquemment dans les caves de

vinification et d'élevage et composés de polymères susceptibles de contenir des phtalates permet d'identifier la ou les sources majeures de pollutions des vins et des spiritueux.

Dans les caves, différents polymères sont employés pour le pompage, la conservation, la manipulation des vins et des alcools (cuves, pompes, tuyaux souples, joints d'étanchéité, cuves, récipients, revêtement de cuve à base de résines époxydiques...) c'est-à-dire à leur contact direct pour des durées plus ou moins longues (Tableau III). On retrouve différentes molécules de phtalates présents dans la liste positive de molécules autorisées dans les matériaux au contact des aliments. Mais on peut également identifier du DMP non autorisé dans la paroi d'une cuve en résine polyester et fibre de verre !

En général, les matières à base de polyéthylène (HDPE et LDPE) et de polysiloxanes (silicones) ne contiennent pas, ou seulement des traces, de phtalates. Les tuyaux souples utilisés pour les pompages contiennent des teneurs importantes en DEHP ou en DiNP selon leur constitution. Les résines époxy utilisées pour le revêtement de cuves de stockage et de vinification, selon leur nature, peuvent représenter une source majeure de pollution par le DBP et le DiBP.

Parmi les obturateurs utilisés pour le bouchage des bouteilles, certains sont composés de matière plastique et d'autres de liège agglomérés avec différentes matières synthétiques. L'analyse de plusieurs de ces matériaux ne permet pas de les identifier comme des sources significatives de pollution (Tableau IV). Cependant, on notera la présence de faibles quantités de DiBP dans certains bouchons synthétiques alors qu'il ne devrait pas se trouver dans un matériau au contact de boissons alimentaires.

L'étude de quelques autres souples employées pour le conditionnement final des vins (type bag in box™, de (A) 2,5 et (B) 5 l) montrent (Tableau V) que certaines pièces plastiques peuvent contenir du DiNP. Cependant, compte tenu de leur masse, de leur surface développée en contact avec le vin et de la LMS du DiNP, le risque de migration gênante peut être considéré ici comme inexistant. Les autres (poches) elles-mêmes, placées au contact direct et pour des durées parfois longues, ne contiennent que des traces de phtalates sans conséquence.

Tableau III- Teneurs en Phtalates dans différents matériaux placés couramment au contact direct des vins & spiritueux dans les caves

Concentration en µg / g de matière sèche, extraction totale Soxhlet-dichlorométhane																	
Molécules	Rotor pompe rotative	Joint étanchéité cuve	Stator pompe moneau	Chambre pompe péristaltique	Cuve fibre de verre	Cuve plastique	Tuyau annelé 1	Tuyau annelé 2	Tuyau annelé 3	Tuyau annelé 4	Tuyau annelé 5	Baste plastique	Bac transport	Bac blanc remontage	Bidon sol. sulfureuse	Revêtement cuve époxy 1	Revêtement cuve époxy 2
DMP	nd	nd	nd	nd	4237	nd	nd	nd	nd	nd	nd						
DiMP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DEP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	traces	traces
DAP	nd	nd	nd	nd	traces	nd	nd	nd	nd	nd	nd						
DBP	nd	traces	traces	traces	nd	nd	traces	traces	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	traces	82419
DiBP	traces	traces	28	72	traces	traces	46	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	2783
DiPP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BBP	nd	nd	nd	24	nd	nd	37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DEHP	848	29684	traces	traces	30	traces	15876	199705	33	traces	268	41	traces	97	traces	nd	40
DOP	nd	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	65263	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DiNP	traces	225	nd	nd	nd	nd	traces	113	nd	nd	102081	nd	nd	traces	nd	nd	nd
DiDP	nd	1802	nd	nd	nd	nd	58	2037	3249	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Tableau IV- Teneurs en Phtalates dans différents types d'obturateurs utilisés pour le bouchage des vins & spiritueux

Concentration en µg /bouchon, extraction totale Soxhlet-dichlorométhane													
Molécules	Bouchon Nomacorc Light 1	Bouchon Nomacorc Light 2	Bouchon Nomacorc Cclassic 1	Bouchon Nomacorc Classic 2	Bouchon Nomacorc Classic 3	Bouchon Vinea A	Bouchon VINEO C	Opercule rouge	Joint capsule Saranex	Joint capsule PET	Microgranulé DIAM3	Microgranulé DIAM5	Mytik Diam Classic
DMP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DiMP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DEP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	traces	traces	nd	nd	nd
DAP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DBP	nd	traces	traces	traces	traces	traces	nd	nd	traces	nd	traces	nd	nd
DiBP	305	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	nd	traces	nd	nd
DiPP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BBP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DEHP	traces	234	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	156	nd	traces
DOP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DiNP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	traces	nd	nd
DiDP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Tableau V-Teneurs en phtalates dans différents composants de deux modèles d'outre synthétique (type Bag in Box™)

Concentration en µg /g, extraction totale Soxhlet dichlorométhane					
Molécules	Poche BIB (A)	Goulot BIB (A)	Robinet BIB (A)	Goulot BIB (B)	Poche BIB (B)
DMP	nd	nd	nd	nd	nd
DiMP	nd	nd	nd	nd	nd
DEP	traces	nd	nd	nd	nd
DAP	nd	nd	nd	nd	nd
DBP	nd	nd	nd	nd	nd
DiBP	nd	traces	traces	traces	traces
DiPP	nd	nd	nd	nd	nd
BBP	nd	nd	nd	nd	nd
DEHP	traces	48	traces	traces	traces
DOP	nd	828	nd	nd	nd
DiNP	nd	21803	nd	nd	nd
DiDP	nd	34	nd	nd	nd

Identification du risque de contamination par des matériaux en contact direct Les matériaux placés au contact des denrées alimentaires doivent tous posséder un certificat d'alimentarité délivré sur la base de la migration globale de substances du matériau dans la denrée cible (ou dans son simulant normalisé plus exactement) ; ces migrants ne doivent, ni affecter les qualités organoleptiques, ni la composition de la denrée considérée. Les bonnes pratiques de fabrication doivent permettre une migration inférieure à 10 mg/dm², cette limite est considérée suffisante pour attester de l'inertie d'un matériau à base de matière plastique.

Si une substance particulière entrant dans la composition du matériau présente un certain risque toxicologique, et c'est le cas des phtalates, il faut également procéder à la détermination de sa conformité aux limites de migration spécifiques (LMS) mesurées en conditions normalisées. Ces LMS varient selon les molécules et les denrées alimentaires ; le tableau VI présente une synthèse des principaux phtalates autorisés au contact des vins et des spiritueux ; les substances non autorisées ne doivent pas être détectables (<0,01 mg/kg de denrée).

Tableau VI – Limites de migration spécifique des phtalates (LMS) dans les produits alcoolisés selon le règlement CE/10/2011

Molécule	Abréviation	LMS mg/kg
Benzyl-butyl phtalate	BBP	30
Di-éthyl phtalate	DEP	Non autorisé (<0,01)
Di-butyl phtalate	DBP	0,3
Di-méthyl phtalate	DMP	Non autorisé (<0,01)
Di-méthyl- <i>iso</i> phtalate	iDMP	0,05
Di-éthylhexyl phtalate	DEHP	1,5
D- <i>n</i> -octyl phtalate	DNOP	60
Di- <i>iso</i> -nonyl phtalate	DINP	60
Di- <i>iso</i> -decyl phtalate	DIDP	60
Di-allyl-phtalate	DAP	Non détecté (<0,01)
Di- <i>iso</i> -pentyl phtalate	DiPP	Non autorisé (<0,01)
Di- <i>iso</i> -butyl-phtalate	DiBP	Non autorisé (< 0,01)
Di-cyclohexyl phtalate	DCP	Non autorisé (<0,01)

La teneur en phtalates d'un matériau n'indique rien en fait sur le risque de migration réelle dans le vin ou le spiritueux. Selon la nature du matériau, sa structure, sa texture, les molécules considérées et la surface exposée au contact de la boisson, le potentiel de migration peut être très différent. Il est donc nécessaire de procéder aux essais de migrations en conditions normalisées (simulant éthanol 20 %vol. acide acétique 3%, 10 jours à 60°C ou 30 jours à 40°C pour les vins et 50% vol. pour les spiritueux,) pour déterminer le risque de représenter une source de pollution gênante.

Tableau VII – Teneurs en phtalates dans deux vins (12,5 % vol.) conservés dans une même cuve revêtue de résine époxy pendant des durées différentes – Composition du revêtement en phtalates après prélèvement dans la cuve

	vin 1	vin 2	LMS (mg/kg)
Durée stockage (mois)	25	19	
Vin			
DBP mg/kg	0,453	0,158	0,300
DiBP mg/kg	0,012	nd	0,010
Conformité du vin/LMS matériaux	Non	Oui	
Revêtement époxy			
DBP	80 mg/g		
DiBP	2 mg/g		
Revêtement appliqué	135 g/m ²		
Ratio surface/volume de la cuve	0,066 m ² /l		
Masse de revêtement/volume de vin application monocouche	8,97 g/l		

Que valent les certificats d'alimentarité fournis facilement par les fabricants ? Rien ou pas grand-chose si les LMS ne sont pas déterminées et si le degré d'alcool du simulant n'est pas représentatif du produit conservé ; beaucoup de résine époxy sont utilisées au contact des spiritueux sans avoir été testées au-delà de 20 % vol. d'éthanol...L'exemple ci-après concerne deux vins conservés de même degré alcoométrique (12,5 %vol. +/- 0,1) dans la même cuve revêtue par une résine époxy soi-disant conforme au contact alimentaire, appliquée en 1995 (18 ans auparavant) et ce pendant des durées variant de un an et demi à deux ans (tableau VII).

L'analyse du premier vin permet de déceler du DBP autorisé au contact alimentaire mais à une concentration dépassant la LMS spécifique. On détecte aussi dans ce même vin une faible quantité de DiBP, non autorisé au contact alimentaire, à un niveau proche de la LMS limite. Ce vin a donc été élaboré au contact d'un matériau ne respectant pas la réglementation actuelle des matériaux au contact des aliments et ne peut donc être mis en marché à destination de la consommation humaine. L'autre vin a été conservé moins de temps dans la même cuve (19 mois contre 25) ; le taux de migration n'est pas seulement et directement proportionnel à la durée de conservation. Ce vin est jugé conforme à la réglementation car les

teneurs mesurées sont inférieures aux LMS spécifiques. Si le temps de stockage dans cette même cuve est allongé, il est probable que ce même vin ne devienne à son tour non conforme. En effet, l'analyse du revêtement révèle de fortes teneurs en DBP total (0,08%) ainsi que, bien qu'interdit au contact alimentaire, des quantités faibles mais néanmoins significatives de DiBP (0,002%). Etant donné la concentration en phtalates du revêtement et leur taux de migration annuel (mesuré dans ce cas entre 0,005 et 0,015%/an), on peut considérer que ce type de résine époxy possède un potentiel de contamination quasiment infini.

Conformité des vins et spiritueux à la réglementation en vigueur Globalement, si l'on compare les teneurs mesurées dans notre échantillonnage de vins et de spiritueux, on constate que, rapportées aux LMS spécifiques pour les matériaux en contact avec les aliments, un peu plus de 11% des vins analysés sont non conformes car ils dépassent la LMS du DBP (0,3 mg/kg) ; un peu moins de 4% s'approchent de la LMS du DEHP. En ce qui concerne les spiritueux, 19% des échantillons analysés sont jugés non conformes par rapport à la LMS du DBP et près de 7% s'approchent de la LMS du DEHP ; les eaux-de-vie anciennes analysées sont souvent excessivement contaminées par du DiBP non autorisé au contact alimentaire (> 0,01 mg/kg). Les produits élaborés au contact d'un matériau non conforme à la réglementation sur les matériaux en contact avec les aliments ne devraient pas être mis en marché.

Recherche de solution pour prévenir la pollution par les revêtements époxy non conformes Certaines cuves revêtues il y a plus de 10 ans possède une capacité de contamination importante ; il est souhaitable de ne plus utiliser ces contenants pour un stockage prolongé ou d'envisager leur réfection avec des résines modernes et conformes à la réglementation actuelle, ou mieux ne contenant aucun phtalate, ni bisphénol-A et dérivés, pour anticiper les évolutions certaines des règlements concernant le contact alimentaire dans le monde. Cette dernière option est bien entendu la meilleure mais aussi la plus coûteuse.

Afin de pallier cet inconvénient, nous avons imaginé de pouvoir, moyennant un traitement spécifique pour préparer l'adhésion (non présenté dans ce travail), d'appliquer, sans donc éliminer l'ancien, un nouveau revêtement à effet barrière ne contenant pas de migrants indésirables et s'opposant à la migration de ceux contenus dans la sous couche. Les essais sont réalisés sur des plaquettes expérimentales préparées au laboratoire placées à 40°C \pm 0,5 durant des temps variables (30 à 60 jours) au contact d'une solution modèle simulant le contact avec un produit alcoolisé (éthanol 20 % vol, acide acétique 3%, 6 dm²/l) et avec trois

répétitions par essai conformément au protocole normalisé. Sur un revêtement de base époxy contenant 10 mg/g de DBP et de DiNP, on applique une couche barrière (A) ou (B) (composition et densité des revêtements non divulgués) et on mesure la migration des phtalates au cours du temps (figure 2).

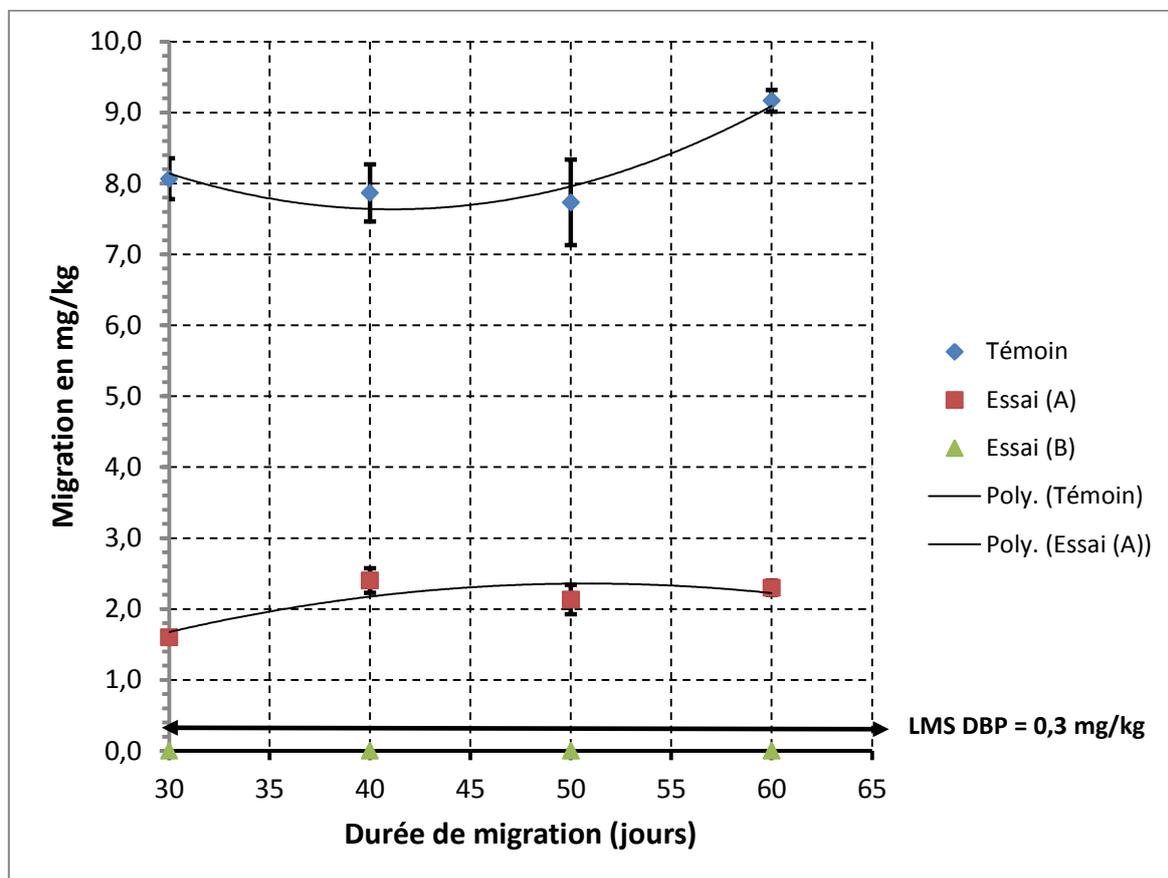


Figure 2 – Etude de l'effet barrière à la migration de différents revêtements à base époxydique
– Evolution de la migration du DBP au cours du temps en solution simulante « vin » (3 répétitions par essai)

Malgré une teneur significative en DiNP dans la couche témoin, ce composé ne migre pas en concentration significative dans le milieu modèle (LMS DiNP = 9 mg/kg). Le DBP présent à la même concentration migre en revanche beaucoup plus facilement et assez rapidement dans la solution pour dépasser très facilement la LMS spécifique (0,3 mg/kg). Le revêtement (A) permet de réduire de 71 % la migration au bout de la durée normalisée d'étude à 40 jours par rapport au témoin mais la LMS du DBP est toujours dépassée (2,3 mg/kg) ; l'observation détaillée du revêtement permet de noter des craquelures dans l'épaisseur de la surcouche trahissant un défaut d'homogénéité et d'intégrité de la protection. En revanche, le revêtement (B) permet à tous les stades d'empêcher efficacement la migration du DBP à partir du

revêtement pollué malgré des conditions physico-chimiques sévères ; on obtient une efficacité à 100% et une migration systématiquement inférieure à la LMS ; le revêtement (B) est mécaniquement résistant au milieu et possède un effet barrière efficace.

L'utilisation d'une solution de ce type permettrait de résoudre les situations de non-conformité provenant de résines anciennes sans être obligés de procéder à la destruction complète et au remplacement des revêtements polluants, procédure lente et coûteuse. Il convient de vérifier ce résultat avec les spiritueux possédant un titre alcoométrique supérieur à 20% pour attester de l'efficacité de cette solution dans leur cas particulier.

Discussion et Conclusion

L'étude que nous avons réalisée permet de montrer que le DBP, le DEHP et le BBP sont les principaux phtalates rencontrés dans les vins et les spiritueux. Le DBP est la molécule statistiquement la plus fréquente et la plus abondante dans les vins ; le DBP et le DEHP sont les deux phtalates les plus communs et abondant dans les spiritueux. Le DiBP, qui ne fait pas partie de la liste positive des phtalates autorisés au contact alimentaire, est rencontré en concentration dosable sporadiquement dans les spiritueux de plus de vingt ans d'âge et plus exceptionnellement dans les vins.

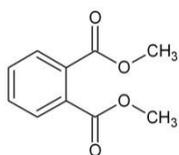
Si on se réfère au règlement N°10/2011 CE du 14 janvier 2011 relatif aux matériaux en contact avec les aliments, il apparaît qu'environ 11% des vins contrôlés et 19% des spiritueux analysés contiennent une quantité de DBP dépassant la LMS autorisée dans les produits alcoolisés. En conséquence, conformément à l'arrêté du 2 janvier 2003 et à l'article L.212.1 du code de la consommation, ces produits sont non conformes et ne devraient pas être livrés à la consommation humaine.

L'étude de différents matériaux présents fréquemment dans les installations viticoles montre qu'un assez grand nombre de polymères contenant parfois des quantités importantes de phtalates autorisés au contact des aliments se retrouvent facilement au contact des vins et des spiritueux. Il est souhaitable d'éliminer des caves tous les matériaux contenant de type de composés. Néanmoins, compte tenu des paramètres de la migration des phtalates, ce sont les revêtements de cuves en résine époxydiques qui représentent les sources majeures de pollution des vins et des spiritueux. On a pu identifier également certains phtalates non autorisés au contact alimentaire comme le DMP et le DiBP dans des parois de cuve en polyester (avec fibre de verre) et en résines époxy. Il est donc souhaitable que les producteurs

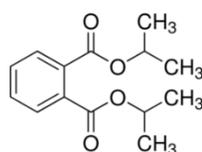
procèdent au contrôle des revêtements de leur cuverie et en particulier s'il s'agit de revêtements ayant plus de dix ans afin de bien connaître les risques de pollution dans leurs installations. En plus des phtalates, il conviendra de contrôler la présence d'autres migrants souvent associés à ces substances et pouvant également causer des problèmes avec la réglementation (bisphénol-A et dérivés, nonyl-phénol, amines aromatiques, acide maléique et dérivés, 1,3-butadiène).

Dans le cas de revêtements contaminés, il convient de ne plus utiliser la cuverie concernée ou de réduire fortement le temps de séjour des vins ; les spiritueux contenant un plus fort taux d'éthanol extraient toujours plus rapidement et profondément les phtalates piégés dans les matériaux que les vins. Les revêtements pollués peuvent être éliminés et les cuves réhabilitées avec des résines modernes indemnes de phtalates indésirables. Les essais réalisés dans notre laboratoire ont également permis de développer une technique alternative qui devrait permettre de maintenir en place des revêtements contaminants en mettant en place une surcouche à effet barrière pour un coût inférieur et avec des délais de réfection plus rapides.

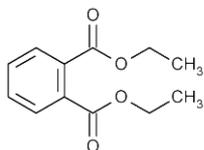
Compte tenu des sources de pollution majeures et secondaires identifiées dans ce travail, il paraît possible de réduire rapidement le niveau de risque de pollution et de non-conformité dans un délai bref ; il est souhaitable que les producteurs procèdent rapidement à une évaluation de leurs niveaux de risque au cas par cas. L'élimination de toutes les matériaux contenant des quantités notables de phtalates en œnologie est souhaitable et possible à court terme.



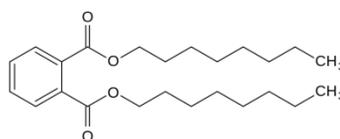
Dimethyl phthalate (DMP)



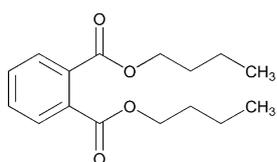
Di-isopropyl phthalate (DIPP)



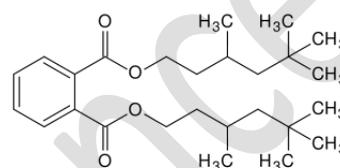
Diéthyl phthalate (DEP)



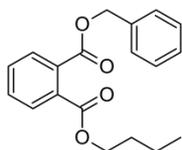
Di-n-octyl-phthalate (DnOP)



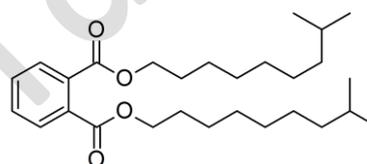
Dibutyl phthalate (DBP)



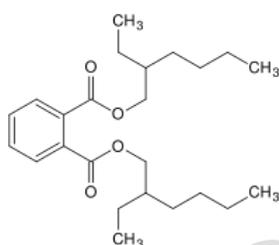
Di-isononyl phthalate (DiNP)



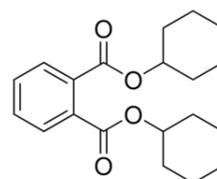
Butyl-Benzyl Phthalate (BBP)



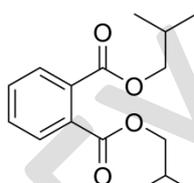
Di-isodecyl phthalate (DiDP)



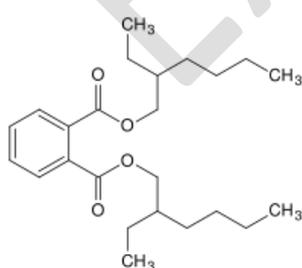
Di-ethylhexyl phthalate



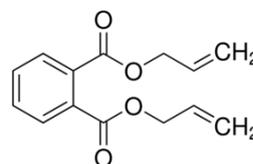
Di-cyclohexyl phthalate (DCHP)



Di-isobutyl phthalate (DIBP)



Di-isométhyl-phthalate
(DIMP)



Di-allyl phthalate (DAP)

Planche I – Structure chimique des principaux phthalates susceptibles d'être rencontrés dans les vins et spiritueux

Bibliographie

Arrêté du 2 janvier 2003 relatif aux matériaux et objets en matière plastique mis ou destinés à être mis au contact des denrées, produits et boissons alimentaires. République Française NOR:ECOC0200138A, version consolidée au 01 janvier 2014.

Article L.212.1 Code de la Consommation de la République Française modifié par Ordonnance n°2004-670 du 9 juillet 2004 - art. 6 JORF 10 juillet 2004.

ASTM D7083-04. Standard Practice for Determination of Monomeric Plasticizers in Poly (Vinyl Chloride) (PVC) by Gas Chromatography, ASTM Standards.

Blount BC, Manori JS, Caudill SP, Needham LL, Pirkle JL, Sampson EJ, Lucier GW, Jackson RJ, Brock JW, 2000. Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population. *Environ. Health Perspect.* 108(10):979-982.

Bolgar M., Hubbal J., Groeger J., Meronek S., 2008, Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives. CRC Press. Taylor & Francis Group, ISBN: 978-1-4200-4487-4.

Casajuana N., Lacorte S., 2003. Presence and release of phthalic esters and other endocrine disruptors compounds in drinking water. *Chromatographia*, 57: 649-655.

CE°N°10/2011 du 14 janvier 2011 du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires. Journal Officiel de l'Union Européenne du 15 janvier 2011.

CE N°143/2011 du 17 février 2011 modifiant l'annexe XIV du règlement (CE) n o 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH). Journal Officiel de l'Union Européenne du 18 février 2011.

Décret n°2006-1361 du 9 novembre 2006 relatif à la limitation de l'emploi de certains phtalates dans les jouets et les articles de puériculture. République Française. NOR: ECOC0600136D, version consolidée au 16 mai 2013

Directive CE 2005/84 du 14 décembre 2005 modifiant pour la vingt-deuxième fois la directive 76/769/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (phtalates dans les jouets et les articles de puériculture). Journal Officiel de l'Union Européenne du 27 décembre 2005.

Directive 97/711 CEE, du 18 octobre 1982 établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Journal Officiel de l'Union Européenne du 19 octobre 1982.

Directive 93/8/CEE de la Commission, du 15 mars 1993, modifiant la directive 82/711/CEE du Conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.. Journal Officiel de l'Union Européenne du 16 mars 1993.

Duty SM, Singh NP, Silva MJ, Barr DB, Brock JW, Ryan L, Herrick RF, Christani DC, Hauser R 2003. The relationship between environmental exposures to phtalates and DNA damage in human sperm using the neutral comet assay. *Environ. Health Perspect.*, 111(9):1164-1169.

EPA, Environmental Protection Agency, 1997. Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment analysis. Washington, DC, 630/R-96/012.

IARC, 2000. Some Industrial Chemicals. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, France. 77 : 41-148.

IRIS, Integrated Risk Information System. 2003, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, MICROMEDEX, Inc., Greenwood Village, Colorado

Huang L., Liu Z., Yi L., Liu C., Yang D., 2011, Determination of the banned phthalates in PVC plastic toys by the soxhlet extraction-gas chromatography/mass spectrometry. *Int. J. Chem.*, vol 3, 2, 169-173.

Loi N° 212-1442 du 24 décembre 2012 visant à la suspension de la fabrication, de l'importation, de l'exportation et de la mise sur le marché de tout conditionnement à vocation alimentaire contenant du bisphénol A (1). République Française. NOR: AFSX1240700L, version consolidée au 27 décembre 2012.

Melnik RL, 2001. Is peroxisome proliferation an obligatory precursor step in the carcinogenicity of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)? *Environ. Health Perspect* 109(5):437-442.

Melnick RL, 2002. The IARC evaluation of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP): a flawed decision based on an untested hypothesis. *Int. J. Occup. Environ. Health* 8(3):284-6.

Melnick RL, 2003. Suppression of crucial information in the IARC evaluation of DEHP. *Int. J. Occup. Environ. Health* 9(1):84-5.

Norme EN 14372, 2004. Child use and care articles - Cutlery and feeding utensils -Safety requirements and tests, AFNOR Editions, Paris.

Norme EN 13130, 1-28. 1^e janvier 2003. Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Matière plastique. AFNOR Editions, Paris.

Note d'information Direction Générale Contrôle et Répression des Fraudes, République Française, DGCCRF N° 2004-64 du 6 mai 2004 relative aux matériaux au contact des denrées alimentaires. DGCCRF, Paris.

OIV, Office International de la Vigne et du Vin, 2013. Recueil International des méthodes d'Analyse des Vins et Spiritueux, OIV-SCMA 477-2013. Méthode de dosage des phtalates dans les vins par le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.

OIV, Office International de la Vigne et du Vin, 2013. Recueil International des méthodes d'Analyse des Vins et Spiritueux, OIV-SCMA 521-2013. Méthode de dosage des phtalates dans les spiritueux par le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

Piringer OG, Baner AL, 2008. Plastic packaging. Interactions with food and pharmaceuticals. Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31455-3.

Rivas A., Olea N., Olea-Serrano F., 1997. Human exposure to endocrine-disrupting chemicals: Assessing the total estrogenic xenobiotic burden. *Trends in Analytical Chemistry*, 16:613-619.

Vanden Heuvel JP, 1999. Peroxisome proliferator-activated receptors (PPARS) and carcinogenesis. *Toxicol. Sci.*; 47(1):1-8

EXCELL France