

Rezumat

Cuvinte cheie: pesticide, dinocap, glifosat, GC-MS, FTIR/ATR, HPLC, AAS, strugure, vin

IMPACTUL PRODUSELOR DE PROTECȚIE A PLANTELOR ASUPRA CALITĂȚII STRUGURILOR ȘI VINULUI

Produsele de protecție a plantelor sunt medicamentele plantelor. Acestea nu au fost create pentru a fi utilizate abuziv, ci dimpotrivă, sunt destinate pentru a fi folosite fie preventiv, fie curativ, la fel ca și medicamentele umane, dar numai atunci când celelalte mijloace preventive au fost epuizate.

Teza de doctorat intitulată „**Impactul produselor de protecție a plantelor asupra calității strugurilor și vinului**” abordează un domeniu de actualitate, reprezentând o oportunitate în ceea ce privește studiul calității strugurilor și vinului în urma aplicării tratamentelor fitosanitare. A fost realizat un **amplu studiu de literatură** privind produsele de protecție a plantelor, clasificarea acestora, efectele reziduurilor de pesticide și consecințele asupra sănătății omului și a mediului înconjurător. Analiza literaturii de specialitate privind pesticidul *dinocap* și *glifosat* a adus în atenție efectele toxicologice și ecologice ale acestora și aspectele legislative referitoare la reziduuri de pesticide și conținuturi maxime admise în strugurii de vin. Au fost prezentate metodele de prelevare a probelor de sol, material vegetal, strugure și vin, în vederea detecției, identificării și cuantificării pesticidelor prin analize instrumentale. Au fost accentuate, în mod special, tehnicile de analiză instrumentală utilizate pe parcursul acestei lucrări (GC/MS, FTIR/ATR, HPLC, AAS), tehnici abordate sub forma modernă și înalt tehnologizată în ultimii ani și care au făcut subiectul determinărilor experimentale. Au fost prezentate microelementele Fe, Cu, Mn și Zn în sistemul sol-plantă-vin, din punct de vedere al conținutului acestora în sol, al absorbției de către plantă (vița de vie), al transportului și mobilității în țesuturile plantei și la nivelul strugurelui. Au fost prezentate microelementele vinului și rolul acestora în vin. Performanțele metodelor analitice au fost identificate și prezentate în scopul dezvoltării metodelor analitice de laborator pentru detecția, identificarea și cuantificarea pesticidelor din matrice de sol, strugure și vin.

Partea experimentală a fost condusă pe două direcții de cercetare:

- Prima parte a studiului experimental își propune studiul impactului poluării solului, respectiv a propagării acestei poluări asupra calității produselor obținute din vița de vie (struguri, vinuri), prin monitorizarea concentrației ionilor de Fe(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), prin aplicarea tratamentelor fitosanitare aferente culturilor viticole. Studiul s-a realizat în podgoria Tohani-Dealul Mare-Budureasca, fiind monitorizate șase soiuri de viță de vie și anume: Fetească Albă, Fetească Neagră, Sauvignon Blanc, Busuioacă de Bohotin, Riesling Italian și Tămâioasă Românească, în perioada de vegetație 2009-2011.

- Detecția și identificarea cromatografică și spectrometrică a pesticidelor dinocap și glifosat, pesticide utilizate în agricultură, în special în viticultură, cu un timp de remanență de 21 zile și o limită admisă de 1 mg/kg, respectiv 14 zile și 0,5 mg/kg, fiind pesticide dificil de identificat la nivel de urme în diverse probe de mediu (sol, strugure, vin).

Posibilele mecanisme de degradare ale pesticidului glifosat, prin GC-MS și FTIR/ATR, în matricele studiate, pot deschide direcții noi de cercetare privind modul de degradare al compușilor din clasa aminofosfonaților.

Abstract

THE IMPACT OF PHYTOSANITARY PRODUCTS ON GRAPES' AND WINES' QUALITY

Keywords: pesticide, dinocap, glyphosate, GC-MS, FTIR/ATR, HPLC, AAS, grape, wine

The phytosanitary products are the medicines of plants. These have been designed for prevention or curative purposes as well as human medicines, but only when other preventive means have been exhausted.

The Ph.D. thesis “The impact of phytosanitary products on grapes’ and wines’ quality” deals with actual concerning regarding the quality of grapes and wines after phytosanitary treatments. A well-documented literature survey was developed regarding phytosanitary products, classification, the effects of pesticide residues and the consequences on human health and environment. The analysis of literature concerning dinocap and glyphosate pesticides drew attention to their toxicological, environmental, and legislative issues related to pesticide residues and maximum allowed in wine grapes. It were presented the sampling methods for soil, vegetal samples, grape and wine in order to detect, to identify and to quantify the pesticides by instrumental analysis. Were emphasized, especially instrumental techniques of analyses used in this work (GC / MS, FTIR / ATR, HPLC, AAS), techniques that were used as modern and high tech in recent years and have been the subject of experimental measurements.

The microelements Fe, Cu, Mn, Zn were analyzed in soil-plant-wine system in terms of their content in the soil, absorption by plants (vines), transport and mobility in plant tissues and the grape. In addition, the importance and role of microelements in wine were described. The performances of analytical methods were identified. The aim was to develop the analytical methods for detection, identification and quantification of the pesticides in soil, grape and wine matrixes.

The experimental part was conducted on two research directions:

- The first part of the experimental section aims to study the impact of soil pollution and the spreading of pollution on quality products from vineyards (grape wine), by monitoring the concentration of Fe (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II) after applying phytosanitary treatments for crop wine. The study was conducted in the vineyard Tohani-Dealu Mare-Budureasca being monitored six grape varieties namely Fetească White, Black Feteasca, Sauvignon Blanc, Busuioaca of Bohotin, Riesling Italian and Tamaioasa Romaneasca during the vegetation period between 2009-2011.
 - Chromatographic and spectrometric detection and identification of pesticides dinocap and glyphosate used in agriculture, especially viticulture, with a long remanence time of 21 days and a limit of 1 mg / kg and 14 days and 0.5 mg / kg, being pesticides difficult to be identified at trace levels in various environmental samples (soil, grapes, wine).

Possible mechanisms of glyphosate pesticide degradation by GC-MS and FTIR / ATR in studied matrixes, may open new research directions on degradation of aminophosphonates derivatives.

Résumé

L'IMPACT DES PRODUITS CHIMIQUES DE PROTECTION DES PLANTES SUR LA QUALITE DES RAISINS ET DU VIN

Mots-clefs : pesticides, dinocap, glifosat, GC-SM, IR-TF/RTA, HPLC, SAA, raisins, vin

Les produits de protection des plantes sont considérés tel que des médicaments des plantes. Ces produits n'ont pas été créés pour une utilisation abusive, au contraire ils doivent être destinés soit pour la prévention, soit à un emploi curatif, le dernier étant réservé au cas où tous les moyens préventifs ont été épuisés, similairement aux médicaments à l'usage humain.

La thèse, dont le titre est "**L'impact des produits chimiques de protection des plantes sur la qualité des raisins et du vin**", aborde un sujet d'actualité et opportun, dans le domaine des études concernant l'influence des traitements phytosanitaires sur les caractéristiques de qualité des raisins et du vin. Une large étude de la littérature sur les produits de protection des plantes, ainsi que sur les effets des résidus des pesticides sur l'homme et l'environnement, est présentée dans la première partie de la thèse. L'analyse des données de littérature concernant les pesticides dinocap et glifosat a mis en évidence leurs effets toxicologiques et écologiques, aussi bien que les réglementations législatives sur les résidus des pesticides et leurs teneurs maximales admises dans les raisins de vin. La thèse comprend ensuite la description des méthodes de prélèvement des échantillons de sol, du matériel végétal, des raisins ou du vin, échantillons qui doivent être appropriés à la détection, identification et quantification des pesticides par les techniques d'analyse instrumentale disponibles. Un accent particulier a été mis sur la présentation des techniques employées durant ce travail (Chromatographie des Gas en couplage avec la Spectrométrie de Masse, GC-SM, spectrométrie IR à Transformée de Fourier et à Réflexion Totale Atténuée, IR-TF/RTA, Chromatographie en phase Liquide de Haute Performance, HPLC, Spectroscopie d'Absorption Atomique, SAA). Des variantes modernes et de performances élevées de ces techniques ont été utilisées pour les mesures expérimentales. L'étude des performances offertes par les diverses techniques instrumentales a été nécessaire pour la mise au point des procédures analytiques adéquates à la détermination des pesticides dans des matrices tel que le sol, le grain de raisin ou le vin.

L'évolution des micro éléments (oligoéléments métalliques) Fe, Cu, Mn et Zn dans le système sol – plante (vigne) – vin, leurs teneurs, leur absorption par la plante, leur mobilité et transport dans les tissus de la plante et au niveau du grain de raisin ont été également décrits en détail. Des micro éléments existent aussi dans le vin et le rôle qu'ils y jouent est présenté dans la partie suivante de la thèse.

La partie expérimentale a suivi deux directions.

- La première a eu comme but l'étude de l'impact de la pollution du sol et de sa propagation sur la qualité des produits issus de la vigne (raisins, vin). Cette étude a surveillé (monitorisé) les concentrations des ions Fe(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II) résultant de l'application des traitements phytosanitaires à une culture de vigne. L'étude a concerné le vignoble Tohani – Dealu Mare – Budureasca et a suivi pendant la période de végétation de 2009 à 2011 six variétés de vigne : Feteasca Albă (Feteasca Blanche), Feteasca Neagră (Feteasca Noire), Sauvignon Blanc, Busuioaca de Bohotin, Riesling Italien et Tamaioasa Romaneasca (Tamaioasa Roumaine).

- La deuxième direction a eu comme objectif la détection et l'identification des pesticides dinocap et glifosat par chromatographie et spectrométrie. Ces deux produits sont utilisés en agriculture, en particulier dans la viticulture, et ils ont respectivement des durées de rémanence 21 et de 14 jours et des teneurs maximum admises de 1 et de 0,5 mg/kg, tout en étant difficilement identifiables aux niveaux de très faibles concentrations (traces) dans les échantillons de différentes origines (sol, raisins, vin).

Les mécanismes de dégradation du pesticide glifosat, tels qu'ils ont été approchés par notre étude analytique par CG-SM et IR-TF/RTA des matrices mentionnées, peuvent ouvrir de nouvelles directions de recherche sur les processus et les voies de dégradation dans l'environnement des composés d'une classe entière des pesticides, celle des aminophosphonates.