

# Raport științific și tehnic

Etapa de execuție nr. 2/2021

Cu titlul: Monitorizarea și analiza pesticidelor din procesul de vinificație, vinuri și sol (partea 2). Metode integrative de evaluare a impactului și a riscurilor asupra sănătății umane. Efectul pesticidelor asupra calității vinurilor. Diseminarea rezultatelor

Proiect PNIII, nr. 14/2020:

IDENTIFICAREA PESTICIDELOR DIN TIMPUL  
PROCESULUI DE VINIFICAȚIE ȘI IMPACTURILE  
ASUPRA MEDIULUI ȘI SĂNĂTĂȚII UMANE (SAFEWINE)

Director proiect: CS. dr. Georgiana-Diana GABUR (DUMITRIU)

Mentor: Prof. dr. ing. Carmen TEODOSIU

## CUPRINS

Obiectivul etapei	3
Rezumatul etapei	3
Activitatea 2.1. Monitorizarea si identificarea pesticidelor din vinuri si din sol (partea 2). Analize statistice de date	5
Activitatea 2.2. Metode de identificare si cuantificare a impactului si a riscurilor asupra sanatatii umane	11
Activitatea 2.3. Analizarea compusilor aromatici si activitatii antioxidante	14
Bibliografie	19

## **Etapa 2 - Monitorizarea si analiza pesticidelor din procesul de vinificatie, vinuri si sol (partea 2). Metode integrative de evaluare a impactului si a riscurilor asupra sanatatii umane. Efectul pesticidelor asupra calitatii vinurilor. Diseminarea rezultatelor**

Obiectivul principal al celei de-a doua etape a proiectului este identificarea pesticidelor din cele doua vinuri, metodele de identificare si cuantificare a impactului si a riscurilor asupra sanatatii umane precum și analizarea compusilor aromatici si activitatii antioxidante.

Obiectivul principal al etapei a fost realizat în totalitate prin indeplinirea completa a tuturor activitatilor, in acord cu planul de realizare al proiectului.

Etapa a doua a proiectului a constat in identificarea si cuantificarea pesticidelor din etapele principale ale vinificatiei care corespunde activitatii *A.2.1. Monitorizarea si identificarea pesticidelor din vinuri si din sol (partea 2). Analize statistice de date.* A fost realizat un studiu complex privind metodele integrative de evaluare a impacturilor si a riscurilor asupra sanatatii umane, care corespunde activitatii *A.2.2. Metode de identificare si cuantificare a impactului si a riscurilor asupra sanatatii umane.* Un alt studiu a vizat analizarea compusilor aromatici si a activitatii antioxidante din vinurile obtinute (corespunde activitatii *A.2.3. din planul proiectului*).

Activitatile desfasurate in cadrul proiectului au condus la realizarea integrala a obiectivelor etapei, fapt dovedit si de indeplinirea urmatoarelor indicatori:

✓ **1 capitol de carte publicat (Open acces) :**

**Dumitriu (Gabur), G.D.**, Teodosiu, C., Cotea, V.V. 2021 - Management of Pesticides from Vineyard to Wines: Focus on Wine Safety and Pesticides Removal by Emerging Technologies, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.98991.<https://www.intechopen.com/online-first/77616>

✓ **2 articole publicate în reviste ISI cu factor de impact Q1, zona rosie (articole premiate):**

**Dumitriu (Gabur), G.D.**, Teodosiu, C., Morosanu, I., Plavan, O., Gabur, I., Cotea, V. V. 2021 - Heavy metals assessment in the major stages of winemaking: Chemometric analysis and impacts on human health and environment. Journal of Food Composition and Analysis, 100, 103935, doi.org/10.1016/j.jfca.2021.103935, **Impact factor: 4.556**

**Dumitriu (Gabur), G.D.**, Teodosiu, C., Gabur, I., Cotea, V.V., Peinado, R.A., López de Lerma, N. 2021 - Alternative winemaking techniques to improve the content of phenolic

and aromatic compounds in wines. Agriculture (Switzerland), Open Access, 11(3), 2335, doi.org/10.3390/agriculture11030233, **Impact factor: 2.925**

✓ **2 postere prezentate la manifestări științifice naționale și internaționale:**

**Georgiana-Diana Dumitriu (Gabur)**, Carmen Teodosiu, Irina Morosanu, Oana Plavan, Iulian Gabur, Valeriu V. Cotea, 2021 - An assessment of heavy metals in commercial wines. 11th International Conference on Environmental Engineering and Management, 8-10 September 2021, Muttenz, Switzerland.

**Georgiana-Diana Dumitriu (Gabur)**, Carmen Teodosiu, Iulian Gabur, Ioan Moraru, Valeriu V. Cotea, 2021 - Physicochemical and Sensory Characteristics of Red Wines, The 9th IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering - EHB 2021, 18-19 November 2021, Iasi - Web Conference – Romania

In continuare sunt prezentate rezultatele experimentale pe fiecare activitate in parte conform planului proiectului.

## **Activitatea 2.1 - Monitorizarea si identificarea pesticidelor din vinuri si din sol (partea 2).**

### **Analize statistice de date**

Viticultura constituie o activitate traditionala, de importanta socio-economica, dezvoltata armonios in decurs de secole, ca rezultat al conditiilor naturale deosebit de prielnice pe care vița de vie le gaseste pe tot cuprinsul tarii. Vita de vie si strugurii pot fi afectati de un numar mare de boli, precum mana (*Plasmopara viticola*), fainarea (*Uncinula necator*), putregaiul (*Botrytis cinerea*, *Botrytis fuckeliana*, *Coniella diplodiella*), antracnoza (*Gleosporium ampelophagum*) și multe altele. Incidenta bolilor si lipsa soiurilor rezistente genetic au incurajat utilizarea unor cantitati mari de pesticide in podgorii, pentru a genera productii stabile si struguri de inaltă calitate. In timpul sezonului de productie a strugurilor si mai tarziu in vinificatie, producatorii au identificat cantitati mici de pesticide si le-au numit reziduuri. In consecinta, diferite tipuri si cantitati de reziduuri de pesticide ar putea fi transferate de pe struguri la vinuri (Gonzalez-Rodríguez si colab., 2011; Schusterova si colab., 2021). In fiecare an, in intreaga lume sunt utilizate aproximativ 2 milioane de tone de pesticide si se estimeaza ca utilizarea pesticidelor in productia globala va creste pana la 3,5 milioane de tone (Sharma si colab., 2019).

Riscul ca reziduurile acestor pesticide sa fie prezente in vinuri implica un pericol pentru sanatatea umana. In Uniunea Europeana, nivelurile maxime de reziduuri (LMR) de pesticide permise in produsele de origine vegetala destinate consumului uman sunt stabilite prin Regulamentul 396/2005/CE (Santé, 2015). Intrucat reziduurile de pesticide reprezinta una dintre principalele preocupari legate de siguranta alimentara si multi autori raporteaza prezenta lor în vinurile finale, tendinta fiind catre un sistem de productie mai durabil (Thiollet-Scholtus si colab., 2021), unde pot fi detectate mai putine reziduuri de pesticide in vinurile imbuteliate (Fuentes Espinoza si colab., 2018).

De la desciorchinarea si presarea strugurilor si pana la imbutelierea vinurilor, am prelevat diferite probe (inclusiv de drojdie) pentru a studia evolutia nivelurilor reziduale de pesticide in timpul diferitelor etape de vinificatie. Pesticidele detectate pe tot parcursul procesului de vinificatie a doua soiuri rosii în conditiile noastre climatice au fost acetamiprid, clorantraniliprol, iprovalicarb, miclobutanil, tebuconazol si oxitiapiprolin. Concentratiile de mancozeb, folpet, deltrametrin si fluazifop-P-butyl nu au fost detectate in probele studiate din vinuri si sol. Metodele de pretratare și detecție a acestor pesticide s-a realizat cu o metoda noua, rapida, eficienta, robusta si sigura, QuEChERS si LC-MS/MS.

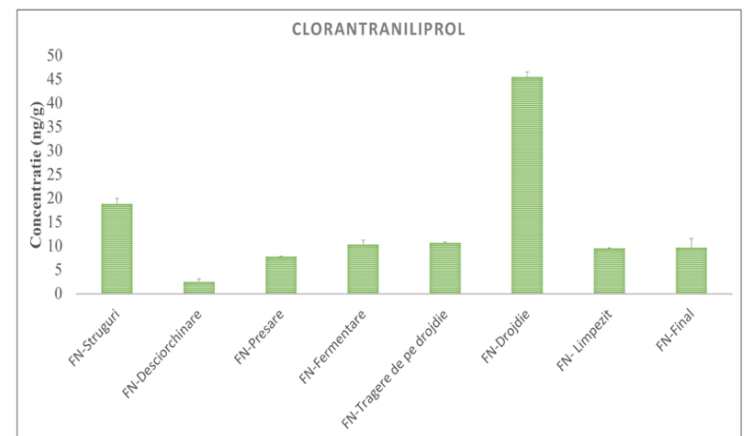
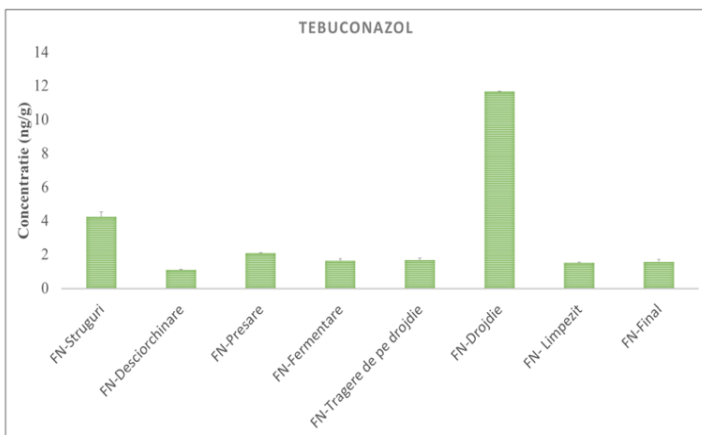
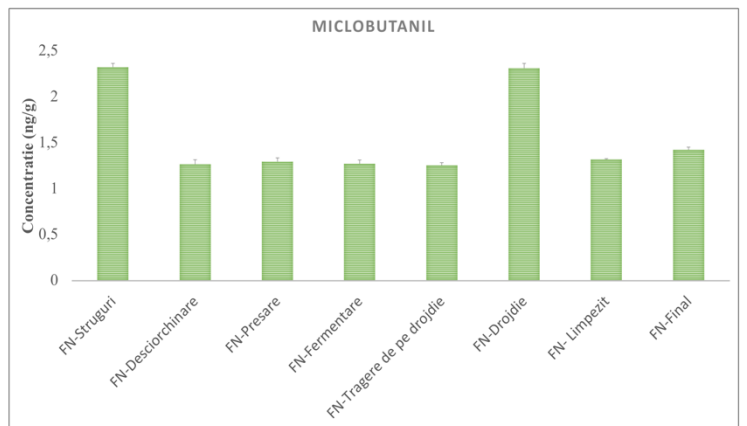
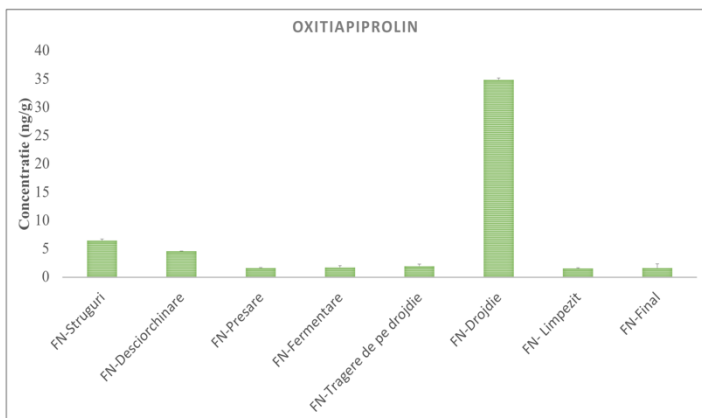
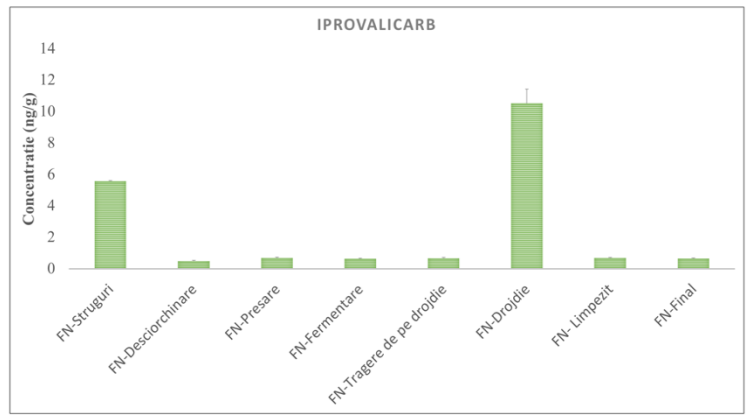
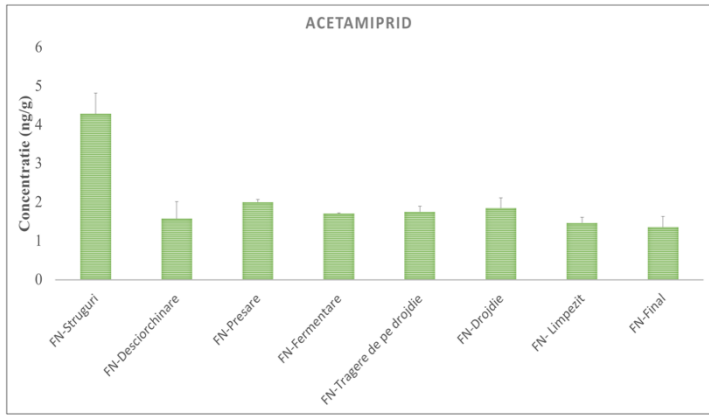


Fig 1. Concentrațiile reziduurilor de pesticide identificate în etapele vinificației la soiul Feteasca neagra

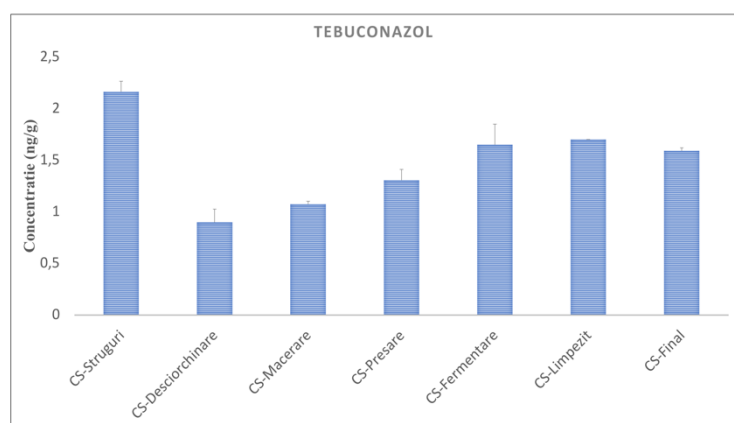
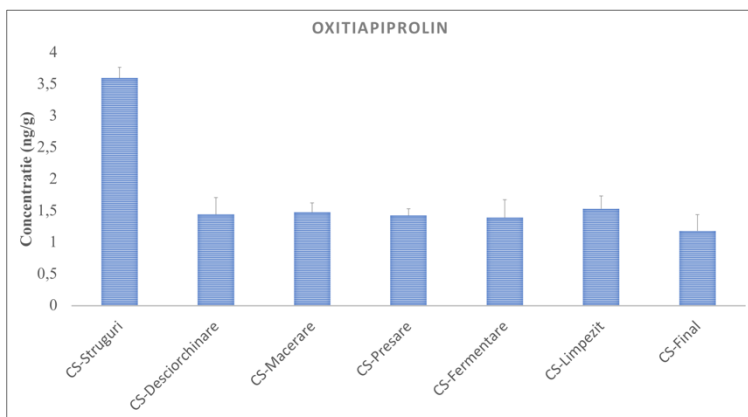
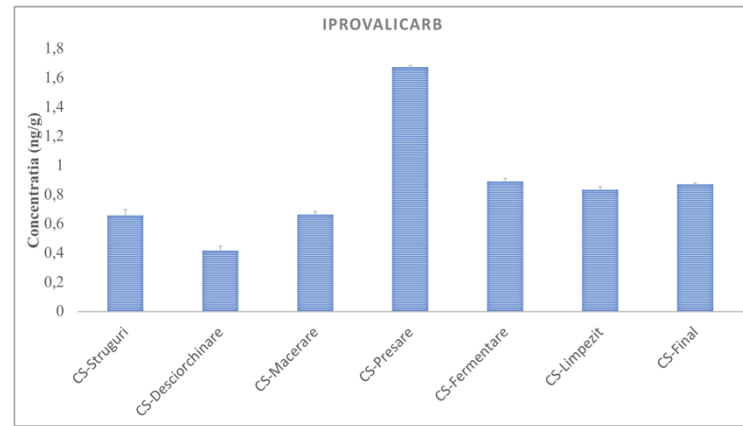
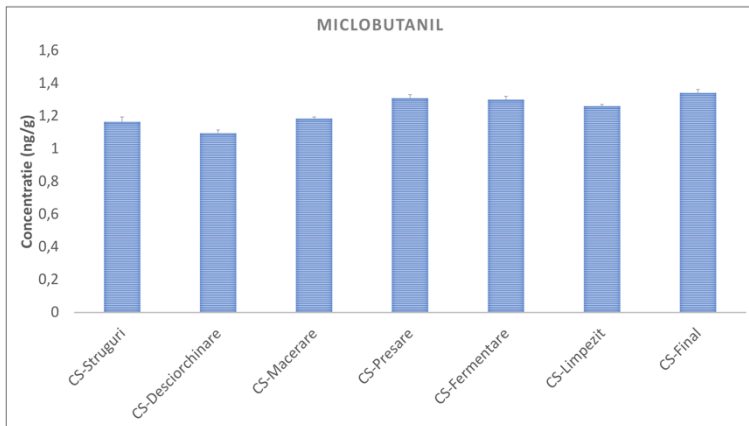
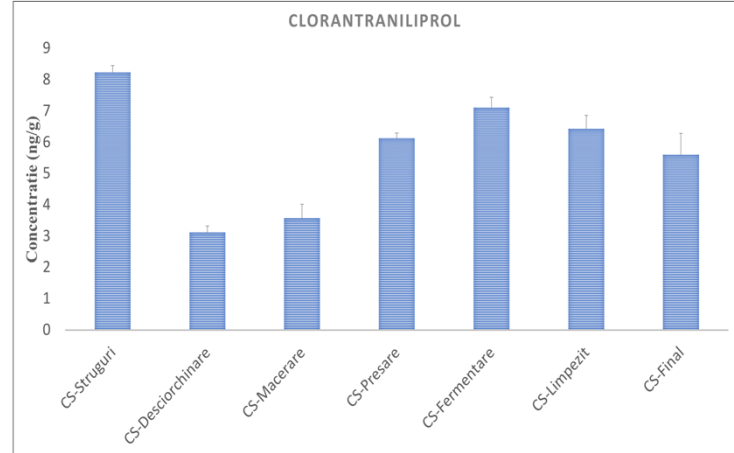
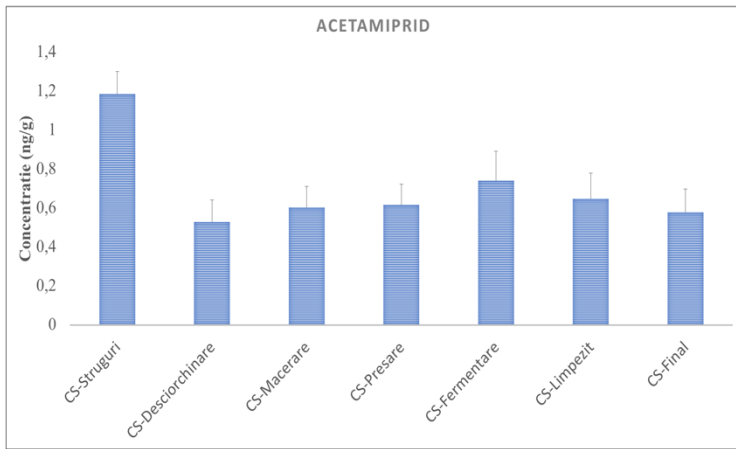


Fig 2. Concentratiile reziduurilor de pesticide identificate in etapele vinificatiei la soiul Cabernet Sauvignon

S-a calculat cantitatea reziduala de pesticide (ng/g) prezenta in etapele vinificatiei, cu scopul de a se cunoaste evolutia si pierderile de reziduuri pe parcursul intregului proces oenologic. Cantitatea gasita in struguri a fost considerata 100% in fiecare caz si a reprezentat punctul de plecare pentru a studia dispararea pesticidelor. In figurile 3 si 4 sunt prezentate rezultatele obtinute in urma cercetarilor.

Reziduurile de pesticide de pe struguri pot fi transferate in timpul vinificatiei in must si ulterior in vin. Aceasta inseamna un risc toxicologic pentru consumatori, in ciuda faptului ca procesele de vinificație (zdrobirea, presarea, fermentarea, filtrarea și stabilizarea) pot reduce considerabil reziduurile de pesticide din vinuri. Fiecare produs fitosanitar folosit are un mod de acțiune diferit, ceea ce poate explica diferentele care au fost observate in timpul analizei. In productia de vin rosu, etapa de macerare-fermentare are loc în contact cu pielitele strugurilor, ducand la cantitati mai mari de reziduuri în vin. Aceste tipuri de reziduuri pot fi adsorbite in stare solida în timpul fermentatiei sau filtrarii.

Odata desciorchinati strugurii, pesticidul care ramane in cea mai mare proportie in must este oxitiapiprolin (70.9%) si cel care ramane in cea mai mica proportie este clorantraniliprol (13.8%) (Figura 3). In timpul etapei de macerare-fermentare, concentratia de iprovalicarb a ramas situata in jurul a 80%, in timp ce clorantraniliprol si miclobutil scad mai mult, între 50 și 60%. Deoarece majoritatea pesticidelor sunt mai solubile în alcool etilic decat in apa, s-ar putea astepta la o reducere mai mica a reziduurilor in vinificarea cu macerare decat fara, atunci cand se utilizeaza separarea prin prefermentare. Cu toate acestea, este adevarat ca macerarea poate duce la o cantitate mai mare de materie in suspensie, care ar putea adsorbi pesticidele reziduale si ar putea compensa efectul alcoolului etilic (Farris și colab., 1992).

In urma acestui studiu putem afirma ca realizarea corecta a proceselor de vinificatie (macerare, presare, tragere de pe drojdie, limpezire și filtrare) influențează în mod decisiv scaderea reziduurilor de pesticide. Aceasta depinde în mare masura de concentratia initiala a reziduurilor de pesticide din strugurii recoltati, de caracteristicile fizico-chimice ale fiecarui pesticid si de procedeul de vinificatie. La struguri, LMR-urile pentru reziduurile de pesticide variaza adesea intre 0,01 mg/kg si 5 mg/kg, in funcție de pesticid, dar in unele cazuri sunt permise limite mai mari. Prin urmare, este foarte putin probabil ca dupa o elaborare corespunzatoare sa existe niveluri de reziduuri daunatoare sanatatii care ar putea depasi limitele maxime legiferate. Vinurile studiate au prezentat valori sub limitele maxime reziduale si sunt sigure pentru a fi consumate.



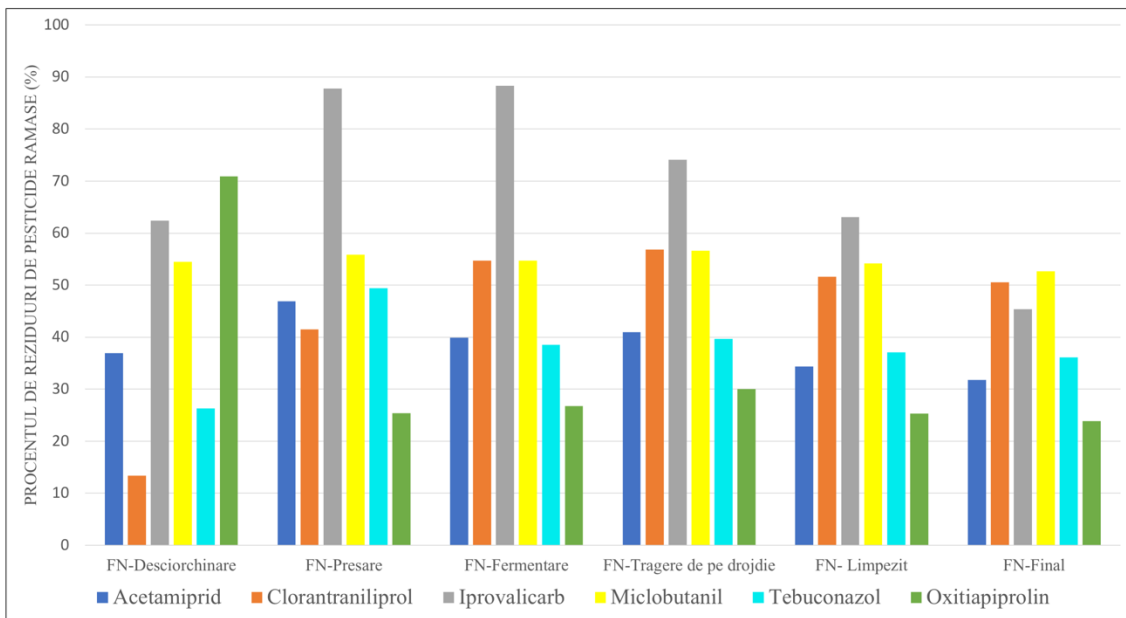


Fig 3. Procentul de reziduuri de pesticide ramase după principalele etape ale vinificatiei pentru vinul de Feteasca neagra

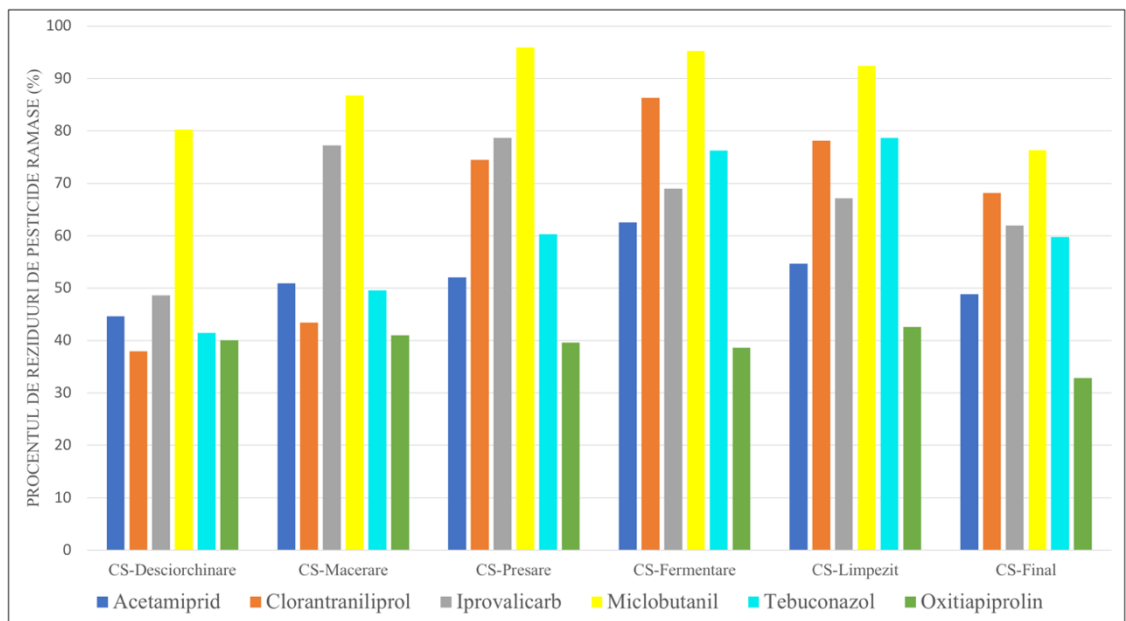


Fig 4. Procentul de reziduuri de pesticide ramase după principalele etape ale vinificatiei pentru vinul de Cabernet Sauvignon

A fost efectuata analiza cluster (metoda Ward's) cu scopul de a evalua similitudinea dintre etapele vinificatie, folosind in clasificare concentratiile pesticidelor. Analiza cluster cuprinde o

mare varietate de algoritmi si metode folosite pentru a clasifica probele in grupuri, astfel incat gradul de asociere intre doua esantioane va fi maxim daca se incadreaza in acelasi grup sau minim in caz contrar. Cu cat distanța dintre clustere este mai mica, cu atat similitudinea lor este mai mare. La Feteasca neagra, se poate observa formarea a doua grupuri distincte, primul alcatuit din struguri si drojdie, iar cel de-al 2-lea alcatuit din etapele desciorchinare, presare, fermentare, tragerea de pe drojdie, vinul limpezit si vinul imbuteliat. Aceasta diferenta poate fi explicata prin faptul ca pe struguri si in proba de drojdie au fost gasite concentratiile cele mai mari de pesticide. La Cabernet Sauvignon s-au obtinut de asemenea doua clustere: primul distinge etapele de presare, fermentare, clarificarea, vinul final si strugurii, iar în al doilea grup se distinge desciorchinarea si macerarea (Figura 5).

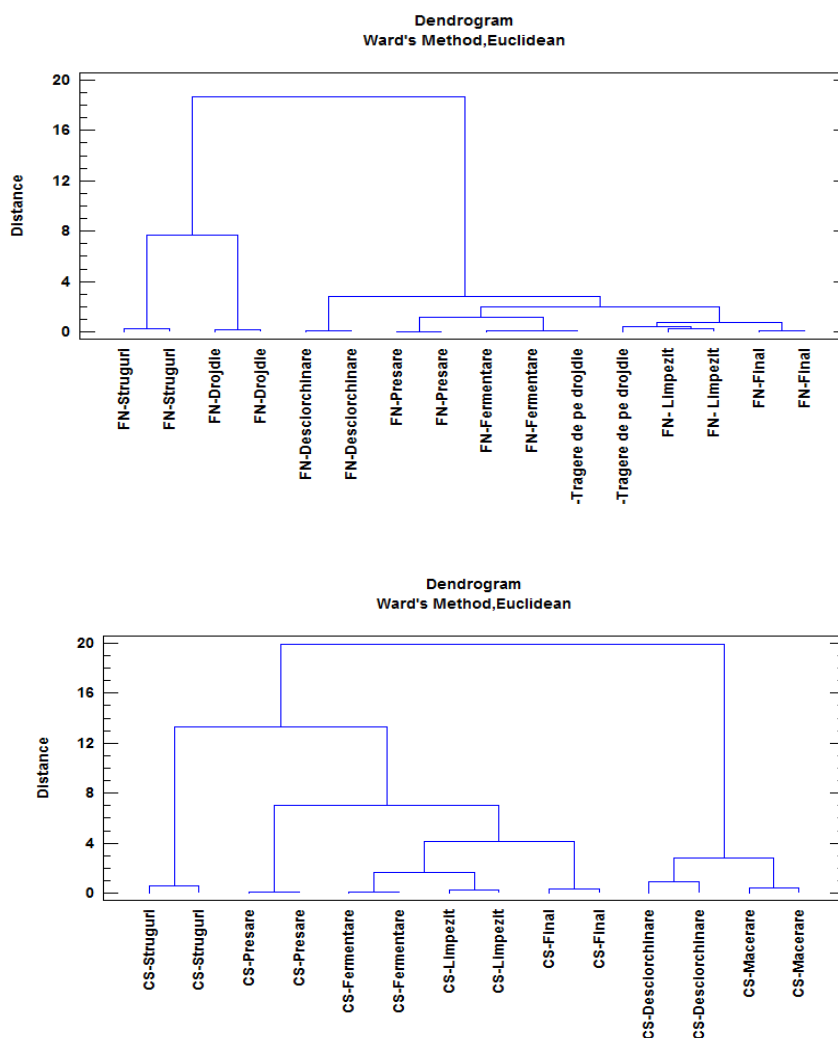


Fig 5. Analize statistice cluster la vinurile rosii studiate

## **Activitatea 2.2 - Metode de identificare si cuantificare a impactului si a riscurilor asupra sanatatii umane**

În ceea ce privește măsurarea utilizării pesticidelor, s-a raportat lipsa unor indicatori de mediu larg recunoscuti la dispozitia producatorilor si in special a autoritatilor de reglementare pentru a se indrepta catre rute tehnice mai durabile; proiectarea si evaluarea politicilor publice care favorizeaza acesti indicatori. Nu pare să existe niciun indicator care sa ia in considerare cu succes toti parametrii care trebuie luati în considerare la evaluarea impactului asupra mediului al utilizarii pesticidelor: dozele utilizate, vitezele relative de degradare a produselor considerate, dispersia relativa a acestora in aer, apa, sol și, în final, toxicitatile relative si combinate ale acestora („efecte de cocktail” legate de interactiuni intre diferitele ingrediente active care inca nu sunt bine intelese) in relatie cu diferite specii vii (Bockstaller și colab., 1997). Indicatorul de Frecventa a Tratatamentului (IFT) pentru produsele fitosanitare este definit ca numarul de doze de referinta aplicate pe o parcela cultivata in timpul unui sezon de vegetatie (Pingault et al., 2009).

$IFT = (\text{doza aplicata} / \text{doza de referinta}) \times (\text{suprafata tratata} / \text{suprafata totala})$ .

IFT nu se refera la numarul de tratamente efectuate, ci mai precis la numarul de doze de referinta aplicate pe o parcela. Spre deosebire de numarul simplu de tratamente fitosanitare, acest indice are avantajul de a tine cont atat de dozele efectiv aplicate, cat si de suprafata efectiv tratata. Prin urmare, deoarece acest indice corespunde unui raport exprimat in unitati, dozele de diferite produse pot fi adunate si grupate in categorii: „IFT fungicide”, „IFT erbicide”, etc. Aceasta este o distinctie utila pentru a înțelege importanta relativa și diferitele utilizari ale acestor pesticide pentru diferite culturi si in diferite regiuni.

Expunerea pe termen lung s-a calculat pentru estimarea riscurilor pentru sanatatea consumatorilor rezultate din reziduurile de pe struguri si din vinul final. Expunerea la pesticide s-a calculat dupa cum urmeaza (Tabel 1):

a) pentru struguri:

$EDI = (C \times R) / BW$  (1), unde C - concentratia unui pesticid în struguri (ng/zi/persoana); R - rata de consum zilnic de struguri pentru consumatori (0,024 kg/persoana/zi)(Institutul National de Statistica,[https://insse.ro/cms/sites/default/files/field/publicatii/disponibilitatile\\_de\\_consum\\_ale\\_populatiei\\_anul\\_2018.pdf](https://insse.ro/cms/sites/default/files/field/publicatii/disponibilitatile_de_consum_ale_populatiei_anul_2018.pdf)); BW - greutatea corporala medie a populatiei evaluate, 70 kg.

b) pentru vinuri:

Aportul zilnic estimat (EDI,  $\mu\text{g}/\text{kg gc}/\text{zi}$ ) de pesticide provenit din consumul de vin depinde de concentratia (C) acestora in vin, rata de consum zilnic de vin (150 ml/persoana/zi si greutatea corporală a consumatorilor (70 kg/per persoana). Formula de calcul este urmatoarea:

$\text{EDI} = (C \times R) / \text{BW}$  (1), unde C - concentratia unui pesticid în vin, ng/g; R - rata de consum zilnic de vin pentru consumatorii adulti de vin, L/zi; BW - greutatea corporala medie a populatiei evaluate, kg.

Riscul pentru sanatate datorat consumului de vin a fost evaluat pe baza coeficientului de pericol tinta (THQ), care a fost calculat ca raportul dintre EDI si o doza de referinta orala:  $\text{THQ} = \text{EDI} / \text{RfD}$  (2), unde RfD - doza de referinta orala pentru fiecare pesticid, mg / kg / zi.

Dacă THQ este mai mic decat 1, înseamna ca aportul unui pesticid din vin nu are efecte evidente asupra sanatatii omului. Daca THQ este egal sau mai mare decat valoarea 1, atunci exista un risc si un pericol pentru sanatatea omului. Valorile totale de THQ ale pesticidelor evaluate din vinuri sunt definite drept indice de pericol sau hazard (HI) utilizat pentru evaluarea riscurilor globale a sanatatii.

Reziduurile de pesticide au fost asociate cu mai multe probleme de sanatate din cauza toxicitatii lor subacute si cronice, iar astfel controlul si reglementarea utilizarii pesticidelor in productia vimnurilor si monitorizarea nivelurilor acestora in etapele vinificatiei reprezinta o mare preocupare in siguranta sanatatii consumatorilor si in comertul international.

Tabel 1. Aportul zilnic estimat (EDI,  $\mu\text{g}/\text{kg gc}/\text{zi}$ ) de pesticide provenit din consumul de struguri

<b>Pesticide</b>	<b>Feteasca neagra</b>	<b>Cabernet Sauvignon</b>
Acetamiprid	0,0014	0,0004
Clorantraniliprol	0,0064	0,0028
Iprovalicarb	0,0002	0,0002
Miclobutanil	0,0004	0,0004
Tebuconazol	0,0014	0,0007
Oxitiapiprolin	0,0022	0,0012

Tabel 2. Caracteristicile pesticidelor identificate, limitele maxime reziduale, toxicitatea si clasele de pericol

Pesticide	CAS	Categoria	Grupul chimic	Controlul daunatorilor	LMR struguri/vin (mg/kg)	Toxicitatea	Clasa de pericol și coduri pe categorie	Coduri hazard
<b>Oxatiaprolin</b>	1003318-67-9	Fungicide	Piperidinil tiazol isoxazolin fungicide	Agenti patogeni oomiceti	0.7-0.7	ADI=0.14 mg/kg bw/day Reg. (EU) 2017/239 ARfD= Nu se aplica AOEL=0.04 Reg. (EU) 2017/239		
<b>Miclobutanil</b>	88671-89-0	Conazol fungicide	Triazol	Fainarea	1-0.1	ADI=0.025 EFSA 10 ARfD=0.31 EFSA 10 AOEL=0.03 EFSA 10	Acute Tox. 4 Repr. 2 Eye Irrit. 2 Aquatic Chronic 2	H302 H361d H319 H411
<b>Iprovalicarb</b>	140923-17-7	Carabamat fungicide si valinamid fungicide	-	Mucegaiul pufos	2-2	ADI=0.015 Reg. (EU) 2016/147 ARfD=Nu se aplica Reg. (EU) 2016/147 AOEL=0.015 Reg. (EU) 2016/147		
<b>Tebuconazol</b>	107534-96-3	Conazol fungicide	Triazol	Fainarea	0.5-1	ADI=0.03 EFSA 08 ARfD=0.03 EFSA 08 AOEL=0.03 Dir 08/125	Acute Tox. 4 Aquatic Acute 1 Repr. 2 Aquatic Chronic 1	H302 H400 H361d H410
<b>Clorantraniliprol</b>	500008-45-7	Diamide insecticide	Diamida antranilica		1-1	ADI=1.56 efsa 2013 ARfD=Nu se aplica EFSA 2013 AOEL=0.36 EFSA 2013	Fara clasificare	
<b>Acetamiprid</b>	135410-20-7	Neonicotinoid insecticid	Neonicotinoid	Insecte mici	0.5-0.5	ADI=0.025 Reg.(EU) 2018/113 ERfD=0.025 Reg.(EU) 2018/113 AOEL=0.025 Reg.(EU) 2018/113	Acute Tox. 4 Aquatic Chronic 3	H302 H412

Cod hazard	Clasele hazardului si categoria codurilor	Categoria hazardului
<b>H319</b>	Provoaca o iritare grava a ochilor * Eye Irrit. 2 - Iritarea ochilor	Categoria 2 (Elemente pe etichetă pentru leziuni oculare grave/iritarea ochilor)
<b>H400</b>	Foarte toxic pentru viața acvatică Acvatic Acute 1- Periculos pentru mediul acvatic	Categoria 1 (Elemente pe eticheta privind hazardul mediului acvatic)
<b>H302</b>	Daunator dacă e înghițit Toxicitate acută. 4- Toxicitate acută	Categoria 4 (Elemente pe etichetă pentru toxicitate acută)
<b>H361d</b>	Suspect în a afecta copilul nenăscut Repr. 2- Toxicitate pentru reproducere	
<b>H410</b>	Foarte toxic pentru mediul acvatic cu efecte de lungă durată Aquatic Chronic 1 - Periculos pentru mediul acvatic	Categoria 1 (Cronic)
<b>H411</b>	Toxic pentru mediul acvatic cu efecte de lungă durată Acvatic Chronic 2- Periculos pentru mediul acvatic	Categoria 2 (Cronic)
<b>H412</b>	Nociv pentru mediul acvatic cu efecte de lungă durată Aquatic Chronic 3 - Periculos pentru mediul acvatic	Categoria 3 (Cronic)

### Activitatea 2.3 - Analizarea compusilor aromatici si activitatii antioxidante

Au fost efectuate diferite tratamente fitosanitare în perioada de vegetație a soiurilor de Fetească neagră și Cabernet Sauvignon în 2020. Vinurile au fost îmbuteliate și după 6 luni au fost realizate analize asupra calitatii vinurilor pentru a vedea dacă tratamentele fitosanitare au influențat parametrii fizico-chimici, compuşii volatili și activitatea antioxidantă.

Aciditatea reală a vinului, numită și *pH*, are o influență importantă asupra gustului, dar și asupra unor fenomene ce se petrec în vin. Gustul acru al vinului este dat nu numai de aciditatea totală (care este suma acizilor titrabili), ci și de taria acestor acizi. Deci aciditatea unui vin este imprimată și de natura acizilor ale căror molecule au un gust propriu, ce-i particularizează, și prin prezența ionilor de  $H^+$  eliberați prin disocierea acestor acizi. Dintre principalii acizi organici ai vinului, cel mai puternic ionizat este acidul tartric, iar cel mai slab acidul acetic. Valorile normale ale *pH*-ului se situează între 2,8–3,8. Valorile mai mari, peste 3,8, indică o aciditate ionică slabă, care fragilizează vinurile expunându-le la casarea oxidativă și atacul microorganismelor patogene (Țârdea, 2007). *pH*-ul vinurilor de Fetească neagră și Cabernet Sauvignon au fost de 3,63 și respectiv 3,58.

Din punct de vedere calitativ, taria alcoolică are un rol important în conservarea vinurilor, drept urmare, vinurile care prezintă o concentrație alcoolică mai scăzută devin mai sensibile la atacurile microbiene. De asemenea, vinurile roșii cu taria alcoolică mai mare își păstrează timp mai îndelungat culoarea decât cele slab alcoolice. Gradul alcoolic depinde de bogăția musturilor în zahăruri, care la rândul ei depinde de soi, starea de maturitate a strugurilor în momentul recoltării, starea de sănătate a acestora și de condițiile meteorologice ale anului (Cotea și colab., 2009). Vinul de Fetească neagră a înregistrat o taria alcoolică de 13,52 % v/v, pe când vinul de Cabernet Sauvignon a avut o taria de 12,16 % v/v (tabel 2).

Anul crizei Covid-19, scade consumul de vin volumul cu 3%, producția de vin ușor sub medie pentru al doilea an consecutiv, consumul mondial de vin fiind estimat la 234 mhl (OIV, 2021).

Aciditatea totală ca parametru are un rol fundamental în inhibarea și dezvoltarea bolilor vinului, conservarea vinului, influențarea valorii pH-ului, parametru ce dirijează numeroase aspecte ale chimiei vinului și atacul posibiloilor constituenți ai vinului de către bacterii. Din punct de vedere senzorial, aciditatea evidențiază asprimea taninilor la degustare și influențează nuanța și stabilitatea culorii vinului. Aciditatea le imprimă o nuanță de prospețime, însă atunci când este prea ridicată ele prezintă o duritate excesivă, care este mai ușor perceptibilă la vinurile roșii seci. Valorile sunt situate în intervalul 4,03 g/L acid tartric și 5,44 g/L acid tartric pentru Fetească neagră și Cabernet Sauvignon.

Aciditatea volatilă a vinurilor este dată de acizii monocarboxilici saturați cu catena scurtă care se găsesc fie în stare liberă, fie sub formă de săruri. Aciditatea volatilă are valori scăzute atât pentru Fetească neagră 0,35 g/L acid acetic cât și pentru Cabernet Sauvignon 0,25 g/L acid acetic.

În ce privește conținutul de zahăruri reducătoare, această clasă ambele vinuri ca fiind seci și valorile SO<sub>2</sub> liber și SO<sub>2</sub> total nu prezintă diferențe semnificative, acești parametri încadrându-se în limitele prevăzute de Legea Viei și Vinului 244/2002.

Tabel 2. Principalele caracteristici de compoziție ale vinurilor obținute din soiul Fetească neagră și Cabernet Sauvignon

<b>Parametrii fizico-chimici</b>	<b>Control</b>	<b>Feteasca neagra</b>	<b>Cabernet Sauvignon</b>
pH	3.60±0.04	3.63±0.02	3.58±0.03
Aciditate totala (g/L acid tartric)	4.63±0.02	4.04±0.1	5.44±0.2

Aciditatea volatilă (g/L acid acetic)	0.47±0.1	0.35±0.1	0.25±0.1
Densitatea relativă la 20 °C	0.9916±0.001	0.992±0.002	0.9912±0.001
Concentrația alcoolică (% vol)	12.84±0.5	13.5±0.3	12.16±0.2
Zaharuri reductoare (g/L)	2.14±0.3	2.16±0.01	2.13±0.01
Extractul sec total (g/L)	25.3±1.8	24.8±0.4	26.1±0.5
Extract nereductor (g/L)	23.5±1.3	22.64±0.3	23.97±0.2

Aroma unui vin este una dintre cele mai importante caracteristici în definirea calitatii acestuia. Produsele fitosanitare utilizate pentru controlul bolilor ar trebui să fie complet inactiv impotriva microflorei fermentative și calitatii vinului.

Pentru cercetarile efectuate asupra aromei vinului rosu este esentiala capacitatea de a separa, identifica și cuantifica compușii responsabili de caracteristicile senzoriale percepute.

Aroma vinului poate varia în functie de zona geografică și terroir, practici viticole, procesele de vinificație, tipul de maturare și îmbutelierea. Mai mult, alți factori care au impact asupra compusilor aromatici pot interacționa cu proteinele, oxigenul, polifenolii, polizaharidele, modificând astfel caracteristicile senzoriale ale vinurilor. O gestionare corectă și controlată a diferitelor metode sau condiții de vinificație poate ajuta la îmbunătățirea calitatii vinului prin îndepărtarea completă a compusilor nedoriti de aroma, a reziduurilor de pesticide sau metale grele, a contaminării sau oxidării microbiene etc.

Alcoolii sunt cantitativ grupul cu cea mai mare concentrație de compuși volatili în vinurile rosii. Cei mai mulți dintre acești compuși sunt produși de levuri în timpul fermentației (Etiévant, 1991) și conchide faptul că tratamentele fitosanitare nu influențează asupra compoziției lor. În vinurile de Fetească neagră și Cabernet Sauvignon dintre alcoolii majoritari, 2-metil-1-butanolul prezintă cea mai mare concentrație.

Mai multe studii au observat la vinurile albe o scădere a 2-metil-1-propanolului și 3-metil-1-propanolului atunci când s-au utilizat fosetil-A, mancozeb și iprovalicarb. Rezultatele privind scăderea concentrației de alcool în prezența unor pesticide pot fi atribuite unei asimilații mai scăzute a precursorului de aminoacizi de către drojzii sau modificărilor în biosinteza aminoacizilor. González-Álvarez și colab. (2012) nu au raportat diferențe semnificative ale nivelului de alcool între proba martor și vinurile tratate cu clorpirifos, ciazofamida, famoxadonă, fenarimol, mancozeb, mandipropamid, metalaxyl, penconazol, valifenalat și vinclozolin.



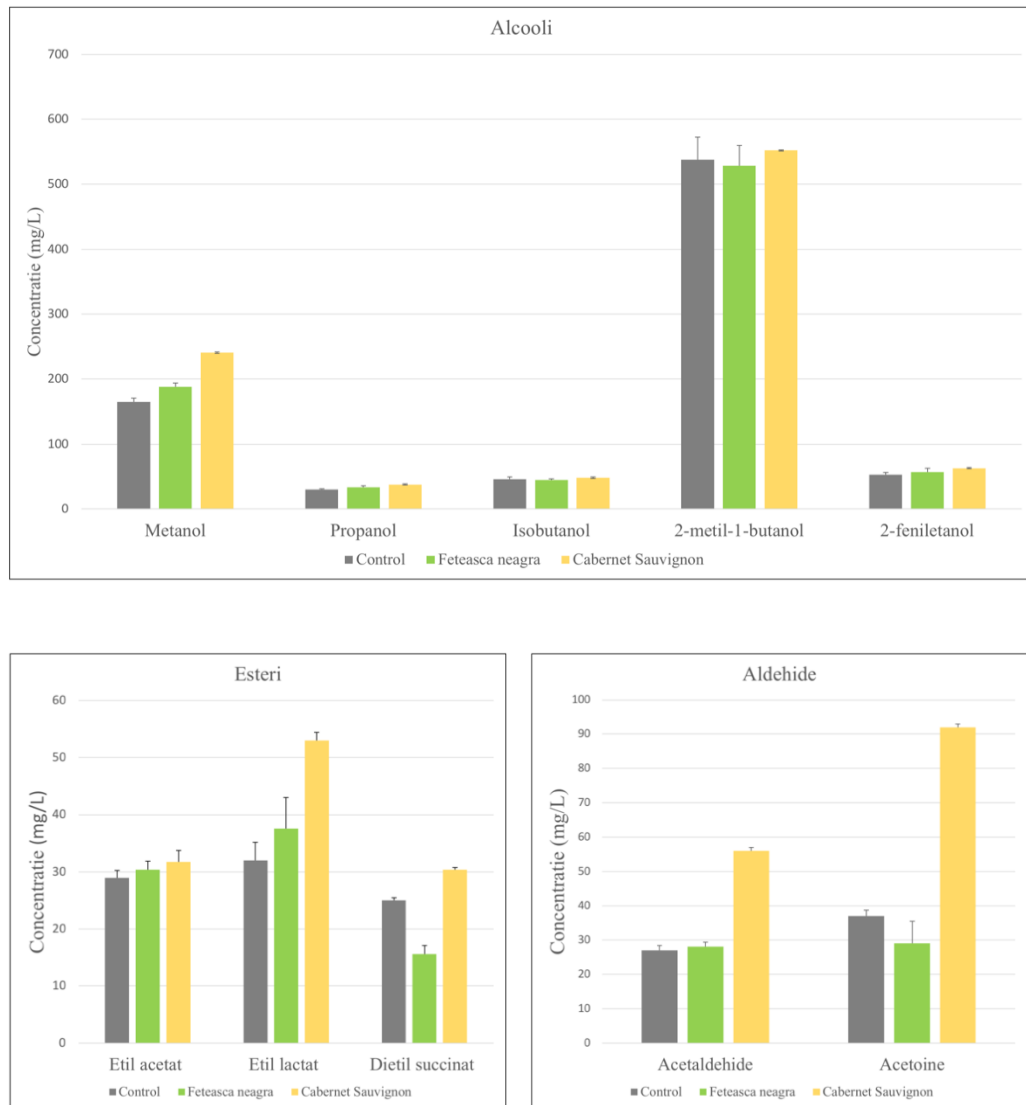


Fig 6. Concentratia compusilor volatili identificati in vinurile rosii

Esterii sunt produși de levuri în timpul fermentației alcoolice și sunt considerați importanți pentru proprietățile senzoriale ale vinurilor, contribuind cu arome pozitive, în special cu note fructate (Ebeler, 2001). Conținutul lor depinde de mai mulți factori, cum ar fi tipul de levură, temperatura de fermentare, aerisire și conținutul de zahăruri (Perestrelo și colab., 2006).

Noguerol-Pato și colab. (2011) nu au raportat variații semnificative, cauzate de tratamentele cu tebuconazol, ale nivelului de acetat de izopentil și al majorității esterilor etilici găsiți în vinurile Mencía. După cum se observă în studiul nostru tratamentele aplicate nu au influențat concentrațiile de esteri (Figura 6).

Acetoina sau acetil-metil-carbinolul se formeaza in timpul fermentatiei alcoolice si face parte din grupa hidroxicetonelor. Aceasta rezulta prin condensarea a doua molecule de acetaldehida, reactia fiind catalizata de enzimele din grupa carboligazelor. Acetoina se transforma usor in diacetil, un compus foarte volatil, cu gust si miros de acid acetic.

In ultimele decenii, interesul pentru antioxidanti naturali din dieta s-a dezvoltat in randul consumatorilor si în comunitatea stiintifica. Antioxidantii naturali joaca un rol foarte important in reducerea concentratiei de radicali liberi, care sunt nocivi si intermediari foarte reactivi produși in mod constant datorita numeroaselor reactii biologice (Fernández-Pachon și colab., 2008). Antioxidantii previn procesul de oxidare, datorita capacitatii lor de a captura, de-activa sau repara daunele provocate de radicalii liberi, care sunt implicate in dezvoltarea multipleror boli.

Evaluarea puterii antioxidante a vinului se bazează pe studiul cineticii unei reactii prin care rezulta un radical liber si modul sau de inhibare atunci cand se adauga un compus antioxidant caruia vrem sa-i evaluam puterea antioxidanta.

Metodele de evaluare a activitatii antioxidante se axeaza fie pe determinarea cantitativa a antioxidantilor individuali fie pe cuantificarea activitatii antioxidante totale a unui anumit produs. Există o mare varietate de metode prin care se poate determina activitatea antioxidantă. Metodele de determinare a capacitatii antioxidante si a compusilor fenolici se determina prin analize spectrofotometrice. Spectrometria UV-VIS este una dintre cele mai vechi tehnici spectroscopice aplicata in chimia organica pentru determinarile de structura. Tehnica aleasa se bazeaza pe capacitatea de neutralizare a radicalului anion ABTS\* (acid 2,2'-azino-bis(3-etilbenziazolin-6-sulfonic)) de catre antioxidanți (Re și colab., 1999). ABTS este oxidat de catre radicalii peroxil sau alti oxidanți la radicalul sau cationic ABTS, intens colorat (734 nm). Capacitatea antioxidanta este exprimata ca potentialul compusilor testati de a decolora radicalul ABTS prin reactie directa cu acesta. Prezenta antioxidantilor reduce cationul radical stabilizator, intr-o masura si intr-un interval de timp care depind de concentratia antioxidanta si de durata reactiei. Aceasta reducere se manifesta prin gradul de decolorare si este masurata ca procent de inhibare a cationului radical ABTS\*. Ca si standard se utilizeaza antioxidantul trolox (acid 6-hidroxi-2,5,7,8-tetramethylcroman-2-carboxilic).

Soluția (ABTS\* și persulfatul de potasiu) a fost mentinuta la întuneric la temperatura camerei timp de 16 ore, acesta fiind timpul necesar de a obtine o absorbanta stabila la 734 nm. Proba a fost preparata din 980 μL de ABTS\* si 20 μL de vin diluat in raport de 1:50. S-a asteptat

7 minute și s-a măsurat absorbanta la lungimea de undă 734 nm. Rezultatele s-au exprimat în mM Trolox utilizând curba de calibrare a acestei substanțe. Curba de calibrare s-a realizat cu concentrația Troloxului cuprinsă între 0–30 μM. Activitatea antioxidantă totală a vinurilor finale de Feteasca neagră și Cabernet Sauvignon au fost de 13.5 mM Trolox și 14.2 mM Trolox.

## **Bibliografie:**

1. Bockstaller, C., Girardin, P., Van der Werf, H. M. G. (1997). Use of agro-ecological indicators for the evaluation of farming systems. *Eur. J. Agron.* 7, 261–270.
2. Cotea V.D., Zănoagă C., Cotea V.V. (2009). *Tratat de oenochimie*, vol I, Editura Academiei Române, București, ISBN 978-973-27-1761-5.
3. Fuentes Espinoza, A., Hubert, A., Raineau, Y., Franc, C., & Giraud-Heraud, E. (2018). Resistant grape varieties and market acceptance: An evaluation based on experimental economics. *OENO One*, 52(3). <https://doi.org/10.20870/oeno-one.2018.52.3.2316>
4. González-Álvarez, M., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J. (2012). Impact of phytosanitary treatments with fungicides (cyazofamid, famoxadone, mandipropamid and valifenalate) on aroma compounds of Godello white wines. *Food Chem.* 131(3), 826-836. doi:10.1016/j.foodchem.2011.09.053
5. Gonzalez-Rodríguez, R. M., Noguerol-Pato, R., Gonzalez-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., & Simal-Gandara, J. (2011). Application of new fungicides under good agricultural practices and their effects on the volatile profile of white wines. *Food Research International*, 44(1), 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.09.036>
6. <https://www.oiv.int/js/lib/pdfjs/web/viewer.html?file=/public/medias/8553/en-oiv-2021-world-wine-production-first-estimates-to-update.pdf>
7. Noguerol-Pato, R., González- Rodríguez, R.M., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J. (2011). Influence of tebuconazole residues on the aroma composition of Mencía red wines. *Food Chem.* 124:1525-1532. doi:10.1016/j.foodchem.2010.08.00
8. Pingault, N., Pleyber, E., Champeaux, C., Guichard, L., Omon, B. (2009). Produits phytosanitaires et protection intégrée des cultures : l'indicateur de fréquence de traitement (IFT). *Notes et Études Socio-Économiques* 32, 61-94
9. Re R., Pellegrini A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine*, 26, 1231-1237.
10. Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC. *OJ L* 70, 16.3.2005, p.1
11. Santé. 2015. SANCO/11188/2013–rev. 2 of 14.9.2015 Guidance document on criteria for the inclusion of active substances into Annex IV of Regulation (EC) No 396/2005.
12. Schusterova, D., Hajslova, J., Kocourek, V., & Pulkrabova, J. (2021). Pesticide residues and their metabolites in grapes and wines from conventional and organic farming system. *Foods*, 10(2), 307. <https://doi.org/10.3390/foods10020307>

13. Sharma, A., Kumar, V., Shahzad, B., Tanveer, M., Sidh, GPS., Handa, N., Kohli, S.K., Yadav, P., Bali, A.S., Parihar, R.D., Dar, O.I., Singh, K., Jasrotia, S., Bakshi, P., Ramakrishnan, M., Kumar, S., Bhardwaj, R., Thukral, A. (2019). Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. *SN Applied Sciences*,1(11), 1446. doi:10.1007/s42452-019-1485-1
14. Thiollet-Scholtus, M., Muller, A., Abidon, C., Grignion, J., Keichinger, O., Koller, R., ... Wohlfahrt, J. (2021). Multidimensional assessment demonstrates sustainability of new low-input viticulture systems in north-eastern France. *European Journal of Agronomy*, 123, 126210. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2020.126210>
15. Țârdea C. (2007). *Chimia și analiza vinului*, Editura Ion Ionescu de la Brad, Iași.

Director proiect,  
CS dr. Georgiana-Diana GABUR (DUMITRIU)