

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 663.2; 634.8

BÎLICI CONSTANTIN

**ARGUMENTAREA PRODUCERII ȘI PROTECȚIA
SPUMANTELEOR CLASICE CU DENUMIRE DE ORIGINE
„CRICOVA”**

253.04. SECURITATEA PRODUSELOR ALIMENTARE

Teză de doctor în științe tehnice

Conducător științific

Sturza Rodica

doctor habilitat, profesor universitar

Autor

Bîlici Constantin

Chișinău 2021

© BÎLICI CONSTANTIN, 2021

CUPRINS

CUPRINS	3
ADNOTARE	6
ANNOTATION	7
АННОТАЦИЯ	8
LISTA TABELELOR	9
LISTA FIGURILOR	11
LISTA ABREVIERILOR	13
INTRODUCERE	14
CAPITOLUL 1. ABORDĂRI TEORETICE PRIVIND RETROSPECTIVA SISTEMULUI INDICAȚIILOR GEOGRAFICE ȘI DENUMIRILOR DE ORIGINE A VINURILOR	20
1.1 ANALIZA EXPERIENȚEI NAȚIONALE ȘI REGIONALE PRIVIND VALORIFICAREA IGP ȘI DOP	20
1.2 CONFIGURAȚII GEOGRAFICE IN CONTEXTUL DELIMITARII AREALURILOR PENTRU PRODUCEREA VINULUI SPUMANT DE CALITATE DO “CRICOVA”	22
1.3 METODE DE AUTENTIFICARE A VINURILOR IGP ȘI DOP	
1.3.1 Autentificarea vinului prin ”amprentare izotopică”	28
1.3.2 Autentificarea vinului prin ”amprentare chimică”	30
1.3.3 Autentificarea IGP și DOP prin analiza unor compuși organici din vinuri	32
1.4 ARGUMENTAREA NECESITĂȚII PRODUCERII SPUMANTELOR CU IGP ȘI DOP ”CRICOVA” ȘI A PROTECȚIEI ACESTORA	33
1.4.1 Aspecte legislative-normative ale producerii vinurilor IGP și DOP	33
1.4.2 Condițiile locale de biotop și influența lor asupra indicilor de calitate a strugurilor	34
1.4.3 Aspecte ale metodelor de cultivare a viței de vie prin prisma obținerii unor struguri și vinuri spumante cu însușiri specifice	36
1.5 PARTICULARITAȚI TEHNOLOGICE DE PRODUCERE A VINURILOR DIN SOIUL PINOT NOIR PENTRU VINURILE SPUMANTE DE CALITATE DOP	38
1.5.1 Influența arealului de proveniență asupra caracteristicilor fizico-chimice a vinurilor materii prime pentru spumante	39
1.5.2 Argumentarea alegerii soiului Pinot Noir pentru producerea vinurilor materie primă pentru spumante DOP	42
1.5.3 Rolul regimurilor tehnologice în producerea vinurilor materie primă pentru spumante din soiul Pinot Noir	42
Concluzii la capitolul 1	44

CAPITOLUL 2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

2.1	REACTIVI CHIMICI	45
2.2	OBIECTE DE CERCETARE	45
2.3	CARACTERISTICA SOLURILOR	45
2.4	METODE DE CERCETARE	48
2.4.1	Spectroscopia de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES)	48
2.4.2	Metoda de analiză prin activare cu neutroni (NAA)	51
2.4.3	Analiza conținutului de acizi organici în vinuri materie primă pentru spumante	53
2.4.4	Detectarea compușilor volatili cu potențial de aromă	53
2.4.5	Metode standard aplicate pentru determinarea indicilor fizico-chimici și organoleptici ai vinului	55
2.5	ANALIZA STATISTICĂ	56
	Concluzii la capitolul 2	57

CAPITOLUL 3. INVESTIGAREA PROFILULUI ELEMENTAL AL VINURILOR ÎN VEDEREA DIFERENȚIERII LOR ÎN FUNCȚIE DE ORIGINEA GEOGRAFICĂ

3.1	DETERMINAREA PROFILULUI ELEMENTAL PRIN METODA ICP-AES	58
3.2	ANALIZA MULTIELEMENTALA A VINURILOR PRODUSE LA S.A. "CRICOVA" PRIN METODA ICP-AES ȘI NAA	68
3.3	IDENTIFICAREA ORIGINII GEOGRAFICE A VINURILOR PRIN ANALIZA MULTIELEMENTALĂ VINURI-SOLURI	78
3.4	RELAȚIA DINTRE COMPOZIȚIA ELEMENTALA A SOLURILOR ȘI VINURILE CORESPUNZATOARE	82
3.5	ARGUMENTAREA CARACTERISTICILOR DE COMPOZIȚIE A VINURILOR MATERIE PRIMĂ PENTRU SPUMANTE DE CALITATE DO "CRICOVA"	84
3.5.1	Analiza corelației dintre conținutul acizilor organici și aprecierea organoleptică a vinului materie primă pentru spumante	85
3.5.2	Influența levurilor selecționate asupra caracterului aromatic al vinurilor materie primă pentru spumante	89
3.6	INFLUENȚA TRATĂRILOR TEHNOLOGICE A VINURILOR MATERIE PRIMĂ ASUPRA COMPOZIȚIEI FIZICO-CHIMICE A ASAMBLAJELOR PENTRU VINURILE SPUMANTE DE CALITATE	94
3.7	SINTEZA PROBLEMATICII TRATATE ÎN CAPITOLUL 3 ȘI A REZULTATELOR OBȚINUTE	96

CAPITOLUL 4. ELABORAREA SCHEMEI TEHNOLOGICE DE FABRICARE A VINURILOR SPUMANTE DE CALITATE CU DENUMIRE DE ORIGINE PROTEJATĂ “CRICOVA PINOT NOIR”	98
4.1 DELIMITAREA ȘI SPECIFICAREA ARIEI GEOGRAFICE PENTRU VINURI SPUMANTE DE CALITATE CU DENUMIRE DE ORIGINE „CRICOVA”	98
4.2 INFLUENȚA ECOSISTEMULUI ASUPRA CALITĂȚII STRUGURILOR ȘI VINURILOR MATERIE PRIMĂ PENTRU SPUMANTE	104
4.3 CARACTERISTICA COMPOZIȚIEI SPUMANTELOR DE CALITATE DOP „CRICOVA”	111
4.4 ELABORAREA TEHNOLOGIEI DE PRODUCERE A VINURILOR SPUMANTE DOP ”CRICOVA”	114
4.5 SINTEZA PROBLEMATICII TRATATE ÎN CAPITOLUL 4 ȘI A REZULTATELOR OBȚINUTE	127
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	128
BIBLOGRAFIE	130
ANEXE	151
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	155
CURICULUM VITAE	156
LISTA PUBLICAȚIILOR ȘTIINȚIFICE ALE AUTORULUI	157

ADNOTARE

Bilici Constantin “Argumentarea producerii și protecția spumantelor clasice cu Denumire de Origine „CRICOVA”. Teza de doctor în științe tehnice, Chișinău, 2021.

Teza constă din introducere, 4 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie ce include 253 titluri, 4 anexe, 115 pagini de conținut de bază, 48 tabele, 28 figuri. Rezultatele au fost expuse în 14 publicații.

Cuvinte cheie : Indicații Geografice Protejate (IGP), Denumire de Origine Protejată (DOP), vin spumant de calitate, condiții climaterice, soluri, microelemente, factor de transfer, analiză discriminatorie, ICP-AES, NAA, GC-MS, HPLC, Pinot Noir, podgorii Cricova.

Domeniul de studii: Științe inginerești și tehnologii.

Scopul: Identificarea profilului microelemental a vinurilor spumante de calitate cu Denumire de Origine „CRICOVA”; elucidarea influenței condițiilor agro-pedo-climaterice și a tehnologiei de fabricație în vederea elaborării caietului de sarcini pentru producerea vinurilor spumante de calitate DO „CRICOVA”.

Obiectivele: Studiul ecosistemului viticol, nivelul de influență a factorilor climatici, capacitatea de producție a plantației din arealul podgoriei Cricova; evaluarea impactului schimbărilor climatice asupra producției soiului Pinot Noir cultivat în arealul podgoriei Cricova; aprecierea și argumentarea utilizării soiului Pinot Noir cultivat în arealul podgoriei Cricova pentru fabricarea vinurilor spumante de calitate DOP „CRICOVA”.

Noutatea și originalitate științifică: Pentru prima dată a fost efectuată analiza microelementelor din vinurile materie primă pentru spumante, provenite din plantațiile viti-vinicole din regiunea ”Codru” și conținutul acestor elemente în solurile plantațiilor. A fost cercetată corelația și coeficientul de transfer a microelementelor din soluri în vin. A fost analizată influența tratamentelor tehnologice a vinurilor materie primă asupra compoziției fizico-chimice a asamblajelor pentru vinuri spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR ”.

Rezultatele obținute care au contribuit la soluționarea problemei științifice: A fost argumentată influența condițiilor agro-climaterice și a regimurilor tehnologice pentru producerea vinurilor spumante de calitate “CRICOVA PINOT NOIR” cu denumire de origine și proprietăți autentice prestabilite. Au fost stabilite criteriile de autenticitate – profilul microelemental al vinurilor DO „CRICOVA”, care va permite protecția spumantelor contra falsificărilor.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă: În baza investigațiilor efectuate pe parcursul a 7 ani (a.2012-2019) au fost obținute rezultate științifice noi referitor la compoziția microelementală a vinurilor materie primă pentru spumante și coeficientul de transfer a microelementelor din soluri în vin, ceea ce a permis discriminarea vinurilor atât după soi, cât și după proveniență (podgorie). În rezultatul cercetărilor a fost determinat impactul factorilor pedoclimatici și tehnologici asupra calității vinurilor spumante de calitate „CRICOVA” și a fost argumentată posibilitatea de producere a spumantelor DOP ” CRICOVA PINOT NOIR ”.

Implementarea rezultatelor științifice: În condiții de producere la CV “CRICOVA“ SA au fost obținute partide de vinuri materie primă pentru spumante de calitate din soiul Pinot Noir fabricate în exclusivitate în plaiul or. Cricova începând cu producerea strugurilor și finalizând cu obținerea vinurilor spumante de calitate. Rezultatele investigațiilor realizate au fost utilizate la elaborarea Caietului de sarcini privind producerea vinurilor spumante de calitate cu Denumire de Origine „CRICOVA PINOT NOIR”. În rezultatul realizării cercetărilor au fost elaborate instrucțiunea tehnologică și caietul de sarcini pentru producerea vinurilor spumante de calitate DO „CRICOVA PINOT NOIR”, care sunt implementate în producere la CV ”CRICOVA” S.A.

ANNOTATION

Constantin Bilici: “Argumentation of production and protection of classic sparkling wines with the designation of origin “CRICOVA””. Thesis for the degree of Doctor of Technical Sciences, Chisinau, 2021.

The thesis consists of introduction, 4 chapters, conclusions and recommendations, bibliography that includes 253 titles, 4 annexes, 115 pages of basic content, 48 tables, 28 figures. The results were presented in 14 publications.

Keywords: Protected Geographical Indications (PGI), Protected Designation of Origin (PDO), quality sparkling wine, climatic conditions, soils, trace elements, transfer factor, discriminatory analysis, ICP-AES, NAA, GC-MS, HPLC, Pinot Noir, vineyards Cricova.

Research area: Engineering sciences and technologies.

Purpose: Identification of the microelemental profile of quality sparkling wines with Designation of Origin "CRICOVA"; elucidation of the influence of agro-pedo-climatic conditions and of the manufacturing technology in order to elaborate the specifications for the production of quality sparkling wines DO “CRICOVA”.

Objectives: Study of the level of influence of climatic factors, the production capacity of the plantation in the area of Cricova vineyard. Assessment of the impact of climate change on the production of the Pinot Noir variety cultivated in the area of the Cricova vineyard; appreciation and argumentation of the use of the Pinot Noir variety cultivated in the area of the Cricova vineyard for the production of quality sparkling wines PDO "CRICOVA".

Scientific novelty and originality. For the first time, the analysis of microelements was made from the raw material wines for sparkling wines, coming from the vineyards in the “Codru” region and the content of these elements in the soils of the plantations. The correlation and the transfer coefficient of microelements from soils to wine were investigated. The influence of the technological treatments of the raw material wines on the physico-chemical composition of the assemblies for quality sparkling wines “CRICOVA PINOT NOIR” was analyzed.

The results that contributed to solving the scientific problem: The influence of agro-climatic conditions and technological regimes for the production of quality sparkling wines “CRICOVA PINOT NOIR” with designation of origin and pre-established authentic properties was argued. The authenticity criteria have been established - the microelemental profile of DO “CRICOVA” wines, which will allow the protection of sparkling wines against counterfeits.

Theoretical significance and applied value: Based on investigations conducted over 7 years (a.2012-2019) new scientific results were obtained regarding the microelemental composition of raw material wines for sparkling wines and the transfer coefficient of microelements from soils to wine, which allowed the discrimination of wines both by variety and by origin (vineyard). As a result of the research, the impact of pedoclimatical and technological factors on the quality of "CRICOVA" quality sparkling wines was determined and the possibility of producing "CRICOVA PINOT NOIR" PDO sparkling wines was argued.

Implementation of scientific results: Under conditions of production at CV "CRICOVA" SA were obtained batches of raw material wines for quality sparkling wines of the Pinot Noir variety, produced exclusively in the town. Cricova, starting with the grapes growing and ending with obtaining quality sparkling wines. The results of the investigations were used in the elaboration of the Specifications regarding the production of quality sparkling wines with Designation of Origin “CRICOVA PINOT NOIR”. As a result of the research, the technological instruction and the specifications for the production of quality sparkling wines DO “CRICOVA PINOT NOIR” were elaborated, which are implemented in production at CV “CRICOVA” S.A.

АННОТАЦИЯ

Константин Былич: «Аргументация производства и защита классических игристых вин с наименованием происхождения "CRICOVA". Диссертация на соискание степени доктора технических наук, Кишинев, 2021.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и рекомендаций, библиографии, включающей 253 названия, 4 приложения, 115 страниц основного содержания, 48 таблиц, 28 рисунков. Результаты представлены в 14 публикациях.

Ключевые слова: Защищенные географические указания (PGI), защищенное обозначение происхождения (PDO), качественное игристое вино, климатические условия, почвы, микроэлементы, коэффициент переноса, дискриминационный анализ, ICP-AES, NAA, GC-MS, HPLC, Pinot Noir, виноградники Крикова.

Область исследования: Инженерные науки и технологии.

Цель исследования: определение микроэлементного профиля качественных игристых вин с обозначением происхождения "CRICOVA"; выяснение влияния агро-педоклиматических условий и технологии производства с целью разработки технических условий для производства качественных игристых вин ДО «КРИКОВА».

Задачи исследования: Изучение виноградной экосистемы, уровня влияния климатических факторов, производственной мощности плантации в районе виноградника Крикова; оценка воздействия изменения климата на производство сорта Пино Нуар, возделываемого в районе виноградника Крикова; оценка и аргументация использования сорта Пино Нуар, выращиваемого в районе виноградника Крикова, для производства качественных игристых вин ЗОП "CRICOVA".

Научная новизна и оригинальность. Впервые был проведен анализ микроэлементов в сырье для игристых вин, происходящих с виноградников региона «Кодру», и содержания этих элементов в почвах плантаций. Исследованы корреляция и коэффициент передачи микроэлементов из почв в вино. Проанализировано влияние технологических обработок сырых вин на физико-химический состав сборок игристых вин высокого качества «CRICOVA PINOT NOIR».

Полученные результаты, которые способствовали решению научной проблемы: Обосновано влияние агроклиматических условий и технологических режимов на производство качественных игристых вин «CRICOVA PINOT NOIR» с указанием происхождения и заранее установленными аутентичными свойствами. Установлен критерий подлинности - микроэлементный профиль вин ДО «КРИКОВА», который позволит защитить игристые вина от подделок.

Теоретическая значимость и прикладная ценность: На основании исследований, проведенных в течение 7 лет (2012-2019), были получены новые научные результаты относительно микроэлементного состава винного сырья для игристых вин и коэффициента передачи микроэлементов из почвы в вино, что позволило различение вин как по сортам, так и по происхождению (виноградник). В результате исследования было определено влияние педоклиматических и технологических факторов на качество игристых вин качества "CRICOVA" и обоснована возможность производства игристых вин PDO "CRICOVA PINOT NOIR".

Внедрение научных результатов: В условиях производства на С.В. «CRICOVA» S.A. были получены партии вина - сырья для качественных игристых вин сорта Пино Нуар, производимых исключительно в местности города Крикова, от производства винограда до получения качественных игристых вин. Результаты исследований были использованы при разработке технических условий для производства качественных игристых вин с наименованием происхождения «CRICOVA PINOT NOIR». В результате исследований были разработаны технологическая инструкция и технические условия для производства качественных игристых вин с наименованием происхождения «CRICOVA PINOT NOIR», которые внедрены в производстве на С.В. «CRICOVA» S.A.

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1. Principalele caracteristici ale regiunii “Codru”, 2019	24
Tabelul 1.2. Caracteristica principalilor indici agroclimaterici ai zonei “Codru”,	26
Tabelul 1.3. Limitele normale ale (D/H)I și $\delta^{13}C$ ale etanolului originar din sfeclă și trestie de zahăr, analizate în vinuri autentice din Europa centrală și sudică și vinuri șaptalizate cu zahăr din sfeclă și amestecuri de zahăr din sfeclă și trestie	29
Tabelul 1.4. Rapoartele izotopilor stabili ale etanolului și apei în vinuri autentice și precipitațiile medii anuale	30
Tabelul 1.5. Caracteristica calitativă a strugurilor la recoltare recomandată pentru a fi procesate pentru producerea vinurilor spumante	40
Tabelul 2.1. Parametrii de control ai metodei de analiză multielementală ICP-AES	50
Tabelul 2.2. Metode standard pentru determinarea indicilor fizico-chimici și organoleptici ai vinului și mustului	55
Tabelul 3.1. Z-scorul concentrațiilor unor microelemente în vinuri de diferite categorii evaluat prin ICP-AES (mg/dm ³)	58
Tabelul 3.2. Datele experimentale privind gradul de recuperare a potasiului (K)	59
Tabelul 3.3. Datele experimentale privind gradul de recuperare a calciului (Ca)	60
Tabelul 3.4. Datele experimentale privind gradul de recuperare a sodiului (Na)	60
Tabelul 3.5. Datele experimentale privind gradul de recuperare a magneziului (Mg)	61
Tabelul 3.6. Datele experimentale privind gradul de recuperare a aluminiului (Al)	62
Tabelul 3.7. Datele experimentale privind gradul de recuperare a fierului (Fe)	63
Tabelul 3.8. Datele experimentale privind gradul de recuperare a cuprului (Cu)	64
Tabelul 3.9. Datele experimentale privind gradul de recuperare a stronțului (Sr)	65
Tabelul 3.10. Datele experimentale privind gradul de recuperare a bariului (Ba)	65
Tabelul 3.11. Datele experimentale privind gradul de recuperare a manganului (Mn)	66
Tabelul 3.12. Datele experimentale privind gradul de recuperare a zincului (Zn)	67
Tabelul 3.13. Recuperarea elementelor determinate în studiul de validare a metodei ICP-AES	67
Tabelul 3.14. Valorile numerice* (media \pm abaterea standard) ale conținutului celor 7 elemente majore și 28 oligoelemente în solurile colectate din podgoriile s. Romanești și or. Cricova	79
Tabelul 3.15. Matricea rezultatelor testelor ANOVA Mann-Whitney <i>U</i> (probabilitatea aceleiași valori mediane), precum și a coeficientului de corelație ρ al lui Spearman, calculat pe baza datelor numerice prezentate în tabelul 3.14	80
Tabelul 3.16. Matricea testului <i>U</i> ANOVA Mann-Whitney (probabilitatea aceleiași valori mediane), precum și a coeficientului de corelație de rang ρ al lui Spearman, calculată pe baza datelor numerice reproduse în tabelul 3.15	80
Tabelul 3.17. Valorile experimentale ($\pm\sigma$) concentrațiilor celor 18 elemente studiate în vinuri prin metoda ENAA	81
Tabelul 3.18. Valorile numerice \pm incertitudinea combinată a factorilor de transfer, exprimate în $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ pentru toate vinurile cercetate	83
Tabelul 3.19. Conținutul acizilor organici în vinul materie primă pentru spumante soiului Pinot Noir a.r. 2014 fabricate la C.V. “CRICOVA” S.A.	86
Tabelul 3.20. Compoziția fracției volatile a vinului materie primă pentru spumante fabricate din soiul Pinot Noir a.r. 2014, producător –C.V.”CRICOVA” S.A.	90
Tabelul 3.21. Indicii fizico-chimici ai mustului obținut în a.r. 2015 în dependența de fracția de presa a strugurilor.	94

Tabelul 3.22. Indicii fizico-chimici a vinurilor materie primă obținute în a.r. 2015 în dependență de fracția de presa a strugurilor.	94
Tabelul 3.23. Indicii fizico-chimici a vinurilor spumante de calitate obținute în a.r. 2015 în dependența de fracția de presa a strugurilor.	94
Tabelul 4.1. Amplasarea terenului pentru plantații viticole ale CV "Cricova"	98
Tabelul 4.2. Caracteristica terenului pentru plantații viticole ale CV "Cricova"	99
Tabelul 4.3. Condițiile agro-pedo-climaterice ale terenurilor, ale Zonei Centru, subzona de stepă și silvostepă.	100
Tabelul 4.4. Rezultatele analizei de laborator a solului. Solul tipic cernoziom luto-argilos.	101
Tabelul 4.5. Caracteristica agrochimică a solurilor din două regiuni a Republicii Moldova.	101
Tabelul 4.6. Factorii climatici podgoriilor studiate în comparație cu recomandările pentru soiul de vița de vie Pinot Noir	102
Tabelul 4.7. Indicii agrotehnici pentru vița de vie soiului Pinot Noir din doua areale cercetate.	103
Tabelul 4.8. Caracteristica condițiilor climaterice în regiunea or. Cricova pentru aa. 2012-2019	105
Tabelul 4.9. Condițiile climatice în mun. Chișinău, în perioada a.a.2007-2011	106
Tabelul 4.10. Indicii fizico-chimici ai strugurilor și mustului din struguri în dependența de anul și data de recoltă (Fabrica de vinuri „CRICOVA” S.A., or. Cricova)	108
Tabelul 4.11. Indicii de inofensivitate a vinurilor materie primă pentru spumante soiul Pinot Noir culeși de pe câmpurile or. Cricova și or. Criuleni în dependența de anul de recoltă (Fabrica de vinuri „CRICOVA” S.A., or. Cricova)	111
Tabelul 4.12. Indicii fizico-chimici ai vinurilor spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR ” după fermentarea secundară în dependență de anul tirajului.	112
Tabelul 4.13. Indicii fizico-chimici ai vinurilor spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” după fermentarea secundară în dependență de perioada de maturare	113
Tabelul 4.14. Caracteristicile fizico-chimice ale vinului materie primă pentru spumant de calitate alb „PINOT NOIR cu DO CRICOVA”	118
Tabelul 4.15. Metodologia de control a procesului tehnologic, materiei prime și produsului finit la fabricarea spumantelor cu DO "CRICOVA	120
Tabelul 4.16. Caracteristicile fizico-chimice ale vinului spumant de calitate alb „PINOT NOIR” cu DO CRICOVA”	121
Tabelul 4.17. Cerințe față de calitatea senzorială a spumantelor de calitate PINOT NOIR cu DO "CRICOVA”	124
Tabelul 4.18. Identificarea Punctelor Critice de Control (PCC) și a limitelor critice în procesul de producere.	125

LISTA FIGURILOR

Figura 1.1. Distribuirea podgoriilor viticole și unitățile vinicole din cadrul arealului “Codru”(a) și distribuția zonelor agroclimaterice ale Republicii Moldova (b)	24
Figura 1.2. Caracterizarea geomorfometrică Republicii Moldova	25
Figura 1.3. Harta subtipurilor de sol al Republicii Moldova (a) și arealului “Codru” (b)	27
Figura 1.4. Profiluri de sol caracteristice arealului “Codru”	28
Figura 1.5. PCA (Principal component analysis) pentru vinurile roșii cu indicație geografică din Valencia (Spania).	31
Figura 2.1. Harta schematică a Moldovei care arată locația podgoriilor s.Romanești și or. Cricova.	47
Figura 2.2. Schema de principiu a instalației ICP-AES (Shimadzu Co., Japonia).	48
Figura 2.3. Schema de principiu a metodei de analiză prin activare cu neutroni (NAA)	51
Figura 2.4. Cromatograme ale 2 vinuri obținute în următoarele condiții: Coloana Nucleodur C18 Pyramid, 250 x 4,0 mm (Macherey-Nagel), temperatura termostatului pe coloană 35 0C, debitul eluent 0,5 ml/min, detectarea la 210 nm, eluentul 0,2 % H ₃ PO ₄ .	53
Figura 2.5. Sistemul automat tridimensional utilizat pentru injecția de probe AOC-5000 (GCMS-QP2010xAOC-5000) (a) și condițiile experimentale pentru analiza injecției de probe lichide direct în coloana capilară (b); folosind metoda „,head-space” (HS) (c) și folosind micro extracția în fază solidă (SPME) (d).	54
Figura 3.1. Conținutul de potasiu în probele de vin determinate comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA).	69
Figura 3.2. Conținutul de sodiu în probele de vin determinate comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA).	70
Figura 3.3. Conținutul de calciu în probele de vin, determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA).	71
Figura 3.4. Conținutul de magneziu în probele de vin, determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA)	72
Figura 3.5. Conținutul de aluminiu în probele de vin (22), determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA)	73
Figura 3.6. Conținutul de fier în probele de vin , determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA)	74
Figura 3.7. Conținutul de zinc în probele de vin , determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA)	74
Figura 3.8. Conținutul de bariu în probele de vin , determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA)	75
Figura 3.9. Distribuția comparativă a datelor ICP-AES și NAA pentru conținutul de Na, K, Ca, Fe, Zn și Ba în 22 vinuri produse la C.V. „CRICOVA” S.A.	76
Figura 3.10. Similitudinea datelor ICP-AES și NAA pentru magneziu din cele 2 regiuni	77

Figura 3.11. Similitudinea datelor ICP-AES și NAA pentru aluminiu.	77
Figura 3.12. Diagramă dublă de diferențiere dintre rădăcină 2 și rădăcina 1 care ilustrează rezultatul analizei discriminatorii a celor 24 de seturi de vinuri examinate	84
Figura 3.13. Vinuri spumante de calitate după 6 luni de maturare obținute din diferite fracții de presă din soiului Pinot Noir a.r. 2015(1. Răvac 40 dat/t, 2. răvac+I fracția, 3. II+III fracție)	95
Figura 4.1. Analiza perioadei de cules în dependența de condițiile climatice ale anului de roada.	107
Figura 4.2. Dinamica concentrațiilor de zaharuri în struguri în dependența de anul de roadă	109
Figura 4.3. Cantitatea de strugurii și recolta Pinot Noir procesați în dependența de anul de roada în regiunea or. Cricova și or. Criuleni	110
Figura 4.4. Cantitatea de sticle (echivalent pentru volumul 0.75l) fabricate la C.V. „CRICOVA” S.A. în dependența de anul de producere	110
Figura 4.5. Schema tehnologică de producere a vinurilor materie primă pentru vinuri spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR”	115

LISTA ABREVIERILOR

a.a. - anii; a.r. - anul recoltei;
AAS - spectroscopie de absorbție atomică;
AGEPI – Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală;
CMA - Concentrație Maximal Admisibilă;
DO – denumire de origine;
DOP – denumire de origine protejată;
E - est;
ENAA - analiza prin activare cu neutroni epitermici;
GC-MS - gaz cromatografie cuplată cu spectroscopia de masă ;
h-ora;
ha - hectar;
HG – Hotărîre de Guvern;
HPLC - cromatografia lichidă de înaltă performanță;
ICP - Plasma Cuplată Inductiv;
ICP-AES – spectroscopia de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv;
ICP-MS – spectrometrie de masă plasmatică cuplată inductiv;
IG – indicație geografică;
IGP – indicație geografică protejată;
IRMS - Isotope Ratio Mass Spectrometry – spectrometrie de masă;
LD - limita de detecție ;
LQ - limita de determinare cantitativ ;
m - metru;
mm - milimetru;
N - nord; N/E – nord-est; N/V – nord-vest;
NAA - metoda de analiză prin activare cu neutroni;
or.- oraș;
OIVV - Organizație Internațională a Viei și Vinului;
OMAIA - Ordin Ministerul Agriculturii și Industriei Alimentare
PCA - Principal component analysis;
ppb - Parts Per Billion, $\mu\text{g/L}$;
PPC- Punct Critic de Control.
ppm - Parts Per million, mg/L ;
RMN - rezonanța magnetică nucleară;
RSDr – repetabilitatea măsurărilor;
RSD_R – reproductibilitatea măsurărilor;
s.- sat;
S-sud; S/E – sud-est; S/V – sud-vest
SNIF-NMR -Site Specific Natural Isotopic Fractionation studied by Nuclear Magnetic Resonance;
STE - suma de temperaturi efective ;
t/ha-tone/hectar;
UE – Uniunea Europeană ;
V- vest;
vol. – volum;
 δ – delta-raportul ($\delta^{18}\text{O}$ – raportul izotopic $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$; $\delta^2\text{H}$ – raportul izotopic $^2\text{H} / ^1\text{H}$; $\delta^{13}\text{C}$ – raportul izotopic $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$);
°C - grade Celsius.

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța temei abordate. Industria vinicolă este tradițional considerată o ramură strategică pentru economia Republicii Moldova [1]. Această afirmație este susținută atât prin contribuția directă a acestei ramuri la formarea principalilor indicatori de performanță economică, cât și prin influența sa asupra altor sectoare ale economiei, care prin intermediul lanțului valoric asigură funcționarea sectorului, dar și de tradițiile, istoria, implicațiile culturale și cele sociale.

Într-o economie de piață caracterizată printr-o concurență agresivă pentru supraviețuire, întreprinderile viti-vinicole se confruntă în permanență cu o serie de fenomene negative a crizei economice mondiale (creșteri de prețuri la materia primă, creșteri de tarife la diferite categorii de servicii, etc.), care afectează prețul produselor. O întreprindere poate supraviețui numai dacă reușește să fidelizeze clienții existenți și să atragă în permanență clienți noi [2]. Pentru a satisface necesitățile consumatorilor și cererea cumpărătorilor, producția trebuie să atingă și să mențină un nivel de calitate superior și constant [3]. Astfel, consumatorii solicită din ce în ce mai frecvent produse de calitate cu „tradiții”, fiind preocupați, deasemenea, de menținerea diversității producției vinicole. Această situație generează o cerere de produse vinicole cu anumite calități, legate de originea lor [4].

Numeroase studii au demonstrat, că un produs cu indicație geografică sau de origine protejată se bucură de o cerere mai mare pe piață, are un preț rezonabil și manifestă efecte pozitive asupra dezvoltării economice durabile a teritoriilor, asupra dezvoltării socio-culturale regionale precum și asupra mediului [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Evident, pentru fabricarea acestor produse există o serie de exigențe specifice, atât din punct de vedere al calității, originii, cât și legate de protecția proprietății intelectuale.

În Republica Moldova problema IGP a fost abordată de către personalități din domeniul proprietății intelectuale: Moisei A., Mogol N., Badâr Iu., Munteanu S. [12, 13, 14, 15]. Deși contextul legislativ este adoptat și armonizat cu sistemul UE, au fost identificate și unele probleme cu privire la aspectele de reglementare. Aceste aspecte ar trebui abordate pentru a reduce costurile inutile și obstacolele, care descurajează producătorii. Unii producători au renunțat la utilizarea IGP pentru vinurile lor, în timp ce alții au sugerat că este necesară o garanție mai puternică, cum ar fi un sistem DOP [16].

Astfel, în țara noastră există numeroase provocări în dezvoltarea sistemului IGP, iar referitor la produsele DOC, Republica Moldova se află la o etapă incipientă. În afară de argumentarea economică, există și latura tehnologică, ambele încă nu au fost analizate amănunțit din cauza, că această problemă este relativ nouă [17]. Există cercetări, care vizează argumentarea influenței factorilor naturali (climă, relief, sol, și soi de struguri) din 3 regiuni IGP asupra calității indicilor fizico-chimici și organoleptici ai vinurilor liniștite albe, roșii și roze [18, 19, 20, 21]. Cu toate acestea, nu au fost efectuate până în prezent cercetări, care reflectă influența considerabilă a diferitor factori agrobiologici, agrotehnici, tehnologici ai unui areal viti-vinicol asupra indicilor de calitate a vinurilor spumante de calitate cu DOP.

La nivel mondial au fost realizate progrese fundamentale în studierea, argumentarea oportunităților și perspectivelor reale de producere a vinurilor DOP de către savanți notorii - Laurence Bérard, Philippe Marchenay, Casabianca F., Gugucichina T., Egorov E., Aleinicova G., Jacquet O. [22, 23, 24, 25, 26, 27]. Un element cheie îl constituie elaborarea tehnologiei specifice produsului (caietul de sarcini), precum și a criteriilor de autentificarea a vinului, care trebuie să includă mai multe aspecte, ca de exemplu originea geografică, anul de producție, soiul, producătorul și calitatea [28]. Este necesar de menționat, că până în prezent în Republica Moldova au fost efectuate puține cercetări în domeniul studierii autenticității vinurilor și în special a vinurilor spumante de calitate [29]. Indicatorii pentru autentificarea vinurilor ar trebui să se bazeze pe anumiți parametri, care nu suferă modificări pe parcursul procesului tehnologic și care sunt greu de falsificat [30, 31].

În acest context, o direcție nouă și absolut actuală în domeniul producerii vinurilor spumante constă în argumentarea și promovarea fabricării vinurilor spumante de calitate DOP. Rezultatele obținute vor elucida nivelul de calitate spre care trebuie să se orienteze în regiunea respectivă – vinuri spumante de calitate, care se disting printr-un profil caracteristic arealului, cu tipicitate de soi bine exprimată. Acestea vor contribui la sporirea nivelului de calitate a vinurilor spumante, a lărgirii sortimentului producției vinicole, creșterii volumului acestor vinuri pe piață Republicii Moldova și peste hotare. Astfel, tematica abordată în lucrare este interdisciplinară și se încadrează atât în preocupările internaționale, cât și în direcțiile strategice ale dezvoltării sectorului vitivinicol din Republica Moldova.

Scopul tezei de doctorat *”Argumentarea producerii și protecția spumantelor clasice cu denumire de origine „CRICOVA”* constă în identificarea profilului microelemental a vinurilor

spumante de calitate cu Denumire de Origine Protejată „CRICOVA”; elucidarea influenței condițiilor agro-pedo-climaterice și a tehnologiei de fabricație în vederea elaborării caietului de sarcini pentru producerea vinurilor spumante de calitate DOP „CRICOVA”.

Obiectivele specifice includ următoarele aspecte:

- Stabilirea și argumentarea criteriilor de autenticitate a vinurilor spumante de calitate DOP ”CRICOVA PINOT NOIR ” în scopul protecției lor contra falsificărilor;
- Validarea internă și externă a unei metode de analiză (ICP-AES) și stabilirea microelementelor care ar putea servi drept „*amprentă*” reprezentativă pentru gruparea vinurilor în funcție de producător și plantații, pentru protecția contrafacerilor;
- Stabilirea corelației dintre compoziția solului din podgorii și a vinurilor ;
- Analiza conținutului poluanților industriali posibili în solurile din podgorii în vederea excluderii riscurilor ecologice pentru fabricarea vinurilor DOP ;
- Analiza complexului aromatic, a conținutului de acizi organici, a indicilor fizico-chimici și organoleptici ai vinurilor materie primă pentru spumante Pinot Noir în contextul asigurării calității constante a produsului;
- Studiul ecosistemului viticol, evaluarea impactului schimbărilor climatice asupra producției și specificității soiului Pinot Noir cultivat în arealul podgoriilor Cricova;
- Analiza caracteristicile de compoziție a vinurilor materie primă și a spumantelor de calitate DOP „CRICOVA PINOT NOIR” pe parcursul a 7 ani în dependență de anul de roadă, tirajul și durata de maturare.
- Elaborarea tehnologiei de fabricație și a condițiilor de admisibilitate pentru producerea spumantelor cu DOP ”CRICOVA PINOT NOIR”;
- Elaborarea metodologiei de control a procesului tehnologic, a materiei prime și produsului finit la fabricarea spumantelor cu DOP ”CRICOIVA PINOT NOIR” cu identificarea punctele critice de control pentru fiecare etapă a procesului de producere.

Ipoteza de cercetare rezultă din analiza situației din domeniu și constă în necesitatea identificării și argumentării condițiilor agro-climaterice, regimurilor tehnologice pentru producerea vinurilor spumante de calitate “CRICOVA PINOT NOIR” cu denumire de origine protejată, cu proprietăți autentice stabile și elaborarea criteriilor pentru protecția lor contra falsificărilor și contrafacerilor. Producerea și autentificarea vinurilor spumante de calitate “CRICOVA PINOT NOIR” cu denumire de origine protejată poate fi realizată doar prin prisma legăturii dintre

compoziția solurilor și complexul microelemental din vinuri, a caracteristicilor senzoriale și a bio-componentelor esențiale a vinurilor, corelate cu tehnologiile aplicate.

Sinteza metodologiei de cercetare. Soluționarea problemei de cercetare a fost posibilă prin argumentarea științifică a arealului și criteriilor de producere, stabilirea legăturii dintre compoziția solurilor și a complexului microelemental din vinuri, elaborarea tehnologiei de producere a vinurilor spumante de calitate DOP „CRICOVA PINOT NOIR”. Pentru realizarea obiectivelor propuse au fost aplicate următoarele metode de cercetare :

- Analiza indicilor agrotehnici a viței de vie din doua areale cercetate (soiul Pinot Noir);
- Caracteristica condițiilor climaterice și a impactului asupra perioadei de cules a strugurilor (perioada 2015-2019);
- Analiza dinamicii acumulării zaharurilor și indicilor fizico-chimici ai strugurilor, mustului și vinului în dependență de condițiile climatice ale anului de roadă (perioada 2015-2019);
- Influența tratărilor tehnologice a vinurilor materie primă asupra compoziției fizico-chimice a asamblajelor pentru vinurile spumante de calitate „CRICOVA”;
- Analiza fracției volatile a vinurilor materie primă pentru spumante, fabricate din soiul Pinot Noir, în funcție de regimul tehnologic aplicat;
- Analiza conținutului de acizi organici în vinul materie primă pentru spumante, soiul Pinot Noir ;
- Analiza profilului microelemental al vinurilor și solului din zona de proveniență a strugurilor, analiza coeficienților de transfer a microelementelor ;
- Analiza factorială în scopul discriminării vinurilor de aceeași categorie, din aceeași zonă vitivinicolă, în dependență de producător.

La efectuarea cercetărilor au fost aplicate metode moderne de analiză pentru stabilirea profilului microelemental al vinurilor și solurilor din podgorii – spectroscopia de emisie atomică cu plasmă inductivă (ICP-AES) și metoda de analiză prin activare cu neutroni (NAA). Pentru determinarea conținutului de acizi organici în vinuri a fost utilizată cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC). Profilul compușilor cu potențial aromatic din vinuri a fost stabilit prin aplicarea metodei gaz cromatografie cuplată cu spectroscopia de masă (GC-MS). Analiza indicilor fizico-chimici a vinurilor materie primă și a vinurilor spumante a fost realizată în baza metodelor oficiale, recomandate de O.I.V.V. și cele elaborate, recomandate și aprobate în Republica Moldova.

Noutatea și originalitatea științifică

Pentru prima dată a fost efectuată analiza microelementelor din vinurile materie primă pentru spumante, provenite din plantațiile viti-vinicole din regiunea ”Codru” și conținutul acestor elemente în solurile plantațiilor. A fost cercetată corelația și coeficientul de transfer a microelementelor din soluri în vin. Au fost stabilite criteriile de autenticitate – profilul microelemental al vinurilor DO „CRICOVA”, care ar permite protecția spumantelor DOP „CRICOVA” contra falsificărilor. A fost analizată influența tratamentelor tehnologice a vinurilor materie primă asupra compoziției fizico-chimice a asamblajelor pentru vinuri spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR”.

Sumarul compartimentelor tezei. Teza constă din introducere, 4 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie ce include 243 titluri, 4 anexe, 135 pagini de conținut de bază, 46 de tabele, 31 figuri. Rezultatele au fost expuse în 14 publicații.

Introducerea cuprinde argumentarea actualității temei, scopul și obiectivele cercetării, ipoteza de cercetare, sinteza metodologiei și sumarul capitolelor tezei.

Capitolul 1 intitulat *„Abordari teoretice privind retrospectiva sistemului indicațiilor geografice și denumirelor de origine a vinurilor spumante de calitate”* prezintă o analiză vastă a publicațiilor științifice actuale, care oglindesc următoarele ipoteze: analiza experienței naționale și regionale privind valorificarea produselor vinicole IGP și DOP; configurații geografice ale delimitării arealurilor pentru producerea vinului spumant de calitate DOP “CRICOVA”; metodologia utilizată la nivel internațional pentru evaluarea autenticității vinurilor IGP și DOP; impactul factorilor agrotehnici și pedoclimatici asupra paramentilor fizico-chimici ai vinurilor materie primă pentru fabricarea spumantelor de calitate. Capitolul se finalizează cu concluzii și formularea obiectivelor de cercetare.

Capitolul 2 *„Materiale și metode de cercetare”* descrie obiectele de cercetare, metodele și tehnicile utilizate pe parcursul investigațiilor științifice. Metodologia utilizată reprezintă totalitatea metodelor standardizate și moderne de încercări, care sunt asociate împreună cu scopul realizării cercetărilor, inclusiv și prelucrarea statistică în scopul sistematizării a datelor experimentale (statistica 6.0 și ANOVA).

Capitolul 3 *”Investigarea profilului elemental al vinurilor spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” în vederea diferențierii în funcție de originea geografică”* reflectă rezultatele cercetărilor privind profilul microelemental al solurilor din podgorii, a vinurilor, precum și impactul anumitor tratamente tehnologice aplicate asupra compoziției, calității și profilului senzorial al

vinurilor materii prime pentru spumante. Capitolul se finalizează cu concluzii și recomandări tehnologice.

Capitolul 4 „*Elaborarea schemei tehnologice de fabricare a vinurilor spumante de calitate cu denumire de origine protejată “CRICOVA PINOT NOIR” argumentează* totalitatea factorilor pedologici, climaterici, viti-vinicoli care asigură tipicitatea și posibilitatea producerii spumantelor de calitate DOP “CRICOVA PINOT NOIR”, precum și tehnologia de obținerea a vinurilor spumante DOP ”CRICOVA”.

Lucrare științifică se finalizează cu concluzii generale și recomandări tehnologice. Astfel, teza reflectă o cercetare multilaterală, care a fost inițiată de la solurile din podgorii, struguri și se încheie cu vinurile spumante de calitate DOP, cu analiza multiplelor aspecte agrotehnice și tehnologice, scopul final fiind promovarea vinurilor spumante cu DOP ”CRICOVA” fabricate la C.V. „CRICOVA” S.A.

Aprobarea rezultatelor. Rezultatele științifice obținute pe parcursul cercetărilor au fost discutate la Conferințele Internaționale: ”*Modern Technologies in the Food Industry, MTFP*” (ediția 2012 și 2018, Chișinău, UTM); ”*Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering*”, Bacău, Romania, ediția 2014; Conferința Științifico-Practică cu participare internațională „*Vinul în mileniul III- probleme actuale în vinificație*”, Chișinău, 2011; Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Universitatea Tehnică a Moldovei, 2016.

Publicațiile la tema tezei. Conținutul de baza a tezei de doctor este expus în 14 lucrări, inclusiv 2 articole în reviste cu factor de impact; 2 articole în reviste indexate în baze de date internaționale ; 3 lucrări fără coautori și un brevet de invenție în Republicii Moldova.

Cuvinte cheie: Indicații Geografice Protejate (IGP), Denumire de Origine Protejată (DOP), vin spumant de calitate, condiții climaterice, soluri, microelemente, factor de transfer, analiză discriminatorie, ICP-AES, NAA, GC-MS, HPLC, Pinot Noir, podgorii Cricova.

1. ABORDĂRI TEORETICE PRIVIND RETROSPECTIVA SISTEMULUI INDICAȚIILOR GEOGRAFICE ȘI DENUMIRILOR DE ORIGINE A VINURILOR

1.1. Analiza experienței naționale și internaționale privind valorificarea IGP și DOP

Industria vinicolă Republicii Moldova este o valoroasă sursă de venituri pentru majoritatea din locuitorii țării, în special populația rurală, ceea ce este foarte remarcabil într-o economie predominant agrară, la fel întreprinderile viti-vinicole naționale participă la formarea veniturilor publice, prin intermediul impozitelor și diferitor contribuții la bugetul de stat [33]. Pentru anul 2018 sectorul respectiv a asigurat cca 14 % din valoarea creată în Industria Alimentară și 6 % din exportul total de mărfuri, conform raportului Organizației Naționale a Viei și Vinului (ONVV). În Registrul Viti-Vinicol sunt înscrise 187 de întreprinderi, inclusiv 68 sunt proprietari de plantații. În modul acesta, vinăriile au în proprietate 36 % din suprafața totală cultivată cu viță-de-vie tehnică, în medie, 220 ha de podgorii pentru fiecare [32]. În 2018, investițiile făcute în domeniu au constituit 350 milioane de lei, dintre care 184 milioane de lei au fost alocate pentru plantarea viței de vie, 82 milioane de lei pentru modernizarea vinăriilor și 30 milioane lei pentru dezvoltarea piețelor [33].

Una dintre problemele majore cu care se confruntă producătorii este contrafacerea produselor [34]. Vinurile sunt printre cele mai frecvent contrafăcute produse, în special vinurile de calitate protejate, provenite dintr-o anumită vinărie. Consumatorii, care au anumite așteptări față de calitatea produsului, ar putea fi dezamăgiți, astfel, inducerea în eroare a consumatorului ar produce nu doar pagube materiale producătorilor, dar și consumatorilor [35]. Experiența țărilor producătoare de vinuri, atât din lumea „veche” a viticulturii și vinificației (Europa, Asia America de Nord), cât și din lumea „nouă” (America Latină, Australia, Noua Zeelandă, Africa de Sud), care au plasat pe piața de desfacere vinuri cu indicații geografice de origine controlată au impus și Republicii Moldova imperativul alinierii la practica vinificației mondiale de revenire la valorile istorice, pe care le are din plin. Un imbold stimulator de a începe căutarea individualității domeniului viti-vinicol al Republicii Moldova a fost și embargoul introdus de Federația Rusă în anul 2006, care a impus producătorii de vinuri să pornească în căutarea noilor piețe de desfacere.

IG formează în percepția publicului o asociere între produs și arealul din care acesta se obține. Indicațiile Geografice constituie pentru producători o oportunitate reală și cooperantă, la promovarea a produselor prin autenticitate, le permite să profite de privilegiile economice. Sistemului

de protecție a IG, DO și STG scoate în evidență produsele agro-alimentare, și artisanale, proprietățile cărora sunt legate de regiunea geografică și metodele de fabricare autohtone [20]. Protecția IG este valoroasă pentru ciclul fabricare-comerț-consum, dar influența produselor IG asupra dezvoltării regionale este remarcabilă. Și în a. 2020 diversificarea piețelor, rămîne că unul din obiective strategice pentru dezvoltarea Republicii Moldova [21]. Piața Uniunii Europene cu circa 500 mln de consumatori este capabilă să asigure o sporire diversificării exporturilor moldovenești [35]. Uniunea Europeană susține o politica agroalimentară bazată pe calitate, ci nu pe cantitate, având ca instrument marca IG sau DO. Actualmente, UE exportează aproximativ 87% din vinurile și 64% din băuturile alcoolice tari cu denumirea IG [20].

Conform unui studiu publicat în 2020 de Comisia Europeană, produsele agroalimentare și băuturile protejate de UE ca IG reprezintă o valoare a vânzărilor de 74,76 miliarde EUR. Studiul a evidențiat că valoarea vânzărilor unui produs cu denumire protejată este, în medie, de două ori mai mare decât în cazul produselor similare fără niciun fel de certificare. Începând cu anul 2010 valoarea vânzărilor produselor IG, DO, STG a crecut cu 42%. Dintre cele 3207 l denumiri de produse, care au fost înregistrate în 2017 (atât IG, cât și STG), 49% erau vinuri, 43% produse agroalimentare și 8% băuturi spirtoase [36]. Potrivit studiului, persistă un avantaj economic distinct pentru producători și Stat în ceea ce privește comercializarea, datorită calității remarcabile și reputației produselor protejate și faptului că, consumatorii sunt în căutare a produselor autentice, și sunt gata să plătească. Implementarea politicilor de calitate cu utilizarea denumirilor IG și DO pentru Republica Moldova înseamnă: calitate constantă și garantată produselor; clienții fideli; locuri noi de muncă; păstrarea tradițiilor ; protecția mediului prin exploatarea corectă a solurilor; atragerea turiștilor și investițiilor în domeniul agroturismului; promovarea imaginii țării peste hotare.

În Republica Moldova, potențial de fabricare a unor produse de calitate autohtone competitive cu denumirea IG și DO nu este valorificat și măsurile de promovare a tradițiilor agrare, nu sunt aplicate rațional, și cauzele acestui lucru sunt diverse. În a. 2015 ONVV a lansat implementarea cadrului legislativ referitor la producerea produselor vinicole cu IGP și DOP. Spre deosebire, prima lege franceză privind denumirile de origine (Appellation d'Origine Contrôlée) viticole datează de la 1 august 1905 [37].

Produsele vinicole cu IGP și DO din diferite regiuni geografice se remarcă prin mai mulți factori: sol, altitudine, clima, soi de vița de vie, tradiții, tehnologii particularitățile de producerea și etc. Două categorii de calitate IGP și DOP se deferă prin [38]:

- DOP, exprimă legătura foarte stînsă între caracteristicile exclusive a produsului și zona geografică din care provine ;
- IGP, calitatea specifică se manifestă în mare parte printr-o reputație caracteristică anumitei regiuni pe o suprafață mai vastă.

Clasificarea din punct de vedere materiilor prime [39]:

- DOP admite proveniența a strugurilor doar 100% dintr-un areal geografic delimitat;
- IGP reglementează cel puțin 85% din struguri care provin din regiunea geografică delimitată, iar restul 15% din R. Moldova.

1.2. Configurații geografice în contextul delimitării arealurilor pentru producerea vinului spumant de calitate DOP “CRICOVA”

Cercetările arheologice denotă unele fapte istorice, care confirmă documentar că cultura arheologică eneolitică Cucuteni-Tripolie (mileniile VI-III î. Hh.) acoperea teritoriul R. Moldova, estul României și vestul Ucrainei. Centrul culturii a fost spațiul dintre Prut și Nistru, inclusiv zona Codrilor. Ea se remarcă printr-o ceramica foarte frumoasă, cu decor original, unic în Europa. Populația locuia în localități mari, unele de tip preurban, casele fiind aranjate în cercuri concentrice, unele fiind cu două niveluri, în plus s-au descoperit urme ce atestă cultivarea viței de vie.

La mijlocul sec. XVII, Vasile Vodă Lupu a făcut din orașul Orheiul Nou reședința sa de vară. Astfel, Orheiul a devenit, de facto, capitală a Moldovei medievale. A fost ridicată biserica domnească Sf. Dimitrie, s-a construit, la confluența râurilor Răut și Cula, un imens lac de acumulare, numit „Heleşteul cel mare al Orheiului”, dotat cu poduri și un sistem complicat de mori hidraulice. În mijlocul aceluiași lac era o insulă artificială, plantată cu soiuri rare de viță de vie și pomi fructiferi, loc preferat de odihnă a domnului. Insula se afla în apropierea satului actual Mitoc.

Mănăstirile Căpriana și Vărzărești au fost printre cele mai vechi lăcașuri monastice ale Moldovei medievale, ele datând din sec. XV, fiind întemeiate înainte de mănăstirile Putna, Slatina, Cetățuia, Golia etc. În sec. XVIII, în zona centrală de codri, a spațiului dintre Prut și Nistru au apărut un număr impresionant de mănăstiri și schituri noi precum : Hârjauca, Hârbovăț, Frumoasa, Curchi, Dobrușa, Saharna, Ciurova etc. Astfel, regiunea de codri a devenit centrul monastic al Basarabiei, unde vinificația ocupa un loc aparte [40].

O particularitate specifică pentru regiunea Codru constituie prezența faimoaselor galerii subterane (Mileștii Mici, Cricova, Brănești etc.) în care sunt tănuite cele mai mari și impresionante

colecții de vinuri de calitate. Acestea se întind pe suprafețe de sute de kilometri și creează condiții ideale pentru păstrarea vinurilor și înnobilarea lor.

De asemenea, în acest areal au luat naștere mai multe sanatorii cu tratamente bazate pe uvoterapie (Camenca, Călărași, Vorniceni, etc.), cu folosirea strugurilor în scopuri curative, care prin calitățile sale terapeutice pot trata mai multe boli.

Forța de muncă calificată din regiune a găsit un echilibru între tradiție și implementare rațională a noilor tehnologii de cultivare a strugurilor și de producere a vinurilor.

Pe lângă acestea, în acest areal a luat naștere cea mai veche școală de vinificație din Moldova, fondată în 1842, care a educat personalități importante din vinificația moldovenească.

Personalități marcante ale vinificației din regiunea viti-vinicolă Codru se regăsesc în următoarele centre viticole [41]:

- Romanești, a fost întemeiată o întreprindere viti-vinicolă proprie de către familia imperială rusească Romanov. Această producție a fost apreciată de admiratorii delicați din Europa;

- Mileștii Mici, aici, în gospodăria sa, unul dintre cei mai vestiți oenologi - P.C. Cazimir a adus din Franța și a plantat soiuri noi de perspectivă, iar carierele de piatră părăsite le-a utilizat în calitate de depozit pentru producția finită;

- Bulboaca, aici omul politic basarabean și vinificator, guvernator al Basarabiei Constantin Mimi, întreagă viața a dezvoltat viticultura și oenologie în regiunea respectivă. Acesta aduce și recoltează soiul Aligote, ceea ce a fost o inovație în istoria Republicii Moldova;

- Camenca, General rus Piotr Wittgenstein a influențat stabilirea domiciliului în aceasta regiune a 26 de familii de nemți, care au avut cunoștințe în domeniul viticulturii. Datorită lui au fost implementate cele mai progresive tehnologii de cultivare a viței de vie. P. Wittgenstein elaborează și realizează proiect pentru formarea unor terase pentru cultivarea viței de vie poziționate spre râul Nistru, unde a fabricat vinuri din soiuri nobile. P. Wittgenstein pentru prima dată a zidit sanatoriu cu terapiile bazate pe utilizarea produselor viti-vinicole [42].

- Cricova, locul unde în a. 1957 a fost inițiată producerea "Șampaniei sovietice" renumită în toată URSS începând din a. 1937, de către academicianul, oenologul Petru Ungureanu, care a implementat tehnologia "flux continuu" cu durata de producere vinului spumant de până la o lună [43].

Arealul Codru este regiunea viti-vinicolă delimitată pentru producerea vinului cu IGP, amplasată în centrul Republicii Moldova (figura 1.2), care s-a distins de-a lungul timpului cu

particularități de mediu specifice ce conduc la obținerea vinurilor cu tipicitate pregnantă și particulară acestei regiuni, caracteristicile sînt descrise în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Principalele caracteristici ale regiunii vitivinicole “Codru”, 2019*

Suprafața totală a regiunii, ha	1 547 515
Suprafața totală ocupată de vița de vie, ha	60 000
Suprafața viței de vie revendicată la producerea vinurilor cu IG, ha	2 548,6
Numărul viticultorilor / vinificatorilor implicați în producerea vinului cu IG	48 membri
Anul primei recolte și de producere a vinurilor cu IG	2015
Raportul de soiuri Albe- Roșii, %	63-37

*conform [41]

Arealul de producere Codru este cel mai mare areal viti-vinicol geografic protejat (figura 1.1a), care își lărgeste orizontul viticol pe o suprafață de circa 60 mii hectare (cca 4% din suprafața totală a regiunii).

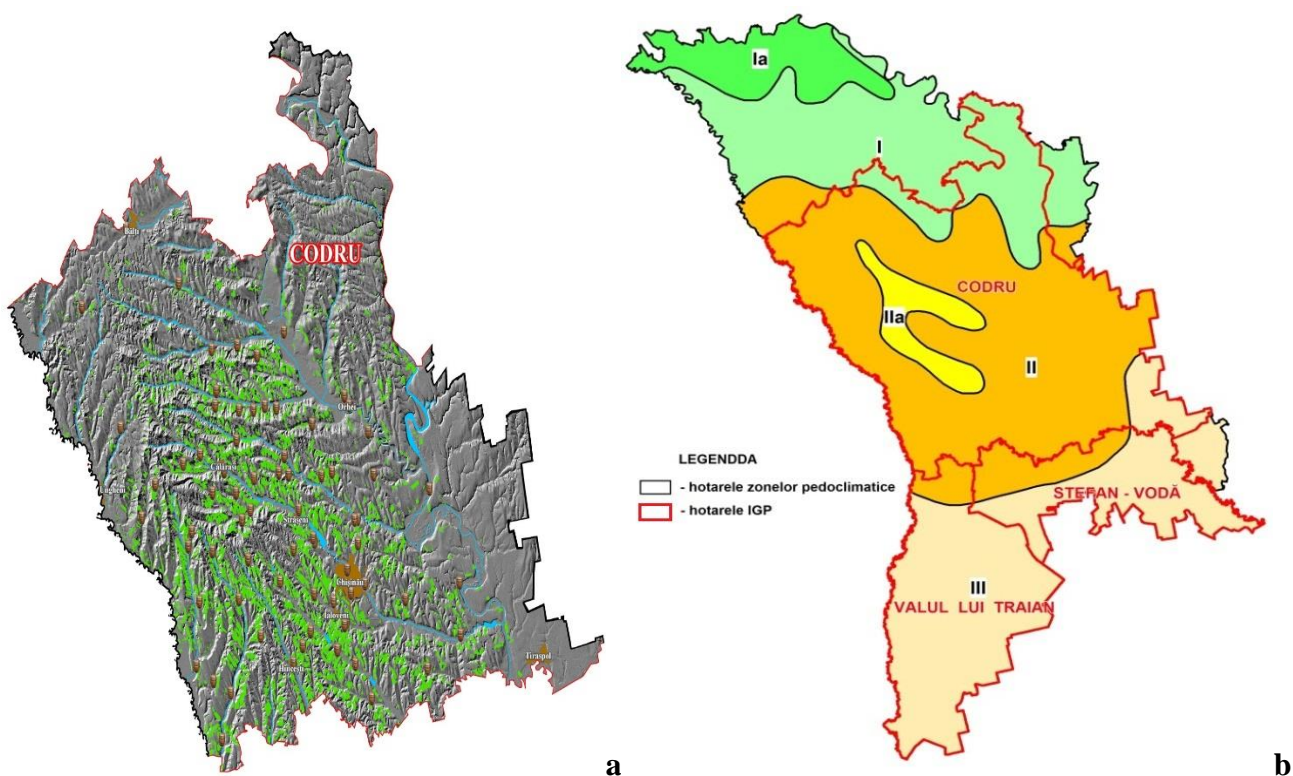


Figura 1.1. Distribuția podgoriilor viticole și unitățile vinicole din cadrul arealului “Codru”(a) și distribuția zonelor agroclimaterice ale Republicii Moldova (b) [41]

Din punct de vedere al administrării centrelor viti-vinicole, această regiune cuprinde următoarele raioane: Rașcov, Bălți, Fălești, Telenești, Orhei, Călărași, Romanești, Nisporeni, Chișinău, Dubăsari, Ialoveni, Hâncești, Răzeni, Bulboaca, Tiraspol [41].

Relieful arealului Codru este caracterizat prin dealuri fragmentate predominant de văi și hârtoape [41]. Fragmentarea accentuată a reliefului a condus la formarea versanților cu grad de înclinație variat. Cca 79 % din suprafața totală a regiunii se încadrează în limitele de înclinație a pantei de la 1° până la 10°, unde predomină clasa foarte slab înclinată a versanților de 1-3 cu cca 39,2 % și cea slab înclinată de 3- 5 cu cca 27,8 % (figura 1.2.). Pe teritoriul regiunii curg două râuri mari transfrontaliere Prut și Nistru și râurile naționale Răut, Ichel, Bâc, Botna, Ciornaia și afluenții lor.

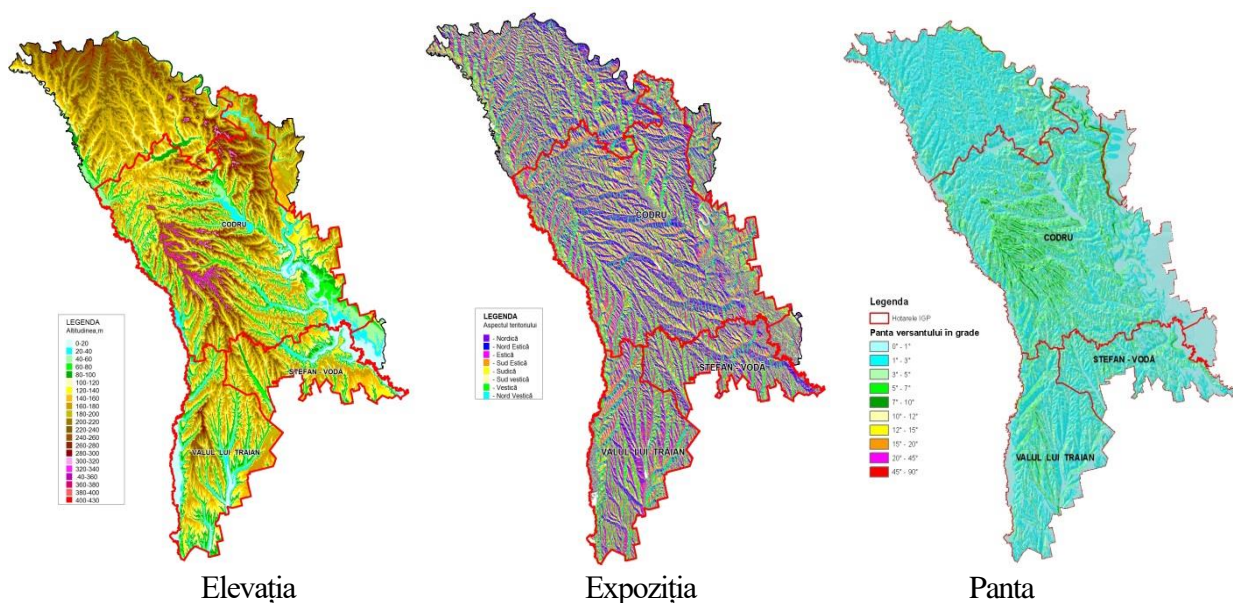


Figura 1.2.

Figura 1.2. Caracterizarea geomorfometrică Republicii Moldova [41]

Teritoriul încadrat în arealul “CODRU” este reprezentat în egală măsură de toate clasele de expoziție. După suprafața ocupată predomină versanții sud-vestici (cca 16 %) și estici (cca 16 %), urmați de cei nord-estici (cca 14 %), vestici (cca 14 %), sudici (cca 12 %) și sud-estici (cca 10 %).

Podgoriile din regiunea viti-vinicolă „Codru” ating cotele cele mai înalte altitudinal din țară (până la 400 m), iar versanții au o orientare preponderent sud vestică și estică (figura 1.2). Vegetația spontană ocupă aproximativ 25 % din teritoriu geografic delimitat (păduri de stejar și fag, stejar și carpen, frasin, arțar și tei), care contribuie la un microclimat particular în această regiune. Teritoriul regiunii se încadrează în zona naturală Central-Europeană și Est-Europeană a Silvostepiei.

Pe Podișul și Colinele Centrale a Codrilor, la altitudini mai mari de 300 m, predomină pădurile de fag, stejar, carpen, frasin, tei-argintiu ș.a. La altitudini mai mici s-a dezvoltat vegetația de silvostepă a zonei Est-Europene cu păduri sporadice de stejar, cireș, mesteacăn etc.

Climă. Teritoriul regiunii se încadrează prioritar în zona agroclimaterică II, parțial în I și III (figura 1.1b). Principalii indici agroclimaterici din regiunea Codru sunt reprezentați în tabelul 1.2 de mai jos.

Tabelul 1.2. Caracteristica principalilor indici ai zonelor agroclimaterice în Republica Moldova [42]

Indici agroclimaterici	Zonele și subzonele				
	I	Ia	II	IIa	III
Suprafața, ha	769912	224822	1359714	124398	901282
Altitudinea, m	100-300	200-300	50-200	200-400	10-200
Zile solare	290-300	280-290	310-320	290-300	310-320
cu soare	2050-2100	2000-2050	2100-2200	2100-2150	2200-2300
T° medie anuală, °C	8,0-8,5	7,0-8,0	9,0-9,5	8,5-9,0	9,5-10,0
Σ T° > 10°, °C	2750-3000	2750-2800	3000-3200	2900-3000	3200-3450
Σ precipitațiilor anuale, mm	550-600	550-630	500-550	550-600	450-550
K h	0,65-0,8	0,7-0,8	0,6-0,65	0,7-0,8	0,5-0,6
Nr. de secete în 10 ani	1-2	1	2-3	1-2	3-4
Perioada de vegetație, zile	167-176	166-167	177-182	178-182	179-187
Perioada înghețurilor, zile	163-179	163-179	174-189	175-188	175-196

Clima este temperat-continentală, iarna relativ caldă și scurtă, iar vara caldă și lungă, cu o cantitate de precipitații redusă. Temperatura medie anuală este de 9,0-9,5°C, iar suma temperaturilor active se încadrează în limitele 3000-3200°C [41].

Solul. Structura solului este primordială în calitatea produselor viti-vinicole [20]. În componența învelișului de sol din regiunea delimitată Codru prevalează cernoziomurile cu cca 62% din teritoriu.

Solurile brune și cenușii ocupă cca 14%, majoritatea aflându-se sub vegetație forestieră. Dintre solurile cernoziomice predomină cele carbonatice cu cca 21%, cele obișnuite – cca 19%, levigat – cca 11% și tipice – cca 8% (figura 1.3).

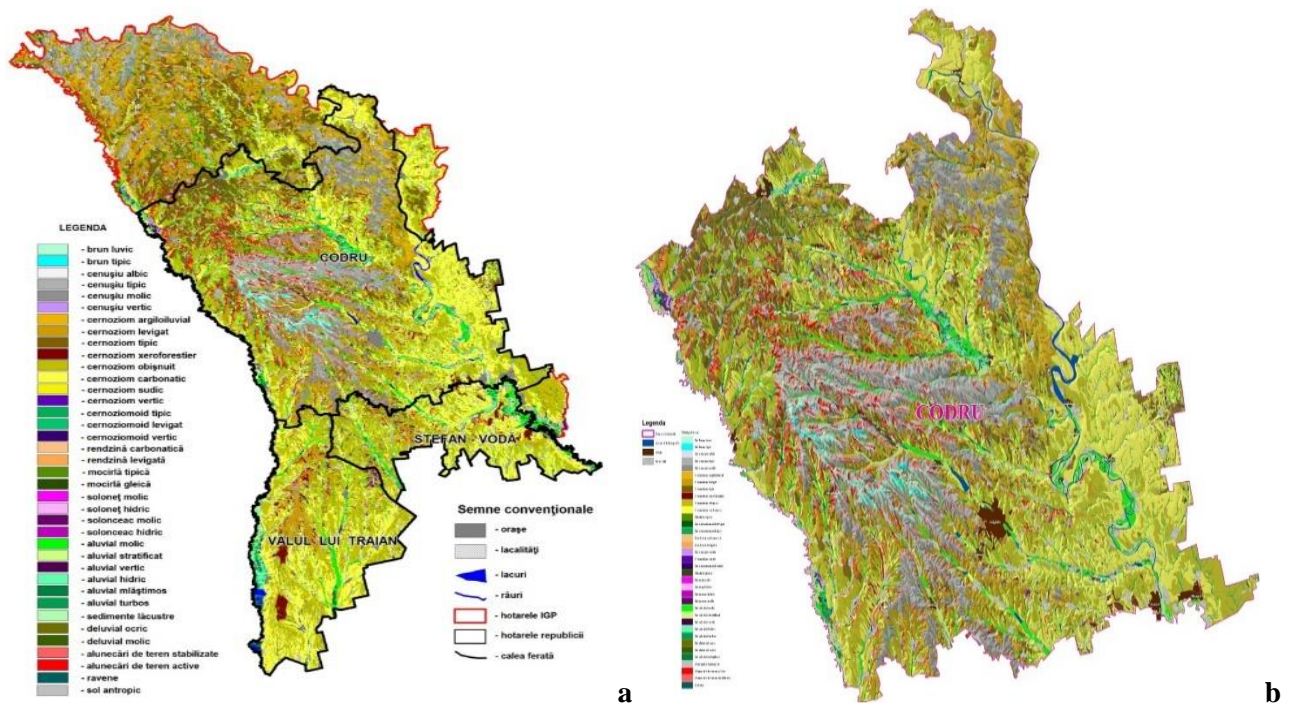


Figura 1.3. Harta subtipurilor de sol al Republicii Moldova (a) și arealului “Codru” (b) [43]

Structura geologică a regiunii este stratificată și s-a format în perioada cuaternară și terțiară. Straturile geologice sunt reprezentate prin sedimentele din epoca miocenă, etajul sarmațian cu 90% din teritoriu (figura 1.4). Acestea sunt reprezentate preponderent de argile, mergel, calcare, nisipuri și gresii. Prin compoziția texturală a solurilor predomină cele luto-argiloase cu cca 53,8% din suprafața totală. Pe locul secund se află solurile lutoase cu cca 23,3%, urmate de cele argilo-lutoase cu cca 11,7%. Compoziția solului, clima favorabilă a zonei viti-vinicole „Codru” au stimulat fabricarea vinurilor și vinurilor spumante excepționale.

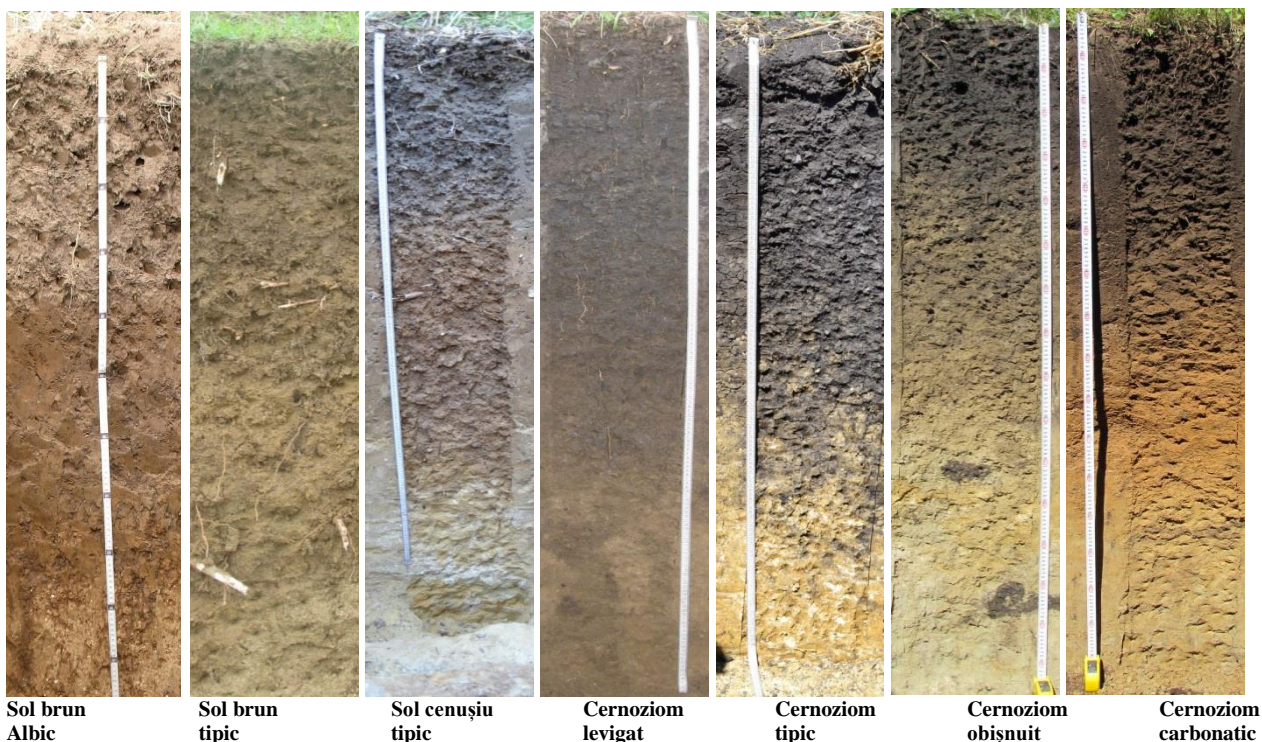


Figura 1.4. Profiluri de sol caracteristice arealului “Codru” [43]

Strugurii cu bobul alb se cultivă pe versanții regiunii, constituind circa 63% din suprafața totală luată în evidență pentru obținerea produselor viti-vinicole cu IGP, iar strugurii cu bobul negru constituie teritorial 37%. Dintre soiurile predominante se relevă: Cabernet Sauvignon, Chardonnay, Merlot, Riesling de Rhein și Sauvignon Blanc.

1.3. Metode de autentificare a vinurilor IGP și DOP

1.3.1. Autentificarea vinului prin ”amprentare izotopică”

Metodele izotopice prezintă instrumente importante în stabilirea provenienței geografice a produselor alimentare [44, 45, 46, 47]. Tehnica rezonanței magnetice nucleare de tip SNIF-NMR este metoda oficială recomandată de OIVV pentru determinarea raportului intramolecular 2H/1H în etanolul din vin. Utilizarea tehnicii 1H-RMN în analiza vinului oferă posibilitatea de a obține un spectru compozițional complet, “Wine screener” [48].

Analizele rapoartelor izotopilor (ex. $\delta^{18}\text{O}$; $(\text{D}/\text{H})_1$ și $\delta^{13}\text{C}$) din apă și alcoolul etilic al vinului, precum și din alte produse de origine vegetală permite diferențierea produselor din diferite regiuni [49]. Raportul D/H în gruparea metil a etanolului poate fi determinat prin rezonanța

magnetică nucleară de tip SNIF-RMN fiind utilizat pentru a obține informații cu privire la originea botanică a zahărului fermentat. Valorile lui specifice pentru sfecla de zahăr, vin și trestia de zahăr sunt în limitele $91,5 \div 93,5$ ppm, $98 \div 104$ ppm și respectiv $109 \div 112$ ppm.

Raportul izotopilor de carbon $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ este un alt element esențial, care stă la baza stabilirii unor fraude ale vinului, în primul rând, a falsificării prin șaptalizare – adăugare de zahăr de altă origine decât cea vitivinicolă [50]. Diferite plante se caracterizează prin capacitatea lor de a asimila bioxidul de carbon din aer, fiind clasificate în două grupe – C3, din care fac parte strugurii și sfecla de zahăr și grupul C4, care include trestia de zahăr și porumbul [51]. Astfel, în funcție de metabolismul plantelor, raportul $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ permite de a detecta adulterarea vinului prin comparare cu cel al produsului natural [52]. Astfel, devine posibilă identificarea produselor după zona de proveniență a strugurilor. De asemenea, pot fi depistate și anumite procedee de falsificare și contrafacere, inclusiv adăugarea de zaharuri de altă proveniență la fermentarea mustului (Tabel 1.3).

Tabelul 1.3. Limitele normale ale $(\text{D}/\text{H})_I$ și $\delta^{13}\text{C}$ ale etanolului originar din sfeclă și trestie de zahăr*

Produsul analizat	$(\text{D}/\text{H})_I$, ppm	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)
Vin (Europa centrală)	$99 \div 103$	$-26 \div -29$
Vin (Europa sudică)	$102 \div 105$	$-25 \div -27$
Zahăr din sfeclă de zahăr	$92 \div 93$	$-27 \div -28$
Vin șaptalizat (Europa centrală)	$97 \div 101$	$-27 \div -28$
Vin șaptalizat (Europa sudică)	$100 \div 103^*$	$-26 \div -28$
Zahăr din trestie, porumb	$109 \div 110$	$-11 \div -13$
Vin șaptalizat cu zahăr 50% din sfeclă și 50% din trestie	$101,5^*$	$< -25^*$

*valoare dependentă de șaptalizarea cu zahăr din sfeclă [45,47].

Precipitațiile din anul de recoltă influențează semnificativ rapoartele izotopice (Tabel 1.4) [52]. Acest efect se reflectă, în special, asupra raportului $\delta^{18}\text{O}$ din apa vinului. Valoarea $\delta^{18}\text{O}$ a apei din vin reflectă izotopului dat raportul față de un standard internațional (VSMOW), fiind, de asemenea, un indicator pentru originea geografică a vinului.

Studiul bibliografic efectuat denotă, că amprentarea izotopică (rapoartele D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) prezintă una dintre cele mai sensibile metode de analiză pentru detectarea adulterării vinurilor prin șaptalizare, diluare cu apă exogenă a mustului sau a vinului, etc. Pentru controlul provenienței geografice ar putea servi valorile $\delta^{18}\text{O}$ și (D/H), dar acestea sunt puternic influențate și de condițiile climatice ale anului de roadă din regiunea de proveniență.

Tabelul 1.4. Rapoartele izotopilor stabili ale etanolului și apei în vinuri autentice și precipitațiile medii anuale [52]

Anul	Precipitații		(D/H) _I etanol (ppm)	(D/H) _{II} etanol (ppm)	δ ¹³ C etanol (‰)	δ ¹⁸ O apa (‰)
	iulie/ august (L/m ²)	septembrie/ octombrie (L/m ²)				
1997	218 / 38	38 / 80	100,2	123,2	-29,4	-2,94
1998	136 / 83	154 / 134	99,5	120,5	-28,8	-5,56
1999	105 / 97	94 / 32	100,0	121,5	-29,5	-4,58
2000	188 / 181	124 / 80	101,1	124,5	-29,5	-3,60
2001	72 / 113	186 / 39	100,4	122,6	-29,6	-5,30

Pentru a putea aplica cu certitudine metoda amprentării izotopice este imperativă prezența unei baze de date, care să conțină informații relevante despre produsele obținute în regiunea dată pe parcursul unei perioade importante, minimum 1-2 decenii, acești indici fiind corelați cu precipitațiile și temperaturile medii anuale și în perioada de vegetație.

1.3.2. Autentificarea vinului prin ”amprentare chimică”

Vinul prezintă un produs natural, care reflectă atât proprietățile materiilor prime din care provine (struguri), cât și amprenta adjuvanților folosiți (levuri, enzime, lemn de stejar, etc) și a vinăriei din care provine. Pentru autentificare ar putea fi utilizați o multitudine de parametri, care depind de ”istoria” vinului. Un asemenea parametru îl prezintă microelementele din vin, acestea fiind dependente atât de compoziția solului, cât și de procedeele tehnologice aplicate. Totuși, există posibilitatea identificării provenienței unor vinuri naturale după compoziția macro și microelementală a vinurilor și solurilor din locul de origine al strugurilor [53, 54]. Evident, nu toate elementele indică proveniența vinului, fiind în mod special afectate în procesul de vinificație. Autentificare vinurilor prin amprentare chimică poate fi realizată doar pe baza studiului complex a microelementelor dintr-un număr mare de vinuri, provenite dintr-o anumită locație geografică. Este necesară și stabilirea influenței factorilor climaterici, hidrologici, ai soiului, etc.

Pentru interpretarea rezultatelor, sunt aplicate diferite metode chemometrice. Astfel, cercetătorii spanioli Jolliffe, I. T., și col. 2002, analizând vinurile din regiunea Valencia, au stabilit scorul PCA (*Principal component analysis*) [55] pentru fiecare indicație geografică descrisă (figura 1.5). În baza modelului creat poate fi stabilită cu certitudine zona de proveniență a vinurilor cu indicație geografică.

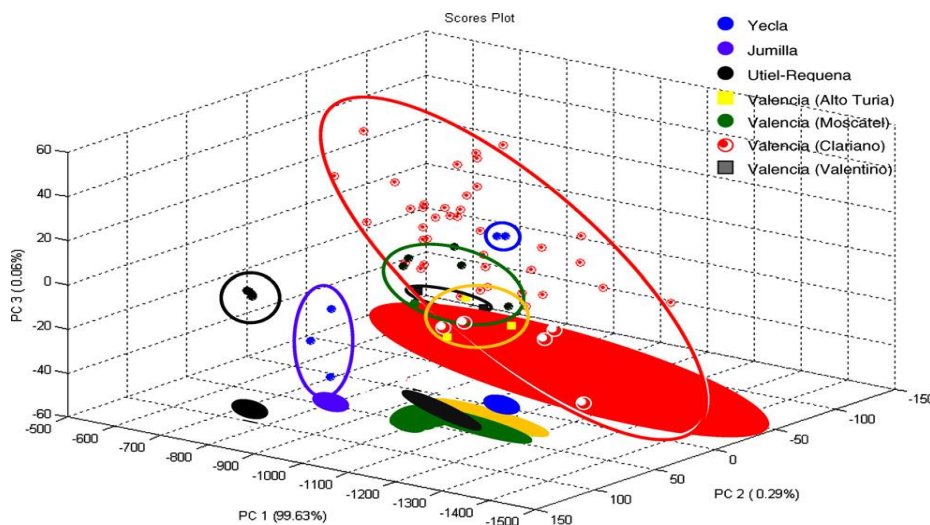


Figura 1.5. PCA (Principal component analysis) pentru vinurile roșii cu indicație geografică din Valencia (Spania) [56].

Determinarea provenienței vinurilor cu indicație geografică pe baza analizei multielementale constituie o preocupare constantă a cercetătorilor din domeniul controlului calității vinurilor. Astfel, cercetătorul Paul P. Coetzee et al., 2005 în Africa de Sud [57] a stabilit modelul matematic care permite stabilirea provenienței vinurilor din trei regiuni: Robertson notat schematic (f_{Ro}), Stellenbosch notat schematic (f_{St}) și Swartland notat schematic (f_{Sw}) astfel:

$$f_{Ro} = 0,001 \ln(\text{Se}) + 0,067 \ln(\text{Rb}) - 0,013 \ln(\text{Cs}) + 0,969 \ln(\text{TI}) \quad (1.1.)$$

$$f_{St} = - 0,777 \ln(\text{Al}) + 0,903 \ln(\text{Mn}) - 1,246 \ln(\text{Rb}) + 0,927 \ln(\text{Ba}) + 0,431 \ln(\text{W}) \quad (1.2.)$$

$$f_{Sw} = 0,882 \ln(\text{Al}) - 0,623 \ln(\text{Mn}) + 1,096 \ln(\text{Rb}) + 0,494 \ln(\text{Sr}) - 0,881 \ln(\text{Ba}) - 1,776 \ln(\text{TI}) \quad (1.3.)$$

Ulterior Kaufmann, A., 1997 calculează discriminanta, prin aplicarea testului ANOVA [58]. Spre exemplu, pentru vinurile declarate din zona Robertson, proveniența se demonstrează prin relațiile:

$$d_{Ro}^2 = (f_{Ro} + 3,555)^2 \quad (1.4.)$$

$$d_{not.Ro}^2 = (f_{Ro} - 1,226)^2 \quad (1.5.)$$

Marja de eroare depinde de modelul aplicat, de cantitatea și calitatea încercărilor și de omogeneitatea rezultatelor. Cercetările lui Almeida, C. M., 2003 și Paul P. Coetzee al., 2005 au stabilit relații directe dintre conținutul microelementelor în sol și vinurile din regiune [59, 60].

Studiile bibliografice denotă, că analiza multielementală, realizată prin spectroscopia atomică de emisie cuplată cu plasmă inductivă (ICP-AES) prezintă una dintre cele mai performante metode de control a provenienței geografice a vinurilor. Metoda poate fi, de asemenea, utilizată în scopul de

a depista aplicarea unor practici neadmise, utilizarea unor materiale auxiliare sau a unor procedee tehnologice specifice.

1.3.3. Autentificarea IGP și DOP prin analiza unor compuși organici din vinuri

Dezvoltarea de tehnici avansate de autentificare a vinurilor este o provocare, căreia i se oferă în prezent o atenție sporită. Factorii pedologici și climatici, care influențează procesul de creștere a viței de vie, au influență directă asupra compoziției și parametrilor senzoriali ai vinurilor [61]. Evaluarea senzorială realizată de specialiști (degustători) constituia anterior singura modalitate de a determina originea geografică a vinurilor. Metoda are un grad ridicat de incertitudine; prin urmare, analiza instrumentală este utilizată pentru a identifica compușii care sunt în cantități foarte mici [62].

Compoziția vinului este influențată de o serie de factori strâns corelați cu zona specifică de producție, soiul de struguri, tipul de sol, climă (terroir), procesul de maturare al strugurilor, drojdiile și tehnica de vinificație [56]. Toate procesele din câmp până la consumator pot fi urmărite prin asocierea identificatorilor adecvați cu înregistrarea tuturor informațiilor necesare.

Polifenolii contribuie la formarea caracteristicilor specifice, cum ar fi culoarea, aroma, astringența și gustul, fiind responsabili pentru diferențierea vinurilor. Natura și compoziția diferitor compuși polifenolici detectați în vinuri pot servi pentru determinarea vârstei vinului, pentru stabilirea soiului, sugerează informații despre procedeele tehnologice aplicate, deci, pentru detectarea produselor contrafăcute [63, 59, 64]. De asemenea, compuși fenolici, inclusiv antocianii, pot servi pentru clasificarea vinurilor în funcție de anul de recoltă [65, 66, 67, 68]. Evident, acest criteriu nu poate fi considerat drept unic, asociindu-se, de regulă, cu alte determinări, precum conținutul și raportul acizilor organici [69], aminoacizilor [70] și complexului aromatic volatil [71].

Totuși, componentele de origine organică, practic nu pot servi pentru diferențierea vinurilor după regiunile de proveniență, deoarece acești factori sunt extrem de sensibili la condițiile climaterice și metodele tehnologice aplicate. În acest context, analiza multielementală prezintă un avantaj esențial, deși, și în acest caz, sunt necesare observații multianuale asupra vinurilor provenite dintr-o anumită zonă geografică [56, 60]. Asocierea profilului elemental [57, 72], sau a unor izotopi stabili ai metalelor [73, 74, 75] cu profilul componentelor organice, care formează structura vinului oferă o imagine mai completă a vinului și permite detectarea atât a contrafacțiilor/falsificărilor, cât și diferențierea lor geografică. Același lucru poate fi atins prin aplicarea metodelor de analiză cu fracționare de izotopi ai bio-elementelor (^{18}O , ^{13}C , ^2H), care permit diferențierea geografică a

vinurilor, identificarea adaosurilor de zaharuri la fermentare (șaptalizare) sau după fermentare, adaosul de apă exogenă etc. [84- 87].

1.4. Argumentarea necesității producerii spumantelor cu IGP și DOP „CRICOVA” și a protecției acestora

1.4.1. Aspecte legislative-normative ale producerii vinurilor IGP și DOP

Pentru Republica Moldova produsele IG prezintă obiecte de proprietate intelectuală cu importanță incontestabilă, care întrebunțează la recunoașterea provenienței anume vinurilor de calitate, și care provoacă concurența, influențează dezvoltarea a competitivității, participă la promovarea comerțului și în final stimulează atragerea investițiilor [76]. Piața autohtonă din RM este relativ mică, prin urmare progresul economic a țării depinde mult de prezența și performanța sa pe piețele de export. Vinul și băuturile alcoolice fac parte din categoria produselor celor mai direcționați spre export [16].

Legislația în domeniul de referință s-a dezvoltat de la dispozițiile generale în anul 1993 la un cadru normativ sistematizat și pus în concordanță cu cel european, la care Republica Moldova este parte. Republica Moldova a semnat 6 acorduri internaționale (convențiile, aranjamentele, tratatele) referitor la IG începând din 1991 [37]. Unele măsuri pentru producerea vinurilor cu DO au fost implementate deja în 2005 prin HG nr. 551 [77]. În anul 2006 apare Legea Republicii Moldova Nr. 57-XVI din 10 martie a viei și vinului care stabilește bazele juridice, economice și sociale în domeniul pepinieritului viticol, viticulturii și vinificației, reglementează raporturile ce apar în activitatea de producere, prelucrare și comercializare a materialului de înmulțire și săditor viticol, a strugurilor marfă pentru masă și pentru vin, a vinurilor și a altor produse pe bază de must și vin [78]. În conformitate cu art. 4 alin. (5) din cadrul legii respective, au fost elaborate restricții privind delimitarea arealului viti-vinicol, aprobate prin HG nr.1366 din 1 decembrie 2006.

Legea nr.66-XVI referitor la protecția indicațiilor geografice a fost adoptată în anul 2008 [79], urma regulamentul referitor la procedura înregistrare a IG, a DO și a STG aprobat prin HG 610 în anul 2010 [80]. Delimitarea ariilor geografice viti-vinicole pentru producerea vinurilor cu IGP a fost aprobată prin OMAIA nr. 105 în anul 2011 și care în anul 2016 a fost abrogată prin Ordinul nr. 12 din 28 ianuarie [81]; dar în scopul protejării vinurilor cu denumire de origine a fost emis OMAIA nr. 50 în anul 2012 [82]. În anul 2015 a intrat în vigoare Reglementarea Tehnică cu privire la organizarea pieței viti-vinicole aprobată prin HG nr. 356 [83].

Cerințe esențiale privind obținerea produselor agroalimentare cu IG, DO, STG au fost publicate în regulamentul în care a fost stabilit modul de elaborare și omologare a caietelor de sarcini și procedurile de evaluare a conformității în a. 2015. Astfel, în temeiul cadrului normativ specificat mai sus, la momentul actual (2020) [84] în RM au fost înregistrate și beneficiază de protecție în domeniul vinificației 6 IG (înregistrate în a. 2012: CODRU, DIVIN, VALUL LUI TRAIAN, ȘTEFAN VODĂ; înregistrat în a. 2015: Rachiu de case de Nimoreni); 2 DOP (ROMĂNEȘTI (1997), CIUMAI (1998)).

În această ordine de idei, s-a relevat, că domeniul IGP și DOP deține o importanță strategică pentru dezvoltarea economică a țării, iar consolidarea și promovarea acestuia constituie o prioritate națională, în special în contextul semnării Acordului de Asociere RM-UE. În cadrul teritoriului viti-vinicol RM se remarcă 4 areale viti-vinicole delimitate:

- Sud - cu 7 centre viti-vinicole și 35 de plaiuri;
- Centru - cu 9 centre viti-vinicole și 40 de plaiuri;
- Nord - cu 4 centre viti-vinicole și 6 plaiuri;
- Sud-Est - cu 2 centre viti-vinicole și 3 plaiuri.

Arealul Centru este foarte dezvoltat. Aici se găsesc principale terenuri de viță de vie și cel mai mare număr al întreprinderilor vinicole. Tot aici se găsesc și vestitele galerii ale or. Cricova, s. Milești Mici, s. Brănești, care au cei mai potriviți factorii de mediu pentru maturarea producției (12...14 °C și 80% umiditate) și capacități remarcabile de depozitare a milioane de decaltri de vinuri și divinuri [85].

1.4.2. Condițiile locale de biotop și influența lor asupra indicilor de calitate ai strugurilor

Extinderea viilor, sporirea cantității și utilizarea profitabilă recoltei, îmbunătățirea calității strugurilor, prelungirea duratei de viața a plantației, etc., sunt influențate de condițiile de biotop în raport cu cerințele agrobiologice ale fiecărui soi în parte [86].

Este recunoscut faptul, că schimbările climatice reprezintă o provocare prioritară, cu care se confruntă umanitatea în secolul 21 și care nu mai ține de viitorul îndepărtat. Unele dintre consecințele schimbărilor climatice – frecvența sporită și intensitatea mai mare a calamităților naturale – este deja resimțită. Pentru Republica Moldova, aceasta a însemnat mai recent seceta dezastruoasă din anul 2007 și inundațiile devastatoare din 2008 [87]. Din cauza dependenței sale

copleșitoare de condițiile climatice, agricultura este cel mai vulnerabil sector al economiei moldovenești față de schimbările climatice. Cantitatea radiației solare absorbită de frunze este unul din factori care influențează transpirația viței de vie. La rândul său, cantitatea de radiația absorbită este influențată de caracteristicile terenului (expoziție, latitudine, etc), schema de plantare, alegerea formei butucului, fază fenologică [88]. În Republica Moldova bilanțul anual de radiație constituie circa 2100MDj/m² [89]. Valorile ridicate ale radiației globale accelerează declanșarea fenofazelor și provoacă precocitatea maturării strugurilor [90].

Vița de vie, fiind o plantă care necesită condiții de dezvoltare speciale, este foarte dependentă de radiația solară directă, cercetările respective fiind demonstrate încă în a. 1959 de către Negruți [91, 92]. Factorul favorabil pentru desfășurarea fotosintezei la vița de vie se consideră intensitatea luminii, în jur de 35000 de lucși (lx). Cu creșterea intensității luminii se intensifică și procesul de fotosinteză [93]. Din aceste considerente, pentru înființarea plantației viticole este recomandat de ales podgorii însorite, bine expuse. Totodată, cercetările în acest domeniu au arătat, că cele mai mari valori al randamentului fotosintezei se înregistrează la temperatura de circa 20...25°C, dar la temperaturele excesiv de înalte de circa 40°C procesul se reduce aproape la zero [94]. Ca urmare, temperaturile sporite pot influența negativ calitățile organoleptice ale vinurilor și vinurilor spumante (dezechilibru în aciditate), aspectul vinului (se blochează procesul de acumulare a antocianelor) și buchetul fin expresiv (legat de acumularea și modificările conținutului în precursori a aromelor) [93, 95].

Dacă ne referim la necesitățile plantei față de umiditate, este posibil de concluzionat, că vița se acomodează și la condițiile extreme de secetă sau de umiditate ridicată. Este demonstrat, că cultivarea viței de vie în condiții fără irigație poate fi realizată la o sumă anuală a precipitațiilor de circa 600 mm, dar o cantitate de 300 mm este necesară în perioada de vegetație [86, 90].

Cercetările legate de influența temperaturii și precipitațiilor asupra dezvoltării viței de vie în Republica Moldova sunt efectuate de către savanții Rapcea M, Chisili M, Nicolaescu Gh, Apruda P., Perstviiov N. și alții [96, 97]. Rezultatele obținute denotă, că anume indicele hidrotermic caracterizează în complex zona de cultivare, deoarece acesta imbină umiditatea și temperatura. Astfel, indicele hidrotermic cu valoarea circa 0,9...1,2 permite dezvoltarea viței de vie în mod normal, în cazul când valoarea crește pînă la 1,6 se observă supraasigurare cu umiditate și invers, atingînd valoarea de 0,8...0,6 avem deficit, dar mai jos de 0,5 situația va fi numită secetă și cultivarea va fi posibilă doar cu irigare. Este extrem de complicat controlul și dirijarea impactului

elementelor ecosistemei asupra gospodăriilor viticole și evitarea în întregime a influenței negative devine o misiune imposibilă. În modul acesta, pentru înființarea plantației viticole longevive cu productivitatea înaltă pe toata durata de exploatare este necesar de analizat minuțios rezistența genetică a soiurilor la condițiile neprielnice de mediu: rezistența la ger, toleranța la abaterile temperaturii din timpul iernii și verii, rezistența sa secetă și etc.

1.4.3. Rolul factorilor agrotehnici în cultivarea strugurilor destinați producerii spumantelor cu însușiri specifice

Dintre factorii agrotehnici putem evidenția lucrările de înființare a viței de vie, lucrările aplicate plantei, lucrările aplicate solului etc. Zona agro-pedoclimatică de Centru și subzona de stepă și silvostepă se întind între zonele colinare ale podișului Moldovei Centrale și terasele râurilor Nistru, Prut, Răut, Ichel, Bâc, Botna, Lăpușnița, cu altitudinea între 50...250 m, reprezentată în raioanele din partea de S/W: Glodeni, Fălești, Ungheni, Nisporeni, partea de Est a raioanelor Călărași, Strășeni, Telenești, Orhei, Dubăsari, Criuleni, Grigoriopol, Chișinău, Ialoveni, Anenii Noi; partea de N/E a raioanelor Căușeni, Hâncești, partea de N și N/E a Leovei și partea de N din Cimișlia.

În dependența de altitudine, solurile acestei zone sunt caracterizate ca:

- De până la 200 m - cernoziomuri obișnuite;
- Între 200-300 m - cernoziomuri tipice și levigate;
- Pante 250-300 m - soluri brune și cenușii.

În zona de centru sunt recomandate plantații viticole, livezi, legume, cereale, floarea soarelui, culturi leguminoase (soia, fasole, etc.). La organizarea teritoriului foarte important este alegerea direcției rândurilor, de care depind condițiile iluminării plantațiilor, posibilitatea mecanizării maxime a lucrărilor de îngrijire a solului și butucilor, majorarea productivității muncii în plantațiile viticole, efectuarea protecției solului împotriva eroziunii, parametrii geometrici ai terenului, care este supus studiului. Pe terenuri plane și pe pantele cu grad de înclinare până la 6°, rândurile se amplasează, de regulă, de la nord spre sud, astfel ameliorând condițiile de iluminare.

Tehnologia exploatării plantațiilor multianuale prevede administrarea îngrășămintelor minerale, a pesticidelor și erbicidelor conform normelor recomandate, pentru a nu admite impurificarea solului cu surplus de substanțe chimice. Aplicarea mijloacelor chimice este considerată o metodă de rezervă a cărei necesitate este argumentată doar în situația când metodele

agro-tehnice și biologice nu sunt în stare de a asigura efectul cuvenit asupra dăunătorilor. Normele de consum a preparatelor, periodicitatea tratamentelor pentru diferite zone pedoclimatice sunt necesare a fi stabilite, pornind de la cerințele regulamentelor în vigoare.

Pe teritoriul RM se comercializează și se utilizează numai produsele omologate de Consiliul Republican Interparlamentar pentru Aprobarea Produselor de Uz Fitosanitar și a Fertilizanților, care sunt incluse de către Centrul de Stat pentru Atestarea și Omologarea Produselor de Uz Fitosanitar și a Fertilizanților în registrul de stat permise pentru RM. În viticultură se recomandă utilizarea următoarelor erbicide : Dominator 360 SL, Glifosat 360SL, Glzphogan 480 SL, Cicara, Basta, Raundup 360 și al. Îngrășămintele organice și minerale se administrează pentru a asigura un mediu nutritiv optim și a mări rezistența plantelor la ger, secetă și alte condiții neprielnice, precum și pentru a majora recolta și calitatea ei. Îngrășămintele administrate în cantitatea necesară, asigură exploatarea eficientă și longevivă a plantațiilor de vița de vie.

În baza cercetărilor multianuale efectuate de către savanții Tudorache G., Veliksar S.,2017 în diferite condiții pedoclimatice ale Republicii Moldova, a fost stabilit, că utilizarea micro îngrășămintelor în viticultură favorizează activarea unui șir de procese metabolice, în special în condiții nefavorabile de creștere. Astfel de elemente cum ar fi Fe, Mn, B, Zn, Mo și altele, în cantități și la un raport optim cu alte elemente nutritive, sporesc rezistența plantelor la temperaturi negative sau joase. Aplicarea microelementelor în formă de complex, elaborat în conformitate cu componența solului și cerințele fiziologice ale plantelor, este cu mult mai favorabilă față de aplicarea elementelor necesare separat [98].

Vița de vie răscumpără foarte eficient îngrășămintele utilizate (de 4-6 ori față de cheltuielile de producere). Aceasta se explică prin faptul, că fertilitatea solului este limitată și că vița de vie, plantă multianuală, necesită cantități considerabile de substanțe nutritive la formarea recoltelor calitative. În condițiile Republicii Moldova conform datelor lui Bondarenco A., și a. savanți, la 1,0 tonă de struguri se extrage din sol anual 5-8 kg de azot, 1,5-2,5 kg fosfor, 5-7 kg potasiu, 50-70 g fier, apriximativ 10-15 g clor, 15 g mangan, 8 g bor, 40 g cupru, 6 g zinc.

Aplicarea metodelor chimice în combaterea bolilor și dăunătorilor în condițiile actuale joacă un rol decisiv în obținerea producției viti-vinicole de calitate. Folosirea rațională a pesticidelor și aplicarea lor în termeni optimali, pe lângă obținerea eficienței înalte de combatere a dăunătorilor permite o recoltare a producției la un cost mai redus și în caracteristici avantajoase, rentabile în condițiile de piață. Preparatelor contra bolilor și dăunătorilor trebuie să fie incluse în „Lista

preparatelor chimice și biologice de combatere a dăunătorilor, bolilor și buruienilor, regulatorilor de creștere a plantelor și feromonilor, permise pentru utilizare în agricultura RM’.

Este necesar de a acorda o atenție deosebită pentru următoarele acțiuni, care au influență asupra rezistenței viței de vie la abaterile chiar și foarte mici ale factorilor climatici :

- selectarea corectă a terenurilor pentru înființarea plantațiilor;
- stabilirea direcției rândurilor, astfel încât peretele foliar să intercepteze mai multă lumină;
- argumentarea plantării soiurilor tehnice cu o rezistență la geruri;
- introducerea în sol a fertilizanților sistemici, cu un conținut ridicat de fosfor și potasiu;
- reglarea încărcăturii de rod prin tăieri ;
- executarea tuturor lucrărilor în câmp la timp;
- aplicarea tratamentelor fitosanitare în conformitate cu recomandările producătorilor.

Trăsăturile genetice ale soiului de viță de vie de a rezista sau nu la unele condiții nefavorabile de biotop pot fi complementate și îmbunătățite efectiv prin implementarea măsurilor agrotehnice și agrofitehnice diverse. Printre acestea se numără fertilizarea solului, amplasarea corectă a plantației, stabilirea schemei de plantare, alegerea formei de conducere a butucilor, executarea tăierilor cu asigurarea încărcăturii de ochi potrivite, lucrările în verde, irigarea etc.

Cercetările efectuate în Republica Moldova au demonstrat, că din totalitatea mijloacelor agrotehnice, care se aplică pe parcursul cultivării viței de vie o influență importantă față de parametrii de calitate a vinurilor spumante îl manifestă încărcătura de ochi pe butuc și soiul de portaltoi folosit [99]. Dar recomandările pentru particularitățile agrotehnice variază în funcție de soi și arealul de cultură [100]. Identificarea influenței procedeele tehnice de cultivare asupra indicilor fizico-chimici și organoleptici ai vinurilor spumante fabricate în arealul determinat va permite de a elabora caietul de sarcini sau recomandări tehnologice în scopul producerii vinurilor spumante DOP, cu parametrii bine determinați, de o calitate înaltă constantă sau prognozată.

1.5. Particularități tehnologice de producere a vinurilor din soiul Pinot Noir pentru vinurile spumante de calitate DOP

O direcție actuală și absolut nouă în domeniul producerii vinurilor spumante de calitate DOP în Republica Moldova este analiza oportunităților de producerea a vinurilor spumante de calitate din plaiul or. Cricova, în scopul extinderii sortimentului producției vinicole, creșterii volumului acestora pe plan Național.

1.5.1. Influența arealului de proveniență asupra caracteristicilor fizico-chimice a vinurilor materii prime pentru spumante

Obținerea trăsăturilor specifice ale vinurilor spumante autohtone se datorează influenței nu numai a factorilor ecosistemei, dar și a metodelor și regimurilor tehnologice tradiționale de fabricare a acestora. În scopul obținerii unor vinuri spumante de calitate o deosebită atenție se acordă potențialului oenologic al strugurilor, care este reprezentat predominant prin conținutul zaharurilor și acizilor titrabili în boabe și care are un impact deosebit asupra compoziției bobitelor în momentul de maturare al acestora [101].

Cercetările sistematice au notat, că stadiul de maturare a strugurilor influențează și determină potențialul aromatic al vinului. Însă identificarea exactă a datei când strugurii sunt maturați este de o mare însemnătate, dar actualmente nu sunt formulate principiile unice a cercetătorilor despre influența acestui factor asupra compoziției vinurilor spumante de calitate. Unele cercetări demonstrează, că calitățile organoleptice a vinurilor obținute din struguri tardivi, dintr-o parte se îmbunătățesc dar există riscul contaminării cu microorganisme. Alți autori arată, că recoltarea timpurie cauzează producerea vinurilor cu nuanțe de naftalină. Cercetările legate de identificarea gradului de maturare a strugurilor în raport cu complexul volatil în vinurile din soiul Pinot Noir au demonstrat, că vinul, produs din recolta târzie, era cu aroma mai expresivă, decât din recolta timpurie [62].

În condițiile unei clime calde se recomandă recoltarea mai devreme a strugurilor. Studiile realizate referitor la soiul Chardonnay au arătat, că există posibilitatea fabricării unor vinuri cu concentrația alcoolului etilic controlat și nu exagerat, cu un echilibru armonios în conținutul acizilor organici, fără influență negativă asupra complexului aromatic prin recoltarea timpurie a strugurilor.

Maturarea strugurilor este caracterizată ca:

- deplină - acumularea zaharurilor se stopează;
- tehnică - se înregistrează concentrația maximală a acidului citric, iar conținutul acizilor malic, tartric și altora se micșorează;
- fiziologică - scăderea concentrației acidului citric.

Sistematizarea recomandărilor savanților diferiți din domeniu referitor la caracteristica strugurilor la recoltare este oglindită în tabelul 1.5. La aprecierea gradului de maturare al strugurilor este necesar de luat în calcul concentrația compușilor terpenici, care în procesul de maturare crește

uniform și devine un indice semnificativ al calității vinurilor spumante. În dependență de soi, sunt înregistrate valori maxime concomitent la concentrații diverse ale zaharurilor.

Tabelul 1.5. Caracteristica calitativă a strugurilor la recoltare pentru procesare cu scop de producerea vinurilor spumante*

Concentația în masa a	Conform SM 84	Rodopulo A. [102]	Taran N. [103]	Antoce A. [61]	Cotea V. [107]	Macarov A. [105]
Zaharurilor, g/dm ³	Min 160	170-180	170-190	170-200	160-180	160-200
Acizilor titrabili, g/dm ³	8-11	8-10	6-10	8-11	7-9	8-11

**Alcătuită de autor*

Totodată, vinurile spumante se obțin din vinuri materie primă cu conținutul în masă a acizilor titrabili de 6...8 g/dm³, unde acid tartric 2...4 g/dm³ și acid malic 1...2 g/dm³. Raportul între conținutul acidului tartric și malic este recomandat să fie în limitele 2-2,5 [102].

Compoziția vinurilor obținute în RM variază în funcție de condițiile mediului de cultivare a strugurilor. Astfel, sunt vestite regiunile unde strugurii au o concentrație în masă de zahăr sporită comparativ cu alte regiuni, unde se ajunge mai repede la un anumit grad de maturare, cu fructozitate superioară, cu o intensitate mai mare a culorii, aciditate titrabilă diferită, pH etc. Orice zonă de cultivare a viței are un anumit potențial de a crea sau a deveni un “terroir”, dar numai atunci când toate elementele, precum solul, clima, așezarea geografică - coexistă simultan [62].

Cercetările în R. Moldova efectuate în cadrul Institutului Viei și Vinului RM au demonstrat, că compoziția fizico-chimică a vinurilor pentru spumante este influențată de arealul de proveniența al materiei prime. Cercetările de aceeași natură a vinurilor din soiul Chardonnay, Aligote, Traminer, Rcașiteli, produse din arealul vinicol Sud se manifestă prin tăria alcoolică sporită și concentrația redusă a acizilor titrabili, luate în raport cu vinurile obținute în regiunea Centru [103]. Datele indică, că în vinurile pentru spumante fabricate în zona Centru a RM și definite ca proaspete și tipice, valorile pH sunt mai mici, decât din regiunea de Sud în mediu cu circa 0,1. În baza analizei cadrului științific în acest domeniul, se poate constata, că arealul de cultivare a viței de vie devine un factor semnificativ, cu influența majoră asupra calității produsului finit.

1.5.2. Argumentarea alegerii soiului Pinot Noir pentru producerea vinurilor materie primă pentru spumante DOP

Evidențierea, selectarea celor mai productive soiuri de viță de vie devine scopul multiplelor cercetări în ultimul timp în Franța, Italia, Spania și România. Drept rezultat, în aceste țări vinurile spumante se obțin în areale strict delimitate, conform reglementărilor tehnice aprobate, din anumite soiuri, ceea ce asigură calitate superioară producției finite. Istoric în Franța, zona Champagne, pentru obținerea vinurilor spumante sunt acceptate doar câteva soiuri de struguri: Pinot Noir, Chardonnay, Pinot Meunier.

Analizând îndicii de calitate ai vinurilor spumante în RM constatăm, că cele mai superioare sunt vinurile materie primă Pinot Noir și Chardonnay din struguri cultivați în zona Codru, care au un randament mai inferior decât soiul Pinot Meunier [104]. În baza cercetărilor efectuate, savanți au ajuns la consimțământul de a folosi obligatoriu aceste vinurimaterie primă în cupaje în cantitate de circa 20 % din volum pentru obținerea vinurilor spumante de calitate superioară.

În RM, cerințele pentru soiurile de viță de vie și regimurile de procesare a strugurilor sunt expuse în documente normativ-tehnologice (SM 84-2015, HG356-2015). Condițiile pentru soiurile viței de vie procesate la fabricarea vinurilor spumante sunt dure. Calitatea vinurilor materie primă pentru spumante depinde de numeroși factori tehnologici, care cuprind două faze : prelucrarea strugurilor și tratarea vinurilor materie primă.

Privitor la ampelografie, soiul Pinot Noir – acesta este un soi nobil de viță de vie (*Vitis Vinifera*), un strugure de culoare roșie, care se caracterizează prin exigență înaltă față de condițiile pedoclimatice, iar selectarea eronată a terenului pentru cultivare conduce la scăderea calității vinurilor spumante.

Este recomandat de recoltat strugurii înainte de maturarea lor fiziologică, din motiv că soiul Pinot Noir acumulează activ zaharuri (de până la 200...240 g/dm³), dar valorile acidității titrabile se obțin joase (circa 7 g/dm³). Astfel, recoltarea optimală va fi la o concentrație în masă a zaharurilor în medie de 175 g/dm³ și aciditatea titrabilă de 8...10 g/dm³.

Unele soiuri franceze, precum Pinot Gris și Pinot Blanc indică un randament sporit, dar aceste soiuri după calitatea vinurilor materie primă cedează soiurilor Pinot Noir și Chardonnay. Din motiv că au maturarea fiziologică timpurie, monitorizarea termenilor de cules e foarte importantă, și supramaturarea acestor struguri nu se admite pentru a păstra prospețimea vinurilor.

1.5.3. Rolul regimurilor tehnologice în producerea vinurilor materie primă pentru spumante din soiul Pinot Noir

Unele din cele mai semnificative etape în procesul de obținere a vinurilor spumante revin prelucrării strugurilor și fabricării vinurilor materie primă, care e necesar să fie în corespundere cu cerințele legislației în vigoare. În procesul de prelucrare o atenție deosebită se acordă operației tehnologice de înlăturare a influenței negative a O₂ din aer și enzimelor oxidative, care se conțin în struguri. În mod concomitent, se depune efort pentru a spori migrarea în must a componentelor extractive, care oferă produsului proprietăți de spumare și perlare.

Potrivit datelor din cercetările oenologilor Macarov A.S., Prida I.A., Taran N.G, Soldatenco E.V. vinurile materie primă calitative se obțin prin presarea strugurilor întregi la prese pneumatice cu coșuri verticale și orizontale [103, 105, 106]. În corespundere cu rezultatele demonstrate de către Drboglav E., producerea vinurilor materie primă pentru spumante de calitate înaltă este posibilă doar prin presarea mustuielii fără ciorchini, deoarece în prezența acestora conținutul substanțelor fenolice se majorează și activitatea enzimatică a peroxidazei se intensifică.

Tehnologia tradițională de producere a vinurilor spumante prevede limitarea randamentului mustului la presare, nu mai mult de 50% de la masa totală inițială a strugurilor. Este cunoscut din surse bibliografice, că creșterea randamentului mustului până la 62 % conduce la mărire treptată a ponderii suspensiilor, conținutului în masă a azotului, substanțelor fenolice, extractului, substanțelor coloidale totale și a indicelui pH. Totodată a fost observată scăderea conținutului de acizi titrabili, tartric și malic, care se produce concomitent cu diminuarea proprietăților de spumare a vinurilor pentru spumante [103, 107, 105, 108].

Stimularea desfășurării prodedeelor mecanice a utilajului tehnologic asupra componentelor strugurelui provoacă sporirea concentrației substanțelor coloidale. În rezultatul tratării mustului cu enzime pectolitice cantitatea de coloizi se micșorează cu circa 10 % și este în descreștere la fiecare următor proces tehnologic, cu cca 10 - 25 %.

Tratările tehnologice au influența majoră asupra conținutului substanțelor macromoleculare din vin, ceea ce la fel influențează substanțial și indicii de spumare. În urma cercerărilor legate de soiul Rkațiteli s-a demonstrat, că cei mai valoroși indici de spumare sunt obținuți din vinurile materie primă fabricate prin presarea strugurilor întregi. A fost demonstrat, de asemenea, că proprietățile de spumare se diminuează semnificativ pe tot parcursul procesului tehnologic.

Savanții din RM au stabilit, că calitatea vinurilor spumante este influențată într-o mare măsură și de tipul utilajului tehnologic aplicat la prelucrarea strugurilor. Liniile noi de prelucrare a strugurilor, modernizate cu tipuri noi de zdrobitoare și prese orizontale pneumatice, contribuie la fabricarea vinurilor materie primă pentru spumante de o calitate superioară, și după indicii fizico-chimici, și potrivit indicilor de spumare.

Un alt studiu a demonstrat impactul dozelor de SO₂ asupra extractului sec nereducător, astfel în vinurile pentru spumante Chardonnay, obținute prin adăugarea în must a dozelor de SO₂ – 70...80 mg/dm³ se determină o concentrație sporită a extractului sec nereducător, comparativ cu vinurile, obținute din mustul mai puțin sulfitat [103]. Însă este necesar de remarcat, că regimurile de sulfitare a mustului au influența slabă asupra indicilor de spumare a vinurilor pentru spumante.

Un element esențial în producerea spumantelor este temperatura fermentării și sușele de levuri aplicate la fermentarea alcoolică. Studiile efectuate în Crimeea au demonstrat influența echivocă a temperaturii de fermentare asupra indicilor de calitate ai vinurilor. Așa dar, vinurile materie primă, obținute la temperaturi scăzute, de circa 12°C acumulează mai puține aldehide, acetali, etilacetat, acid acetic. S-au observat, de asemenea, concentrații scăzute al glicerinei și al 2-3-butilenglicolului, în comparație cu vinurile fermentate la temperatura de 25 °C [108]. Este necesar de menționat, că din altă parte fermentarea mustului la temperaturi scăzute provoacă reducerea parametrilor de spumare și al coeficientului de rezistență la eliminarea CO₂, în raport cu fermentarea la temperatura de 25°C. Totodată, temperaturile mai înalte de fermentare influențează creșterea în vinurile pentru spumante a conținutului extractului sec nereducător în medie cu 1,1 g/dm³, pentru Chardonnay și cu 1,8 g/dm³ pentru Sauvignon, ceea ce este favorabil pentru sporirea calității vinurilor. Modificările temperaturii de la 14 °C până la 20 °C nu provoacă abateri globale ale conținutului de acizi volatili (devierea constituie 0,40-0,42 g/dm³ pentru Chardonnay și 0,43 – 0,48 g/dm³, Sauvignon) și potențialului oxidoreducător al vinurilor obținute. De asemenea, nici nota organoleptică nu suferă schimbări esențiale [106].

Însă, este necesar de menționat, că în vinurile, obținute la temperaturi de fermentare mai înalte de 25°C au manifestat proprietăți gustative mai tipice în raport cu mostrele, obținute la temperaturi reduse de fermentare, care, la rândul lor, se deosebesc printr-o aromă mai expresivă.

Drept urmare, operațiile și regimurile tehnologice de producere a vinurilor exercită o influență deosebită asupra indicilor specifici și de calitate ai vinurilor spumante.

Concluzii la capitolul 1

1. Produsele cu indicație geografică (IG) și de origine (DO) sunt comercializate la un preț ce depășește de 2 ori costul produselor similare fără IG sau DO. Astfel, șansa domeniului viti-vinicol din Republica Moldova de a ocupa un loc decent pe piața mondială a vinurilor implică în mod imperativ necesitatea de a produce vinuri IG și DO, acestea fiind o oportunitate de promovare a produselor și a imaginii RM în lume.

2. Istoria și geografia regiunii viti-vinicole "Codru" care s-a distins de-a lungul timpului cu particularități de mediu specifice permit obținerea vinurilor cu tipicitate pregnantă și particulară acestei regiuni. Structura solului și condițiile de mediu distincte au creat condiții favorabile pentru fabricarea vinurilor spumante excepționale și poate fi pusă în valoare pentru producerea vinurilor spumante de calitate IG și DO.

3. Autentificarea produselor vinicole prezintă un proces analitic complex prin care se verifică conformitatea produsului cu descrierea de pe etichetă, aceasta fiind o modalitate obiectivă de protecție a produselor cu IG și DO. Pentru autentificarea vinurilor provenite dintr-o zonă delimitată geografic este necesar de a stabili profilul senzorial, multielemental, compușii organici care îi asigură tipicitatea, ș.a.

4. Procesul de fabricație a vinurilor spumante depinde de o multitudine de factori geoclimaterici, pedologici, agrotehnici, de ordin tehnologic. Un rol esențial îl are tipul utilajelor și tratamentele aplicate la fiecare din stadiile procesului tehnologic de fabricare a vinurilor spumante.

5. Reieșind din sinteza bibliografică, au fost conturate scopul și obiectivele de cercetare, care includ stabilirea profilului microelemental al vinurilor din ariile delimitate pentru producerea strugurilor destinați fabricării vinurilor cu IGP și DOP "CRICOVA", impactul diferitor tratamente tehnologice precum și influența factorilor geoclimaterici, pedologici, agrotehnici asupra calității produselor finite.

2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

2.1. Reactivi chimici

Pentru analize prin metodele ICP-AES, NAA, HPLC și GC/MS s-au utilizat materiale de referință standard Fluka Trace CERT-ISO/IEC 17027, reagenții chimici de calitate ISO34 (Sigma-Aldrich GmbH) și acid azotic marca Trace SELECT Ultra. Toți reactivii au fost de calitate analitică și destinație HPLC.

2.2. Obiecte de cercetare

Pentru analiza multielementală, realizată cu scopul identificării impactului podgoriei și a producătorului asupra conținutului de microelemente în vinuri, au fost supuse analizei 24 de probe de vinuri roșii și albe din două întreprinderi producătoare de vinuri din Moldova, regiunea Codru: 13 probe de la Romanești (soiurile Cabernet-Sauvignon, Regent, Pinot Noir, Nero, Syzar, Merlot, Malbec, Sauvignon, Riesling, Pinot Gris, Muscat, UniBlanc) și 11 probe de la or. Cricova (soiurile Pinot, Chardonnay, Cabernet-Sauvignon, Pinot Frank). Pentru realizarea studiilor au fost aplicate metodele de încercări recomandate de O.I.V.V. și cele elaborate, recomandate și/sau aprobate în Republica Moldova [109].

2.3. Caracteristica solurilor

Pentru a determina factorul de transfer a microelementelor din sol către vin [110, 111], au fost colectate 18 probe de sol din podgorii în conformitate cu tipul viței de vie, de la adâncimi care variază între 10 și 20 cm, pentru a evita poluarea suprafeței solului care provine din mediul înconjurător. Probele au fost uscate la 40°C și omogenizate în mortar agat. Ca și în multe țări europene producătoare de vin, în Republica Moldova a fost stabilită o denumire de origine controlată pentru a garanta proveniența și calitatea vinurilor sale și, de asemenea, pentru a preveni fraudele. Principalele zone viticole din Moldova sunt Bălți (zona nordică), Codru (zona centrală), Purcari (zona sud-estică) și Cahul (zona sudică) (Figura 2), unde solul de obicei este de tip cernoziom stepă eurasiatică [112].

Un număr mare de factori naturali și antropici, cum ar fi caracteristicile solului, tipul de struguri, aria de producție, condițiile de mediu, îngrășăminte, pesticide anorganice, practici de

vinificație, aplicarea aditivilor, transport și depozitare ar putea influența semnificativ concentrația elementelor majore, precum și a oligoelementelor în vin [56, 65, 113, 114, 115, 116].

Vinurile conțin, de obicei, elemente majore precum Na, Mg, K și Ca, a căror concentrație este mai mare de 10 mg/dm³; oligoelemente precum Al, Mn, Fe, Zn sau Pb, a căror concentrație depășește 10 μg/dm³; și ultra-oligoelemente precum Cr, Ni, As sau Cd, a căror concentrație este mai mică decât câteva micrograme per litru [65]. Deși lista elementelor în mod obișnuit găsite în vinuri este mult mai mare, a fost limitat studiul la acele elemente care sunt fie componente majore ale solului, fie sunt mai mult sau mai puțin legate de activitatea umană. Din acest motiv, s-a investigat intens determinarea conținutului elementelor în vinuri cu scopul de a analiza concentrația anumitor metale. Mai mult, conținutul aceluiași elemente a fost utilizat cu succes pentru a testa proveniența vinului sau regiunea de origine [59, 65, 114, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122]. Dar, în ciuda acestui volum impresionant de muncă depusă la nivel mondial, precum și a calității remarcabile a vinurilor moldovenești, până în prezent compoziția chimică a vinurilor produse în Republica Moldova nu a fost complet investigată.

Abordările analitice utilizate pentru determinarea conținutului elementelor în vinuri includ o varietate de tehnici precum cea mai frecvent utilizată - spectroscopie de absorbție atomică (AAS) [120], ICP-MS [65, 121], ICP-AES [123], sau spectrometria XRF [124, 125], cu analiza multivariabilă ulterioară. În zilele noastre, metoda AAS este adesea înlocuită de tehnicile ICP-MS și ICP-AES, datorită posibilității analizei multielementale, a selectivității și a sensibilității superioare precum și a limitelor mai mici de detecție pentru majoritatea elementelor [113, 119]. Principalele dezavantaje ale tehnicilor menționate mai sus sunt creșterea cantității soluției, alături de creșterea numărului de elemente determinate, utilizarea acizilor sau a altor solvenți și interferențele componentelor organice.

Analiza instrumentală prin activare cu neutroni (INAA) în varianta sa diferită, cum ar fi analiza prin activare cu neutroni epitermici (ENAA), care permite determinarea unei game largi de elemente cu o precizie ridicată, folosind probe mici și fără nici o tratare chimică prealabilă a probei [126], a fost utilizată în acest studiu doar pentru validarea metodei ICP-AES și pentru determinarea factorului de transfer sol-vin, datorită costurilor ridicate, cerințelor stricte de siguranță și rarității instalațiilor de iradiere [127]. În ciuda acestor limitări, INAA rămâne una dintre tehnicile analitice multielementale de referință. În același timp, trebuie subliniat faptul că o mare cantitate de date privind multiplele componente organice și anorganice ale vinului necesită statistici multivariate

adevate, cum ar fi analiza discriminantă (DA) pentru a clasifica varietatea vinurilor în funcție de regiunea de origine [65, 72, 128, 129, 130] sau de soi [56].

Luând în considerare posibilitatea de a utiliza ENAA pentru analizele oligoelementelor din vin, precum și insuficiența datelor privind conținutul acestora în vinurile din Republica Moldova, a fost folosită ENAA pentru a investiga distribuția a 18 elemente majore și oligoelemente în soluri și vinuri cu utilizarea ulterioară a acestor date în încercarea de a le diferenția în funcție de regiune și de tip. În consecință, au fost alese două dintre cele mai renumite podgorii moldovenești – or. Cricova și s. Romanеști (Figura 2.1).



Figura 2.1. Harta schematică a Moldovei care arată locația podgoriilor s. Romanеști și or. Cricova [<https://www.businessmagazin.ro/actualitate/comoara-nedescoperita-a-moldovei-care-se-alfa-la-20-de-kilometri-de-chisinau-17510421>]

Factorul de transfer. Pentru a caracteriza relația dintre sol și vin ca produs final al viței de vie, cel mai bun descriptor pare a fi factorul de transfer (FT), definit ca raportul dintre concentrația elementului examinat i în vinul $c_{i,\text{vin}}$ și concentrație a aceluiași element în solul $c_{i,\text{sol}}$ și exprimat în $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [110, 111]:

$$\text{TF}_i = \frac{c_{i,\text{vin}}}{c_{i,\text{sol}}}, (\mu\text{g}/\text{dm}^3) \quad (2.1)$$

În continuare au fost determinate RSDr, % (*Repetabilitatea* reprezintă acordul între rezultatele obținute de către una și aceeași persoană la unul și același aparat asupra aceluiași obiect

de cercetare dar în zile diferite) și *Recuperarea*, % (diferența (γ_0) între concentrația unei probe fortificate și concentrația unei probe nefortificate), conform:

$$Recuperarea = \frac{C_{fort} - C_0}{C_{subst.adaugata}} * 100\% \quad (2.2)$$

2.4. Metode de cercetare

2.4.1. Spectroscopia de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES)

Analizele ICP-AES au fost efectuate pe spectrometru ICPE-9000 (ICP-AES, Shimadzu Co., Japonia) [131]. Prepararea probelor a inclus diluarea vinului cu soluție de acid azotic 2 % (1: 1), pentru determinarea microelementelor. În analiza microelementelor diluția a variat de la 1:25 pentru Na, Ca, Mg la 1: 100 pentru K. Principiul de funcționare a dozării microelementelor prin metoda ICP-AES este prezentat în figura 2.2.

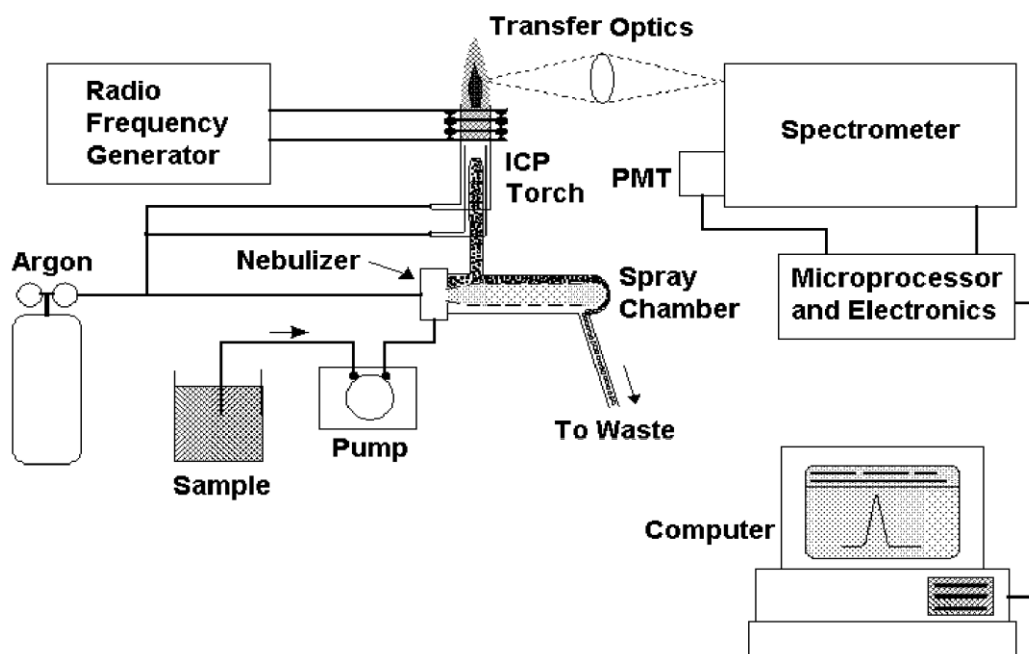


Figura 2.2. Schema de principiu a instalației ICP-AES (Shimadzu Co., Japonia).

Argonul este direcționat printr-o forță formată din două sau trei tuburi concentrice din cuarț. O bobină de cupru, numită bobină de sarcină, înconjoară partea superioară a arzătorului și este conectată la un generator de frecvență radio (RF). Când generatorul RF este inclus, asupra bobinei de sarcină este aplicat un curent alternativ (de 700...1500W), care circulă înainte și oscilează în cadrul bobinei, cu o rată corespunzătoare frecvenței generatorului.

Proba lichidă este transformată într-un aerosol fin din picături pentru a fi introdus în plasmă. Proba-aerosol este apoi transportată în centrul plasmei de către curentul de argon din nebulizer. Funcțiile plasmei în acest punct sunt multiple. Prima funcție a plasmei de temperatură înaltă (6000-8000°C) este de a elimina solventul din aerosol, proba rezultând sub formă de particule microscopice de sare. Următoarele etape presupun descompunerea particulelor de sare într-un gaz de molecule individuale (vaporizare), care apoi sunt dissociate în atomi (atomizare). Aceste procese decurg preponderent în zona de preîncălzire, similar proceselor care au loc în flăcări și cuptoare folosite pentru spectrometrie de absorbție atomică. Odată ce proba-aerosol a fost desolvată, vaporizată și atomizată, plasmei îi mai rămân două funcții - *excitarea* și *ionizarea*.

O caracteristică importantă a ICP-AES, care nu este comună pentru majoritatea altor surse de emisie este că din momentul introducerii probei-aerosol în centrul plasmei, aceasta poate fi înconjurată de temperatură înaltă un timp relativ îndelungat de aproximativ 2 milisecunde. Acestui timp îndelungat de aflare a particulelor de analit în centrul plasmei i se datorează în mare parte lipsa interferențelor de matrice în metoda ICP. În plus, întrucât aerosolul se află în centrul plasmei, el nu interferează cu transferul de energie din bobina de sarcină către plasmă. În alte surse, cum ar fi plasma de curent continuu, proba circulă în jurul părții exterioare a plasmei, unde nu este supusă unei temperaturi înalte uniforme pe un timp îndelungat. În arcuri și scânteii, proba se poate amesteca cu întreaga descărcare electrică și să interfereze producerea și menținerea plasmei. Aceste situații duc la niveluri mai ridicate ale efectelor de matrice, în timp ce în metoda ICP-AES acest efect este considerabil diminuat.

Prepararea mostrelor de vin pentru determinarea microelementelor (diluare 1:5)

Într-un balon cotat de 50ml, se adaugă 10ml de probă, 0,75 ml acid azotic, 1,3 ml etanol, 5 ml soluție CsCl de 10%, 1 ml soluție Sc(NO₃)₃ (250 mg/dm³ Sc), conținutul se omogenizează, se aduce la cotă cu apă deionizată și se omogenizează. Proba blanc/martor se prepară exact sau similar, ca mostrele de vin, folosind în calitate de probă aceeași apă deionizată (la fiecare serie de mostre studiate).

Soluțiile standard de calibrare pentru determinarea microelementelor conțin etanol pentru a lua în considerare efectele de matrice (nebulizarea, temperatura plasmei, etc.). Conținutul de acid azotic contribuie la stabilizarea soluțiilor. Sunt utilizate două standarde interne pentru a minimiza impactul altor interferențe. Energiile ($E_{\text{sum}} = E_{\text{exc}} + E_{\text{ion}}$) liniilor standardelor interne (Sc _{335,372} și Cs ₆₉₇₃₂₇) sunt compatibile cu majoritatea liniilor elementelor propuse în metoda dată. Concentrația

acidului în standarde și în probele de vin diluate trebuie să fie aceeași și nu trebuie să depășească 1%. Probele de vinuri spumante au fost inițial degazate.

În cazul testărilor, a fost efectuată și analiza internă, în scopul stabilirii aplicabilității metodei de analiză. În lucrare au fost analizate două variante de înlăturare a efectelor de matrice:

- Diluția probei de 50 de ori – pentru determinarea conținutului de microelemente fără utilizarea vreunui standard intern și diluția probei de 5 ori cu utilizarea standardelor interne pentru determinarea conținutului de microelemente; și
- Diluția probei de 5 ori cu utilizarea standardelor interne, pentru determinarea conținutului a microelementelor din probele de vin.

În prealabil au fost stabilite empiric intervalele de concentrații ale microelementelor prezente în vinuri, în vederea stabilirii gradului de diluție optim pentru determinarea acestora. La etapa de validare a fiecărui microelement testările au fost realizate pentru ambele cazuri de diluție. Mai jos este reprezentat tabelul cu valorile determinate ale concentrațiilor elementelor din vinurile examinate la etapa de validare. Z-scorul a fost calculat după formula:

$$Z\text{-score} = (\text{media laboratorului} - \text{media generală}) / \text{devierea standard de reproductibilitate}.$$

Prelucrarea statistică a datelor a fost făcută folosind Microsoft Excel XP, Statistica 6.0. Calculul incertitudinilor a fost efectuat în corespondență cu Eurachem/CITACGuide pentru un interval de încredere 95%.

Tabelul 2.1. Parametrii de control ai metodei de analiză multielementală ICP-AES*

Elementul	Repetabilitatea (RSD _r , %)	Reproductibilitatea (RSD _R , %)	Limita de detecție LD (mg/dm ³)	Limita de determinare cantitativ LQ (mg/dm ³)	Recuperarea
K	1,5	4,0	Microelement	Microelement	Între 80% și 120 %
Ca	2,6	5,2	Microelement	Microelement	
Mg	2,3	6,5	Microelement	Microelement	
Na	2,4	6,4	Microelement	Microelement	
Fe	2,4	7,3	0,03	0,10	
Cu	14,0	30,0	0,03	0,10	
Zn	4,0	10,5	0,03	0,10	
Mn	2,0	4,6	0,03	0,10	
Al	7,0	30,0	0,03	0,10	
Ba	4,0	10,5	0,03	0,10	
Sr	4,0	10,5	0,03	0,10	

*Conform rezultatelor experimentale obținute în cadrul testelor interlaboratoriale (BIPEA), 2013

2.4.2. Metoda de analiză prin activare cu neutroni (NAA)

Analiza de activare cu neutroni (NAA) este o metodă de analiză nucleară utilizată pentru determinarea concomitentă a concentrațiilor de elemente în cele mai diverse materiale. NAA permite eșantionarea discretă a elementelor, deoarece ignoră forma chimică a unui eșantion și se concentrează exclusiv asupra nucleului său. Metoda se bazează pe activarea neutronilor și, prin urmare, necesită o sursă de neutroni. Eșantionul este bombardat cu neutroni, determinând formarea de izotopi radioactivi. Emisiile radioactive și căile de descompunere radioactivă pentru fiecare element sunt bine cunoscute. Folosind aceste informații, este posibil să se studieze spectrele emisiilor eșantionului radioactiv și să se determine concentrațiile elementelor din probă.

Metoda NAA este semnificativ diferită de alte tehnici analitice spectroscopice prin faptul că nu se bazează pe tranziții electronice, ci pe tranziții nucleare. Pentru a efectua o analiză NAA, eșantionul este introdus într-o instalație de iradiere adecvată și bombardat cu neutroni. Aceasta creează radioizotopi artificiali ai elementelor prezente în eșantion. În urma iradierii, radioizotopii artificiali se descompun cu emisie de particule sau, mai important, raze gamma, care sunt caracteristice elementului din care au fost emise (figura 2.3).

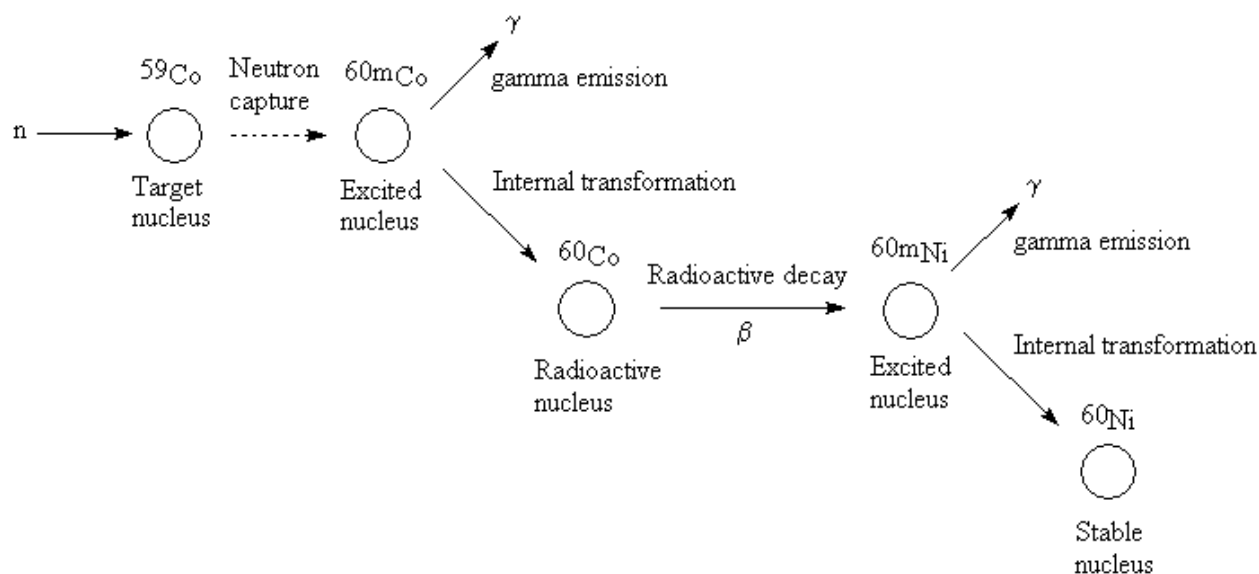


Figura 2.3. Schema de principiu a metodei de analiză prin activare cu neutroni (NAA) [139]

Datorită naturii pătrunzătoare a neutronilor incidenti și a razelor gamma rezultate, tehnica NAA oferă posibilitatea realizării unui număr mare de analize. Deoarece radioizotopii au perioade de înjumătățire diferite, numărarea poate fi întârziată pentru a permite ca speciile care interferează să

se descompună eliminând interferențele. Până la introducerea ICP-AES, NAA a fost metoda analitică standard pentru efectuarea analizelor multielementale cu limite minime de detecție în intervalul sub-ppm. Precizia NAA este de 5 %, iar cea relativă este adesea mai bună decât 0,1% [132]. Există două dezavantaje notabile ale utilizării NAA: proba iradiată rămâne radioactivă mulți ani după analiza inițială, necesitând protocoale de manipulare și eliminare a materialelor radioactive pentru a împiedica deversarea lor în mediu; necesită reactoare nucleare de activare adecvate, deci prezintă o tehnică extrem de costisitoare și care necesită cheltuieli înalte pentru mentenanță.

În cadrul prezentei teze cercetările prin metoda NAA au fost realizate în Laboratorul de fizică a neutronilor, Institutul Comun de Cercetare Nucleară, Rusia la reactorul IBR-2 JINR, Dubna, în cadrul colaborării cu Institutul Național de Fizică "Horia Hulubei" și Inginerie Nucleară din România. Pentru analiza NAA, probele de vin au fost evaporate în flacoane de cuarț ultra pure la 80°C timp de 24 de ore și apoi uscate într-un cuptor până la masă constantă.

Reziduul de vin uscat și eșantioanele corespunzătoare de sol au fost iradiate pe complexul radio analitic REGATA la reactorul IBR-2 JINR, Dubna. Schema analitică utilizată, precum și principiile fizice ale reactorului NAA sunt descrise în detaliu în (Frontasyeva 2011) [126]. Concentrațiile elementelor bazate pe radio nuclizi cu viață scurtă, Cl, V, I, Mg, Al și Mn, au fost determinate prin iradiere, 3 min pentru vin și 1 min pentru probele de sol, la un debit de fluență neutronică de $1,6 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. După o descompunere de 3 și 15 minute, probele analizate au fost măsurate timp de 3 și, respectiv, 15 min. Pentru a determina izotopii de lungă durată Na, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Ta, W, Th și U, s-a utilizat un canal de iradiere cu ecran cadmiu pentru neutronul de rezonanță la un debit de fluență de $3,31 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Probele au fost iradiate timp de 3 zile, reambalate și apoi măsurate de două ori după 4 și 20 de zile. Durata de măsurare (sau înregistrarea spectrului gamma) a fost de 30 min, respectiv 1,5 h. Prelucrarea datelor ENAA și determinarea concentrațiilor elementelor a fost efectuată folosind soft-ul elaborat la FLNP JINR [133].

Performanța analitică a metodei a fost verificată prin analizele materialelor de referință certificate: NIST SRM 1566b (țesut de stridie), NIST SRM 1633b (cenușă de cărbune) și NIST SRM 1632c (oligoelemente în cărbune). Pentru determinarea preciziei și a exactității metodei a fost utilizat NIST SRM 1633b, din cauza numărului mare de elemente cu valori certificate. Precizia, exprimată ca abaterea standard procentuală a mediei de trei determinări a fost sub 10% pentru toate elementele. Exactitatea, exprimată ca abaterea procentuală de la materialul cu valoare certificată a

variat între 1 și 10%. Validarea datelor obținute de NAA este dovedită prin studii inter-laboratoare precum programele de evaluare Wageningen pentru laboratoarele de analiză (WEPAL) pentru diferite tipuri de eșantioane [134].

2.4.3. Analiza conținutului de acizi organici în vinuri materie primă pentru spumante

Una dintre metodele moderne de separare a amestecurilor multicomponente, care să permită determinarea compoziției lor calitative și cantitative, este cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC). Studiile privind compoziția acizilor organici din vinurile materie primă pentru spumante au fost efectuate pe un cromatograf lichid Shimadzu LC-20AD cu un detector spectrofotometric SPD-20AV, la lungimea de undă 210 nm. Analiza cromatografică a fost efectuată pe o fază staționară Nucleodur C18 Pyramid (Macherey-Nagel) - 250x4,0 mm, în următoarele condiții cromatografice: temperatura termostatului pe coloană – 35 °C, debitul eluent – 0,5 ml/min, eluent 0,2 % H₃PO₄. Un exemplu de cromatogramă tipică este prezentat în figura 2.4.

Toate determinările analitice au fost efectuate în două repetări și cu prelucrare statistică.

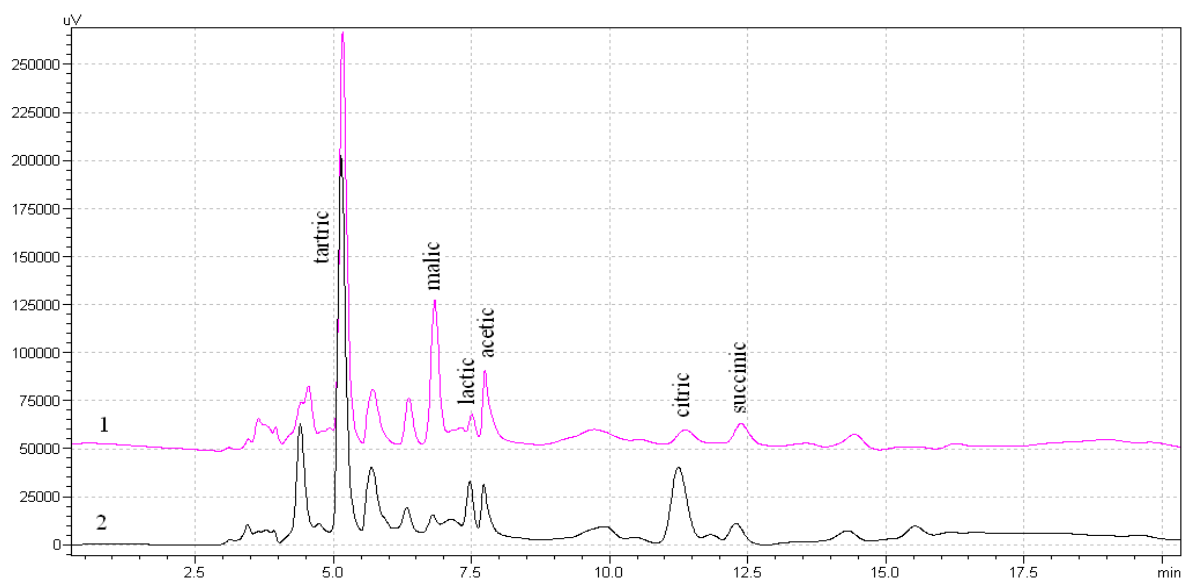


Figura 2.4. Cromatograme ale 2 vinuri obținute în următoarele condiții: Coloana Nucleodur C18 Pyramid, 250 x 4,0 mm (Macherey-Nagel), temperatura termostatului pe coloană 35 °C, debit 0,5 ml/min, detect. 210 nm (rezultate proprii)

2.4.4. Detectarea compușilor volatili cu potențial de aromă

Toate testele ce vizau detectarea compușilor volatili cu potențial de aromă din vinuri au fost efectuate cu ajutorul sistemului Shimadzu GC cuplat cu un spectrometru de masă quadrupol

GC/MS-QP2010 Plus, echipat cu un sistem automat tridimensional pentru injectia de probe AOC-5000 (GCMS-QP2010 PlusxAOC-5000) (figura 2.5a).

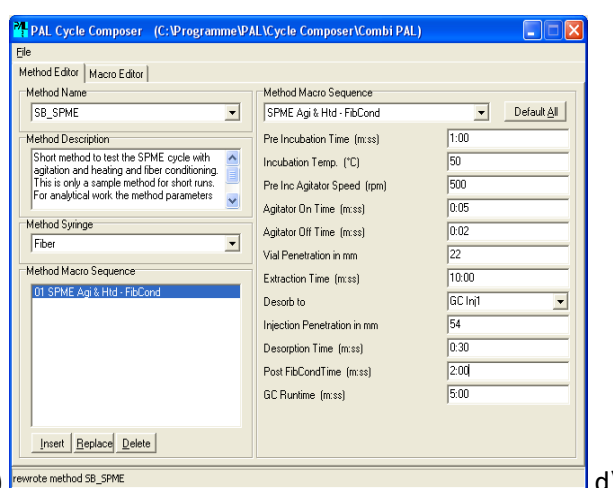
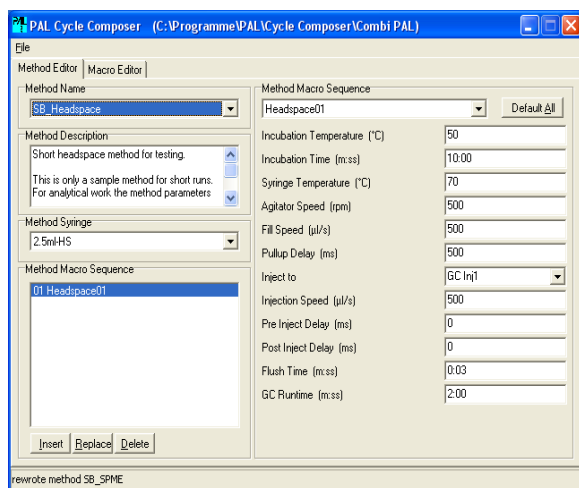
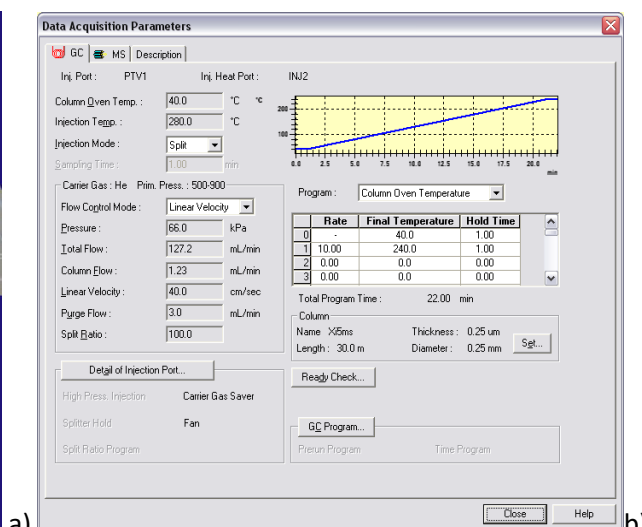


Figura 2.5. Sistemul automat tridimensional utilizat pentru injectia de probe AOC-5000 (GCMS-QP2010xAOC-5000) (a) și condițiile experimentale pentru analiza injectiei de probe lichide direct în coloana capilară (b); prin metoda „head-space” (HS) (c) și micro extracția în fază solidă (SPME) (d) [169].

Condițiile experimentale pentru analiza injectiei de probe lichide direct în coloana capilară sunt prezentate în figura 2.5b; injectia de probe folosind metoda „head-space” (HS) - în figura 2.5(c); injectia de probe folosind metoda „solid phase microextraction” (SPME) - în figura 2.5(d). În cazul injectiei de probe prin metodele HS și SPME, au fost utilizate flacoanele de 20 ml, în care 10 ml a constituit probă și 4 g de NaCl. Pentru micro extracția în fază solidă (SPME), s-a utilizat fibra

de CarboxenPDMS de 100 μm , care asigură extragerea compușilor volatili și semi-volatili pe o concentrație cuprinsă între zeci de ppb și zeci de ppm [135]. Pentru identificare, s-au folosit biblioteca generală a spectrelor de masă NIST-5 și FFNSC 1.3, o bibliotecă special concepută pentru arome și parfumuri (disponibilă de la Shimadzu Europa GmbH). Precizia deplasării a fost verificată conform bibliotecii indicilor de retenție Covatz (MLRI). Analiza datelor experimentale a fost realizată cu software-ul GC / MS Solution (Shimadzu), care conține opțiunile SCAN / SIM (*Fast Automated Scan / SIM Type (FASST)*); crearea unui tabel automate SIM (Scan/SIM) (COAST) [136]. Toate analizele GC/MS au fost efectuate în două repetări.

2.4.5. Metode standard aplicate pentru determinarea indicilor fizico-chimici și organoleptici ai vinului

Pentru analiza indicatorilor fizico-chimici și organoleptici ai vinului au fost utilizate următoarele metode standard, recomandate de OIV și aprobate în Republica Moldova [137]. (tabelul 2.2).

Tabelul 2.2. Metode standard pentru determinarea indicilor fizico-chimici și organoleptici ai vinului și mustului

Cifrul metodei	Denumirea	Principiul	Sursa bibliografică
MA-MD-AS 2-01-MASVOL	Densitatea la 20 ⁰ C și densitatea relativă 20 °C/20 °C	Densitatea și densitatea relativă s-a determinat prin areometrie	HG 708 din 20.09.2011 privind aprobarea
MA-MD-AS 312-01-TALVOL	Concentrația alcoolică la 20 °C	Determinarea concentrației alcoolice a vinului a fost determinate prin densimetrie	Reglementări tehnice
MA-MD-AS 2-03-EXTSEC	Extractul total și secnereducător	Extractul total a fost calculat indirect din densitatea relativă a mustului și pentru vin din densitatea relativă a vinului dezalcoolizat.	„Metode de analiză în domeniul fabricării vinurilor”, publicată
MA-MD-AS 311-01-SUCRED	Analiza zaharurilor din vin	Zaharuri reduse, care conțin funcții aldehidice și cetonice au fost determinate prin acțiunea lor de reducere asupra soluției alcaline de sulfat de cupru.	04.10.2011 în MO Nr. 164-165 art Nr: 804
MA-MD-AS 2-02 SUCREF	Analiza zaharurilor din must	Indicile de refracție la 20 ⁰ C, exprimat ca procent din masa de zaharoză se raportează la un tabel corespunzător, pentru a obține conținutul zăharurilor în grame pe litru pentru mustul de struguri	

MA-MD-AS 313-01- ACITOT	Aciditatea totală a vinului	Titrare potențiometrică în prezența bromtimolului albastru	
MA-MD-AS 313-02- ACIVOL	Aciditatea volatilă a vinului	Titrare acizilor volatili separați din vin printr-o distilare cu vapori de apă, după eliminarea dioxidului de carbon din vin.	
MA-MD-AS 323-04-DIOSU	Dioxidul de sulf liber și total	Dioxidul de sulf liber a fost determinat prin titrare iodometrică directă. Dioxidul de sulf legat a fost determinat prin titrare iodometrică după hidroliza alcalină. Suma valorilor căpătate este dioxidul de sulf total.	
Anexa nr. 2 la HG Nr. 810 din 29-10- 2015, cu modificare prin HG1143 din 21.11.18, MO13- 21/18.01.19	Analiza senzorială a vinurilor	Analiza senzorială a vinurilor a fost efectuată conform Regulamentului privind modul de evaluare a caracteristicilor organoleptice ale produselor vitivinicole prin analiză senzorială, aprobat prin HG Nr. 810 din 29-10-2015, cu modificarea ulterioară prin HG1143 din 21.11.18, publicată în MO 13- 21/18.01.19.	HG Nr. 810 din 29-10- 2015, Publicat: 13- 11-2015 în MO Nr. 306- 310 art. 904

2.5. Analiza statistică

Prelucrarea statistică a rezultatelor a fost realizată prin soft-ul Microsoft Excel XPand Statistica 6.0. Calculul incertitudinilor a fost efectuat în corespondență cu Eurachem / CITACGuide pentru un interval de încredere 95 %.

A fost efectuată analiza multifactorială ANOVA, cu tehnici de comparație multiplă (analiza post-hoc), care a permis de a evidenția grupurile ce diferă ca medie. Rezultatele obținute au fost comparate cu valorile numerice ale coeficientului de corelație de rang al lui Spearman ρ (metoda nonparamagnetică, care permite de a stabili gradul de conexiune între două șiruri numerice de date).

Prelucrarea statistică avansată a fost realizată prin analiză discriminantă (DA), soft-ul StatSoft Statistica™ 11 (Tulsa, OK), OriginLab Origin™ 8.0 (Northampton, MA) și PAST [138]. A fost folosită analiza discriminantă datorită capacității sale de a prezice apartenența unui grup de obiecte pe baza valorilor determinate experimental ale unui set de descriptori continui și independenți, în cazul nostru - conținutul a 18 elemente în două tipuri de vinuri provenite din două podgorii diferite, s. Romanești și or. Cricova.

Concluzii la capitolul 2

1. Pentru analiza multielementală a vinurilor și solurilor din podgorii au fost selectate două metode performante: metoda ICP-AES și metoda de analiză prin activare cu neutroni (NAA). Au fost stabiliți parametrii de control ai metodei de analiză multielementală ICP-AES. Toate analizele GC/MS au fost efectuate în două repetări.

2. Analiza conținutului de acizi organici în vinuri materie primă pentru spumante a fost selectată cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) pe un cromatograf lichid Shimadzu LC-20AD cu detector spectrofotometric SPD-20AV, la lungimea de undă de 210 nm, pe o fază staționară Nucleodur C18 Pyramid (Macherey-Nagel) - 250x4,0 mm. Toate analizele GC/MS au fost efectuate în două repetări.

3. Detectarea compușilor volatili cu potențial de aromă din vinuri materie primă pentru spumante a fost selectată cu ajutorul sistemului Shimadzu GC cuplat cu un spectrometru de masă quadrupol GC/MS-QP2010 Plus, echipat cu un sistem automat tridimensional pentru injecția de probe AOC-5000 (GCMS-QP2010 PlusxAOC-5000). Pentru identificare s-au folosit biblioteca generală a spectrelor de masă NIST-5 și FFNSC 1.3 - o bibliotecă special concepută pentru arome (Shimadzu Europa GmbH). Precizia semnalelor a fost verificată după biblioteca indicilor de retenție Covatz (MLRI). Analiza datelor experimentale a fost realizată cu software-ul GC/MS Solution (Shimadzu), cu opțiunile SCAN/SIM (Fast Automated Scan / SIM Type (FASST)). Toate analizele GC/MS au fost efectuate în două repetări.

4. Prelucrarea statistică a datelor obținute prin metoda ICP-AES a fost realizată în programul Microsoft Excel XPand Statistica 6.0. Calculul incertitudinilor a fost efectuat în corespondență cu Eurachem/CITACGuide pentru un interval de încredere 95%. Performanța analitică a metodei NAA a fost verificată prin analizele materialelor de referință certificate: NIST SRM 1566b (țesut de stridie), NIST SRM 1633b (cenușă de cărbune) și NIST SRM 1632c (oligoelemente în cărbune). Pentru determinarea preciziei și a exactității metodei a fost utilizat NIST SRM 1633b. Validarea datelor obținute prin metoda ICP-AES și NAA a fost realizată prin studii inter-laboratoare precum programele de evaluare BIPEA (ICP-AES) și Wageningen (NAA) pentru laboratoarele de analiză (WEPAL).

3. INVESTIGAREA PROFILULUI ELEMENTAL AL VINURILOR ÎN VEDEREA DIFERENȚIERII LOR ÎN FUNCȚIE DE ORIGINEA GEOGRAFICĂ

3.1. Determinarea profilului elemental prin metoda ICP-AES

Din punct de vedere analitic, vinul prezintă o matrice destul de complexă, datorată compușilor organici și conținutului înalt de etanol, ce poate cauza interferențe spectrale și non spectrale suplimentare. În literatura de specialitate se menționează, că pentru a înlătura efectele de matrice, ce pot modifica intensitatea semnalului analitic, se recurge la diferite procedee: unii autori pur și simplu diluează probele sau se înlătură alcoolul din probă prin evaporarea până la sec și dizolvarea rezidului în acid azotic [117]. Alții aplică digestia acidă a vinului în prezența microundelor [139]. De asemenea se utilizează digestia în prezența radiațiilor ultraviolete [140]. Pentru metoda ICP-AES, eșantioanele de vin pot fi analizate direct fără niciun tratament prealabil al mostrelor (diluare sau digestie) folosind standarde apoase pure, deși este necesară standardizarea internă (adică SI).

Tabelul 3.1. Z-scorul concentrațiilor unor microelemente în vinuri de diferite categorii evaluat prin ICP-AES (mg/dm³)*

Elementul	Vin roșu sec		Vin alb sec		Vin demidulce		Z-scor acceptabil		
	1	2	1	2	1	2	Vin roșu	Vin alb sec	Vin d/dulce
K	1340	1300	754	750	857	870	0,82	0,27	0,29
Ca	44	44	77	82	82	82	-0,92	0,22	0,39
Na	18	17	30	29	22	23	-0,52	0,27	-0,45
Mg	74	73	68	68	63	63	-0,71	-0,19	-0,37
Al	1,23	1,24	1,27	1,29	1,73	1,72	-0,13	-0,22	-0,49
Fe	9,43	9,43	6,38	6,35	8,84	8,81	0,61	-0,34	-0,20
Cu	0,83	0,84	0,79	0,80	0,87	0,87	-0,26	-0,62	-0,64
Sr	-	-	-	-	-	-			
Ba	-	-	-	-	-	-			
Mn	1,61	1,60	2,08	2,08	1,77	1,77	0,09	1,00	0,05
Zn	1,44	1,46	2,46	2,47	1,75	1,74	-1,23	-0,65	0,61

*Elaborată de autor ; ¹-Diluția probei 1:50; ²-Diluția probei 1:5

Din tabelul 3.1 rezultă, că Z-scorul este acceptabil pentru toate cele trei categorii de vinuri analizate, ceea ce denotă, că metoda poate fi adaptată pentru analiza microelementelor din vinuri.

Cationii joacă un rol important în vinificație. Cu toate acestea, concentrațiile acestora trebuie să fie monitorizate în vedere apariției riscului unor turbidități, provocate de K cu ionul hidrogenotartrat, de Ca cu ionul tartrat, de Fe (III) – casarea ferică și de Cu(I) – casarea cuproasă. La vinurile spumante, cationii metalelor alcalino-pământoase, în special magneziul, pot influența

efervescenta [10]. Rezultatele obținute pentru studiul de validare a metodei de analiză multielementală ICP-AES sunt prezentate în tabelele 3.2 - 3.12. Pentru elementele supuse validării au fost pregătite probe cu standard intern (concentrații pre-stabilite), iar testările au inclus gradele de diluție 1:50 și 1:5.

Potasiul este cationul dominant în vin, așa cum este și în toate plantele. Concentrațiile de K în vinuri sînt cuprinse între 0,5 și 2 g/dm³, cu o medie de 1 g/dm³. Vinurile obținute din struguri atacați de către mucegaiul nobil (*Botrytis cinerea*) au cel mai mare conținut de potasiu.

Tabelul 3.2. Datele experimentale privind gradul de recuperare a potasiului (K)*

Vinul	Conținut X med, mg/dm ³	RSDr, %	Val. Ref.	Recuperarea, %
Alb sec 1*	796,5	1,45	754,38	105,58
Alb sec 2**	1135	1,14	1080	105,09
Roșu sec 1*	1155	1,50	1150	100,43
Roșu sec 2**	1385	2,67	1371	101,02
Alb d/dulce 1*	1157,5	3,10	1111	104,19
Alb d/dulce 2**	866	3,63	831	104,21

*Elaborată de autor; Diluția probei 1:50; ** Diluția probei 1:5.

Vinurile roșii conțin mai mult potasiu decât cele albe seci, datorită capacității polifenolilor de a inhiba precipitarea hidrogenotartratului de K. În majoritatea cazurilor – vinurile albe d/dulci și albe seci, recuperarea este mai mare de 100%. Aceasta se explică prin „efectul elementului ușor ionizabil”. Elementele ușor ionizabile sunt acele elemente care se ionizează mult mai ușor decât celelalte elemente din sistemul periodic. Din ele fac parte litiul, sodiul, potasiul etc. În probele cu concentrații mari ale acestor elemente (peste 1000 ppm) este posibilă diminuarea sau intensificarea semnalelor de emisie, în dependență de specia analizată. În cazul potasiului are loc intensificarea semnalelor de emisie [141].

Calciu este cationul ce formează în vinuri multe săruri relativ insolubile, mai ales în prezența etanolului. Cea mai insolubilă este oxalatul de calciu. Acidul oxalic este utilizat pentru a demonstra prezența calciului în soluție, deoarece în prezența calciului soluția ce conține ioni de oxalat se tulbură, apoi se depune precipitat. Tartratul de calciu este, de asemenea, relativ insolubil, în special în prezența alcoolului etilic. În același mod, gluconatul și mucatul de calciu, prezent în vinurile obținute din struguri botritizați, au reputația de a fi responsabile de tulburarea cristalină.

Conținutul de calciu în vinurile albe experimentale este cuprins între 80 și 140 mg/dm³, în timp ce în vinurile roșii concentrația acestuia este puțin mai scăzută. Conținutul de calciu poate

crește în urma deacidifierii vinurilor cu carbonat de calciu. Datele experimentale privind recuperarea calciului din vinuri prin metoda ICP-AES sunt prezentate în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Datele experimentale privind gradul de recuperare a calciului (Ca)*

Vinul	Conținut X med, mg/dm ³	RSDr, %	Val. Ref.	Recuperarea, %
Alb sec 1*	83,775	1,33	85,4	98,10
Alb sec 2**	70,675	2,93	73,4	96,29
Roșu sec 1*	59,675	4,72	67,7	88,15
Roșu sec 2**	65,350	2,32	66	99,02
Alb d/dulce 1*	81,075	2,47	78,4	103,41
Alb d/dulce 2**	90,675	3,00	92,4	98,13

*Elaborată de autor; Diluția probei 1:50; ** Diluția probei 1:5.

În cazul calciului, recuperarea majorității probelor este în jur de 100%, cu excepția unei probe de vin roșu sec, a cărei recuperare este mai mică de 90%. Aceasta reprezintă cel mai probabil o anomalie, deoarece la cea de-a doua probă a aceluiași vin (vin roșu sec 1, al doilea și al patrulea rezultat) recuperare este mai aproape de valoarea reală.

Deși sodiul este cel mai răspândit cation din univers, în vin sânt prezente cantități mici de sodiu (Na). Intervalul de concentrații este cuprins între 10 și 40 mg/dm³, cu toate că pot fi găsite și valorile mai mari – în vinurile tratate cu bisulfid de sodiu sau cu bentonită insuficient purificată. Conform unor observații ale cercetătorilor [142], vinurile produse în apropierea mării au un conținut mai mare de sodiu. În ultimii ani țările UE în cazul vinurilor importate acordă o atenție deosebită conținutului de sodiu, iar unele țări, precum Germania impun cerințe suplimentare (maxim de 20 mg/dm³). Acest lucru este destul de anevoios de realizat și necesită o acuratețe deosebită în cazul analizei. Rezultatele experimentale privind recuperarea pentru cationul de Na sunt prezentate în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4. Datele experimentale privind gradul de recuperare a sodiului (Na)*

Vinul	Conținut X med, mg/dm ³	RSDr, %	Val. Ref.	Recuperarea, %
Alb sec 1*	46,625	1,56	50,5	92,33
Alb sec 2**	22,05	6,25	24,1	91,49
Roșu sec 1*	69,225	8,95	71,4	96,95
Roșu sec 2**	17,725	11,98	18,8	94,28
Alb d/dulce 1*	66,05	3,10	67,9	97,28
Alb d/dulce 2**	19,325	10,62	21,4	90,30

*Elaborată de autor ; Diluția probei 1:50; ** Diluția probei 1:5.

Recuperarea în cazul sodiului este contrară celei din cazul potasiului – în toate cazurile valorile recuperării sunt sub 100 %. În cazurile vinurilor albe seci recuperarea este în jur de 92 %,

roșii seci $\approx 95\%$, iar vinurile albe d/dulci – unul demonstrează valori apropiate ale concentrației și recuperarea este aproape de 100% , pe când celălalt demonstrează rezultate disperse. În general, se observă o tendință de apropiere de 100% a valorilor recuperării odată cu creșterea concentrației.

Conținutul **magneziului** în vinuri este puțin mai mare decât cel al calciului ($60\text{...}150\text{ mg/dm}^3$), iar concentrația lui nu scade în timpul fermentației și maturării, deoarece toate sărurile magneziului prezente în vinuri sânt solubile. Rezultatele experimentale privind recuperarea magneziului sunt prezentate în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Datele experimentale privind gradul de recuperare a magneziului (Mg)*

Vinul	Conținut X med, mg/dm ³	RSDr, %	Val. Ref.	Recuperarea, %
Alb sec 1*	64,500	3,73	65,3	98,77
Alb sec 2**	70,675	3,48	72,0	98,16
Roșu sec 1*	81,725	2,86	82,2	99,42
Roșu sec 2**	78,125	2,77	80,0	97,66
Alb d/dulce 1*	61,825	4,53	62,6	98,76
Alb d/dulce 2**	64,050	3,79	65,5	97,79

*Elaborată de autor ; Diluția probei 1:50; ** Diluția probei 1:5.

În cazul magneziului rezultatele sunt foarte bune – pentru toate probele recuperarea oscilează în jurul valorilor de $98\text{-}99\%$, iar devierea standard nu trece peste cota de 5% . Se poate concluziona, că la determinarea conținutului de magneziu în vinuri la lungimea de undă $\lambda = 285,213\text{ nm}$, nu se manifestă nici un fel de interferențe semnificative.

Nivelurile de aluminiu din vin sunt, în general, sub nivelul normal de lucru al spectrometriei de absorbție atomică cu flacără și peste nivelul de lucru liniar pentru spectrometria de absorbție atomică a cuptorului de grafit. Procedura analitică necesită diluarea eșantionului pentru a reduce concentrația de aluminiu în limita lineară de lucru. Dintr-un sondaj realizat pe 267 de vinuri, s-a arătat că vinurile albe și spumantele au o concentrație de aluminiu medie puțin mai mare decât vinurile roșii [143]. Dintr-un studiu privind sucurile și vinurile din diferite etape ale vinificației, s-a observat că adăugarea de bentonită a fost o sursă majoră de contaminare cu aluminiu, cu creșteri de 100% constitutive după tratamentul cu bentonită. Alte surse de aluminiu identificate au fost contactul cu metalul, filtrarea și taninul roșu. Rezultatele experimentale privind recuperarea aluminiului din vinurile examinate sunt prezentate în tabelul 3.6. Cea mai mică recuperare a aluminiului a fost înregistrată la vinurile albe seci – în jur de 80% . Vinurile roșii și albe d/dulci au demonstrat aceeași recuperare în cazul concentrației aluminiului egală cu aproximativ $0,8\text{ mg/dm}^3$

recuperarea constituie 83-84%, iar în cazul concentrației aluminiului de peste 1,5 mg/dm³, recuperare constituie 92-95%. Se observă aceeași tendință ca în cazul sodiului – cu creșterea concentrației crește și nivelul de recuperare.

Tabelul 3.6. Datele experimentale privind gradul de recuperare a aluminiului (Al)*

Vinul	Conținut X med, mg/dm ³	RSDr, %	Val. Ref.	Recuperarea, %
Alb sec 1*	0,39	19,86	0,5	78,00
Alb sec 2**	0,96	6,17	1,19	80,46
Roșu sec 1*	0,67	6,80	0,81	83,02
Roșu sec 2**	1,68	6,07	1,82	92,31
Alb d/dulce 1*	1,57	8,65	1,65	95,30
Alb d/dulce 2**	0,67	14,32	0,8	83,75

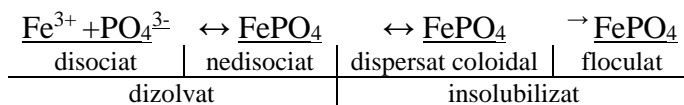
*Elaborată de autor ; Diluția probei 1:50; ** Diluția probei 1:5.

Fierul este foarte răspândit în scoarța terestră, reprezentând peste 5% din masa totală a acesteia. Este solubil sub formă de cloruri: feroasă (FeCl₂) și ferică (FeCl₃). Ambele forme sunt prezente în vin, menținând echilibrul redox. O parte din fier este legat în complex solubili cu acizii organici, în special cu acidul citric. Probabilitatea de formare a complexilor este mult mai mare în cazul Fe (III) decât în cazul Fe (II). Vinul întotdeauna conține câteva mg/dm³ de fier. Dintre care o cantitate mică provine din struguri (2...5 mg/dm³), restul fierului provine din solul de pe struguri, din metalul echipamentului de transportare, prelucrare și păstrare a vinului, precum și din căzile din beton armat acoperite în mod necorespunzător. Utilizarea în ansamblu a oțelului inoxidabil reduce considerabil riscul excesului de fier în vin și, în consecință, riscul casării ferice.

În condiții de aerare, sub influența oxigenului pătruns în vin, când redox potențial crește, ionii ferosi se oxidează și trec în ioni ferici conform ecuației:



Cea mai mare parte a ionilor ferici rezultați intră în combinații complexe solubile cu acizii vinului și anume o foarte mică parte din ei, adică partea rămasă necomplexată, reacționează cu ioni fosfat formînd fosfat feric. Casarea ferică are loc în vinurile albe datorită formării unui coloid instabil nimit casarea albă. Apoi, coloidul format flocolează și se precipită, într-o reacție ce implică și proteine, conform ecuației



În vinurile roșii, ionul de Fe (III) poate reacționa cu fenolii, rezultând complecși solubili ce duc la o creștere a intensității culorii. Acest fenomen poate fi semnificativ în unele vinuri tinere. Culoarea dezvoltă o nuanță mai închisă, mai purpurie. Acești complecși mai târziu flocculează și se precipită. Acidul citric solubilizează fierul, prin formarea citratului de fier solubil. Acidul citric este un aditiv autorizat în doze de până la 0,5 g/dm³, iar concentrația totală nu depășește 1 g/dm³. Tratatamentul cu fitat de calciu permite de a reduce conținutul de fier din vinuri [144]. În Republica Moldova și în majoritatea țărilor UE, tratarea vinurilor cu ferocianură de potasiu este o practică interzisă (HG nr. 356 din din 06-06-2015 privind aprobarea RT „Organizarea pieței strugurilor și a vinului”). Excesul de fier este eliminat din vinuri cu ajutorul fitatului de calciu. Acidul fitic produce o sare mixtă de Ca și Fe, cunoscută ca Calciphos, cu următoarea compoziție: Ca –20 %, P –14 % și Fe³⁺ –2 %. Această sare mixtă este puțin solubilă în apă și se precipită ușor, eliminând astfel excesul de Fe (III). Acidul fitic este foarte răspândit în plante. Acesta acționează ca o rezervă de fosfor și este localizat în coaja boabelor de grâu, orez, etc. Pentru a elimina 1 mg de Fe (III) este nevoie de 5 mg de fitat de calciu. Doza autorizată este de 1 g/hl – mai mică decât valoarea calculată, pentru a asigura o marjă de siguranță. Tratarea cu fitat de calciu a fost criticată pentru creșterea conținutului de calciu (cu 20...30 mg/dm³. Principalul său dezavantaj, însă, constă în faptul că vinul trebuie să fie bine oxigenat (aerat), ceea ce necesită operațiuni ample de gestionare, implicând întotdeauna riscul unui impact negativ asupra calității organoleptice a vinului.

Tabelul 3.7. Datele experimentale privind gradul de recuperare a fierului (Fe)*

Vinul	Conținut X med, mg/dm ³	RSDr, %	Val. Ref.	Recuperarea, %
Alb sec 1*	2,87	2,89	2,86	100,35
Alb sec 2**	1,7625	2,38	1,71	103,07
Roșu sec 1*	4,72	3,05	4,9	96,33
Roșu sec 2**	4,475	2,51	4,55	98,35
Alb d/dulce 1*	3,1025	1,79	3,03	102,39
Alb d/dulce 2**	4,9225	7,64	4,63	106,32

*Elaborată de autor ; Diluția probei 1:50; ** Diluția probei 1:5.

Rezultatele experimentale privind recuperarea fierului din vinuri sunt prezentate în tabelul 3.7., care sunt cuprinse în intervalul 96...103%, excepția probei de vin alb d/dulce 2, care demonstrează o recuperare de 106%. Valorile reproductibilității pentru fier sunt: RSD_R = 7,3%. Devierea standard în toate cazurile nu depășește 5%. Aceasta atestă, că metoda ICP-AES de analiză multielementală poate fi aplicată cu succes pentru analiza de precizie a conținutului de fier din diferite categorii de vinuri.

Musturile de struguri conțin întotdeauna cantități relativi mari de cupru (în jur de 5 mg/dm³). Câteva zeci de mg/dm³ provin de la vița de vie și struguri, dar cea mai mare parte provine din zeama bordeleză, cu care sânt tratați butucii de vița de vie, folosind proprietățile dezinfectante ale sulfatului de Cu împotriva mucegaiului (oidium). Este bine cunoscut faptul că acest exces de cupru este eliminat prin reducere în timpul fermentației, formând-se sulfuri de cupru, unele din cele mai insolubile săruri. Acești compuși sunt eliminați cu sedimentul de drojdiile, care au, de asemenea, proprietatea de a adsorbi cuprul. În cele din urmă, vinurile brute conțin doar 0,3...0,4 mg/dm³ de cupru, cantitate insuficientă pentru a produce tulburări în vin.

Concentrația cuprului poate crește în timpul maturării, datorită contactului cu echipamentul din cupru, staniu sau bronz. În unele cazuri, concentrația poate chiar depăși valoarea de 1 mg/dm³, ceea ce conduce la riscul de casare cuproasă. Concentrația maximă admisibilă (CMA) de Cu în vinuri, în UE este de 1 mg/dm³. Mai mult, chiar și la concentrații mici, cuprul acționează ca un catalizator de oxidare. Acesta este implicat în transformările oxidative ce au loc în vinurile roșii în timpul maturării. Cuprul contribuie, de asemenea, la oxidarea fierului și casarea albă, care ar fi mult mai puțin frecventă în lipsa cuprului [145].

Cuprul este un microelement indispensabil pentru funcționarea normală a țesuturilor plantei. Acesta joacă rolul centrului activ în anumite enzime, cum ar fi oxidazele (laccaza). Cu toate acestea, în cantități mari, cuprul este toxic, fapt care justifică CMA de 1 mg/dm³. Rezultatele experimentale privind recuperarea cuprului din vinuri sunt prezentate în tabelul 3.8.

Tabelul 3.8. Datele experimentale privind gradul de recuperare a cuprului (Cu)*

Vinul	Conținut X med, mg/dm ³	RSD _r , %	Val. Ref.	Recuperarea, %
Alb sec 1*	-	0,00	0,04	-
Alb sec 2**	0,72	4,39	0,71	101,41
Roșu sec 1*	0,46	10,80	0,46	100,00
Roșu sec 2**	0,11	26,76	0,12	91,67
Alb d/dulce 1*	0,7225	3,64	0,73	98,97
Alb d/dulce 2**	0,1425	20,95	0,12	118,75

*Elaborată de autor ; Diluția probei 1:50; ** Diluția probei 1:5

Rezultatele obținute pentru determinarea gradului de recuperare a cuprului sunt pozitive. Totuși, valorile recuperării nu sunt perfecte: 92% în cazul vinului roșu sec (Diluția probei 1:5) și 119% în cazul vinului alb d/dulce (Diluția probei 1:5), însă valorile concentrațiilor cuprului în aceste cazuri sunt foarte mici – 0,12 mg/dm³. Diferența dintre rezultatele medii și cele de referință este de doar 0,01...0,02 mg/dm³. Valoarea RSD_r pentru cupru reprezintă 30%.

Stronțiul variază în solurile din Republica Moldova în limitele 50-400 mg/kg, constituind în medie 240 mg/kg [146]. Deoarece solubilitatea bicarbonatului de stronțiu este mai înaltă decât a celui de calciu, mobilitatea acestui element pe solurile erodate este mai mare, astfel, conținutul de stronțiu în vinuri ar putea servi drept reper pentru aprecierea regiunii de proveniență a strugurilor din care a fost fabricat vinul. Datele pentru recuperarea stronțiului sunt prezentate în tabelul 3.9.

Valorile recuperării pentru stronțiu sunt cuprinse în intervalul 100÷103%, cu excepția vinului alb d/dulce 2, la care a fost atestată o valoare a concentrației aberantă. În toate celelalte cazuri rezultatele recuperării sunt destul de bune.

Tabelul 3.9. Datele experimentale privind gradul de recuperare a stronțiului (Sr)*

Vinul	Conținut X med, mg/dm ³	RSDr, %	Val. Ref.	Recuperarea, %
Alb sec 1*	1,3075	2,95	1,28	102,15
Alb sec 2**	0,225	8,51	0,22	102,27
Roșu sec 1*	0,2875	11,14	0,28	102,68
Roșu sec 2**	1,3275	3,16	1,32	100,57
Alb d/dulce 1*	1,7475	2,06	1,73	101,01
Alb d/dulce 2**	0,2525	13,09	0,22	114,77

*Elaborată de autor ; Diluția probei de 1:50; ** Diluția probei 1:5

Conținutul **bariului** în solurile din Republica Moldova variază în limitele 140-640 mg/kg, constituind în medie 460 mg/kg [146]. Bariul, de regulă, nu se numără printre elementele determinate în plante și fructe, totuși, conținutul său, ca și în cazul stronțiului, ar putea servi pentru identificarea zonei de proveniență a produselor. Datele pentru recuperarea bariului din vinurile studiate sunt prezentate în tabelul 3.10.

Tabelul 3.10. Datele experimentale privind gradul de recuperare a bariului (Ba)*

Vinul	Conținut X med, mg/dm ³	RSDr, %	Val. Ref.	Recuperarea, %
Alb sec 1*	0,09	10,94	0,08	109,38
Alb sec 2**	0,54	12,17	0,64	84,77
Roșu sec 1*	0,12	7,82	0,12	102,08
Roșu sec 2**	0,67	23,35	0,62	108,06
Alb d/dulce 1*	0,10	4,88	0,11	93,18
Alb d/dulce 2**	0,42	6,38	0,34	122,06

*Elaborată de autor ; Diluția probei 1:50; ** Diluția probei 1:5

Pentru bariu valorile recuperărilor sunt cuprinse între 85 și 122%. Spre deosebire de stronțiu, al cărui potențial de ionizare este aproximativ același, iar rezultatele sunt mult mai slabe.

Conținutul **de mangan** în solurile din Republica Moldova variază în limitele 150-2250 mg/kg, constituind în medie 790 mg/kg [146]. Cu intensificarea procesului de eroziune conținutul de

mangan se reduce esențial. În intervalul 301-700 mg/kg conținutul lui se apreciază ca scăzut, iar de la 701 până la 1100 – ca mediu. Nu este cunoscut că activator al unor enzime și are funcția de catalizator în unele reacții. Solubilitatea manganului în soluri este determinată de potențialul redox și pH, absorbția optimă a elementului realizându-se la pH 5-6,5. Manganul este esențial plantelor în ruperea moleculei de apă în procesul de fotosinteză, implicat activ în sinteza proteinelor și lipidelor. Este, de asemenea, important în metabolismul azotului și în asimilarea CO₂. Simptomele deficienței în Mn sunt asemănătoare cu cele ale Fe și Mg, în sensul că duc la apariția clorozei pe suprafața dintre nervurile frunzelor, cu deosebirea că în cazul Mn simptomele sunt vizibile pe frunzele tinere în timp ce în cazul deficienței în Mg acestea apar pe frunzele mature. Datele experimentale pentru recuperarea manganului din vinuri sunt prezentate în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11. Datele experimentale privind gradul de recuperare a manganului (Mn)*

Vinul	Conținut X med, mg/dm ³	RSDr, %	Val. Ref.	Recuperarea, %
Alb sec 1*	1,86	4,66	1,84	100,95
Alb sec 2**	1,09	7,45	1,12	97,10
Roșu sec 1*	1,75	8,28	1,81	96,69
Roșu sec 2**	1,04	7,81	1,1	94,55
Alb d/dulce 1*	0,97	6,84	1,0	97,00
Alb d/dulce 2**	1,56	9,78	1,62	96,30

*Elaborată de autor ; Diluția probei de 1:50; ** Diluția probei 1:5

Pentru mangan valorile recuperării sunt cuprinse între 96 și 101%, iar valorile devierii standard ating cifra de aproape 10% pentru vinul alb d/dulce 2. O asemenea valoare a devierii standard pentru mangan este destul de mare; cauza unor asemenea devieri poate fi în nestabilitatea plasmei ce se răsfrânge asupra rezultatelor determinărilor, mai ales ale elementelor cu potențial de ionizare înalt, ca în cazul manganului (12,3 eV) și al zincului (12,2 eV).

Zincul este un microelement care joacă un rol major în metabolismul auxinelor (hormoni) și, prin urmare, în creșterea plantelor. Deficitul de zinc determină o scădere a mărimii plantelor, precum și o schimbare în aranjamentul și culoarea frunzelor. Deficitul de zinc, de asemenea, duce la malformații în sistemul de rădăcini. Însă sărurile de zinc au și proprietăți antiseptice.

Urme de zinc sunt prezente în mod natural în must și vin. Concentrații mai mari de zinc pot proveni de la plantațiile de viță de vie, ca urmare a deteriorării sârmelor galvanizate de fier, afectate de recoltarea mecanică, sau din utilizarea fungicidelor bazate pe ditiocarbamat. O altă sursă de zinc poate fi echipamentul de vinificație fabricat din aliaje, cum ar fi bronzul. Concentrațiile de zinc din vinuri variază de la 0,14 la 4 mg/dm³. Macerarea îndelungată pe ciorchine duce la o creștere a

concentrației de zinc. Utilizarea ferocianurii de potasiu la tratarea casării ferice reduce conținutul de zinc în vinuri.

Datele experimentale pentru recuperarea zincului din vinuri sunt prezentate în tabelul 3.12. Ca și în cazul manganului, se atestă, pentru toate vinurile și gradele de diluție o majorare esențială a gradului de recuperare, fapt ce ar putea fi legat atât de instabilitatea plasmei, cât și de anumite interferențe chimice.

Tabelul 3.12. Datele experimentale privind gradul de recuperare a zincului (Zn)*

Vinul	Conținut X med, mg/dm ³	RSDr, %	Val. Ref.	Recuperarea, %
Alb sec 1*	1,785	16,33	1,4	127,50
Alb sec 2**	2,325	4,25	2,12	109,67
Roșu sec 1*	0,985	3,47	0,95	103,68
Roșu sec 2**	1,7675	9,61	1,68	105,21
Alb d/dulce 1*	1,725	5,71	1,53	112,75
Alb d/dulce 2**	1,255	7,29	1,18	106,36

*Elaborată de autor ; Diluția probei 1:50; ** Diluția probei 1:5

În tabelul 3.13. sunt prezentate rezultatele finale ale studiului de validare a aplicării metodei ICP-AES pentru analiza multielementală a vinurilor seci și d/dulci.

Tabelul 3.13. Recuperarea elementelor determinate în studiul de validare a metodei ICP-AES*

Proba examinată		Elementul analizat										
		K	Ca	Na	Mg	Fe	Cu	Zn	Al	Sr	Mn	Ba
Vin sec alb	1	106	98	92	99	100	-	127	78	102	101	109
	2	105	96	91	98	103	101	110	80	102	97	85
Vin sec roșu	1	100	88	97	99	96	100	104	83	103	97	102
	2	101	99	94	98	98	92	105	92	101	95	108
Vin alb d/dulce	1	104	103	97	99	102	99	113	95	101	97	93
	2	104	98	90	98	106	119	106	84	114	96	122

*Elaborată de autor ; 1- Diluția probei 1:50; 2- Diluția probei 1:5

Pentru majoritatea elementelor examinate se atestă o recuperare în limitele admisibile (<10%). Doar în cazul cuprului, bariului și zincului au fost atestate depășiri esențiale a limitei de recuperare a elementelor. Categoria vinului nu a avut un impact esențial asupra ratei de recuperare. Totuși, pentru unele elemente (Cu, Sr, Ba) în probele de vin alb d/dulce cu diluție 1:5 rezultatele recuperării diferă esențial față de probele cu diluție 1:50. Acest lucru poate fi legat de efectul de matrice al glucidelor, care, evident, pentru cercetările următoare a fost luat în considerație.

3.2. Analiza multielementală a vinurilor produse la S.A. „CRICOVA” prin metoda ICP-AES și NAA

Consumul zilnic de vin în cantități moderate contribuie semnificativ la cerințele organismului uman pentru elemente esențiale, precum Ca, Cr, Co, K, Se, Zn [128]. În același timp, prezența excesivă de Al, Cu, K, Fe, Mn, Zn are un efect negativ asupra proprietăților organoleptice ale vinului (contribuie la formarea de ceață și uneori efectele de culoare, aromă sau gust) și este direct legată de destabilizarea acesteia. și evoluția oxidativă [147, 148, 149], în timp ce As, Cd, Pb și Br sunt cunoscute a fi potențial toxice [128].

Un set mare de tehnici analitice au fost deja aplicate pentru cuantificarea conținutului elementar al vinurilor, cum ar fi spectrometria de masă plasmatică cuplată inductiv [150, 128], spectrometria de absorbție atomică [147, 149, 151, 152, 153], analiza NAA [127], spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv [154], voltametrie de declanșare [155] etc.

Din 2011, Organizația Internațională a Viței și Vinului (OIVV) a introdus pentru prima dată în broșura metodelor recomandate pentru analiza cu mai multe elemente de analiză a vinului, mustului și sucului de vin, care poate fi efectuată folosind spectroscopia cu emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP- AES) și spectrometria de masă plasmatică cuplată inductiv (ICP-MS) Analiza multi-élémentaire par ICP-MS (OIV-Oeno 344-2010) Metodele permit determinarea microelementelor din vin într-o gamă largă de concentrații.

ICP-AES este una dintre metodele multielementale de bună selectivitate, sensibilitate și robustețe versatile utilizate pentru a determina compoziția cu mai multe elemente a eșantioanelor [150]. Totuși, pentru validarea metodei prezintă interes compararea rezultatelor obținute prin metoda ICP-AES cu rezultatele obținute prin analiza de activare de neutroni (NAA), care nu necesită digestia prealabilă a eșantionului sau alte abordări pentru distrugerea substanțelor organice și poate fi, astfel, considerată drept o metodă absolută de analiză [131].

Obiectivul principal al acestei cercetări a fost aplicarea tehnicilor ICP-AES și NAA pentru determinarea elementelor majore și a urmelor de elemente (oligoelemente) din vinurile moldovenești și compararea rezultatelor obținute cu scop de a stabili, care dintre elemente ar putea servi drept indicatori ai provenienței, IG și DOP a vinurilor [156].

Au fost analizate douăzeci și două de mostre de vin roșu și alb din regiunea viti-vinicolă” Codru”, produse la S.A. „CRICOVA”.

Rezultatele cercetărilor obținute prin două tehnici multi-elementare de înaltă sensibilitate, utilizate pentru determinarea concentrației de opt elemente în 22 probe de vin roșu și alb sunt prezentate în figurile 3.1-3.8 [157].

Potasiul este cel mai abundent dintre componentele anorganice ale vinurilor (aproximativ 75% din conținutul cationic total al vinurilor). Nivelurile ridicate de K afectează stabilitatea vinului în ceea ce privește hidrotartratul de potasiu L -(+), determinând formarea precipitatelor tartrice [145]. Concentrația sa în vinuri este influențată de sol, climă, soi de struguri, timpul recoltei, temperatura fermentației, condițiile de păstrare, procentul de alcool, pH, timurilor rășini schimbătoare de ioni utilizate [147].

Concentrația de potasiu din eșantioanele studiate a variat de la 276 la 768 mg/dm³ (evaluare prin ICP-AES) și de la 253 la 843 mg/dm³ (evaluate prin NAA) (Figura 3.1). Cel mai mare conținut de potasiu a fost determinat în probele de vin Syrah și Malbec prin ambele tehnici. Conținutul (mai mare de 700 mg/dm³) de potasiu în vinurile albe a fost mai mic decât la roșu. Acest lucru se poate explica prin faptul, că la vinificația pe alb transferul de microelemente este mai redus și compușii polifenolici au capacitatea de a inhiba precipitarea hidrogenotartratului de potasiu.

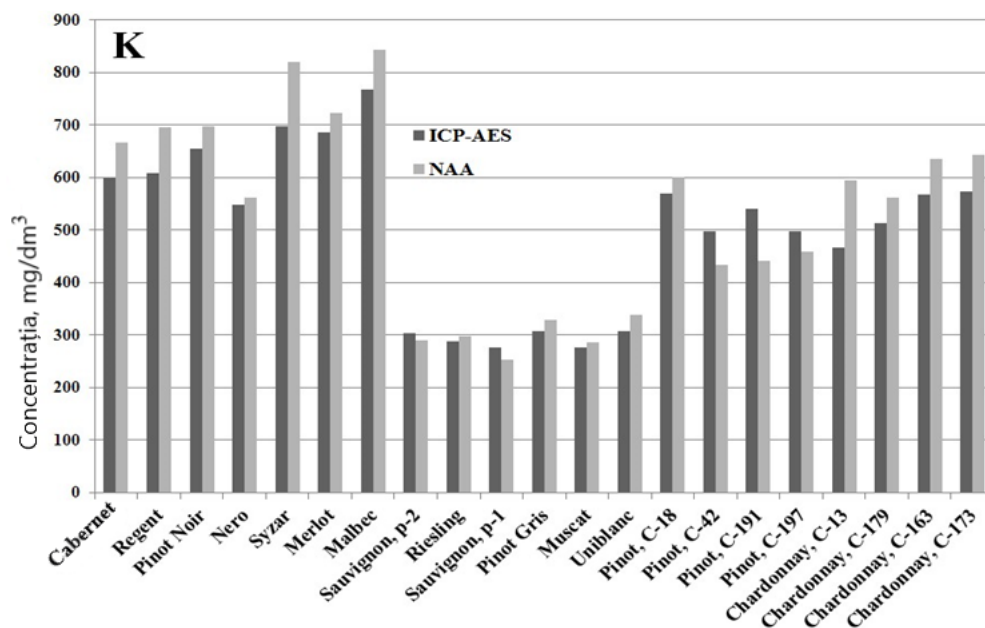


Figura 3.1. Conținutul de potasiu în probele de vin determinate comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA).

Concentrațiile obținute sunt mai mici decât rezultatele raportate de Cvetkovic, 2002 și Sauvage et al. 2010 [127, 152], și aproximativ la fel cu Salvatore și colab. date 1957 [158].

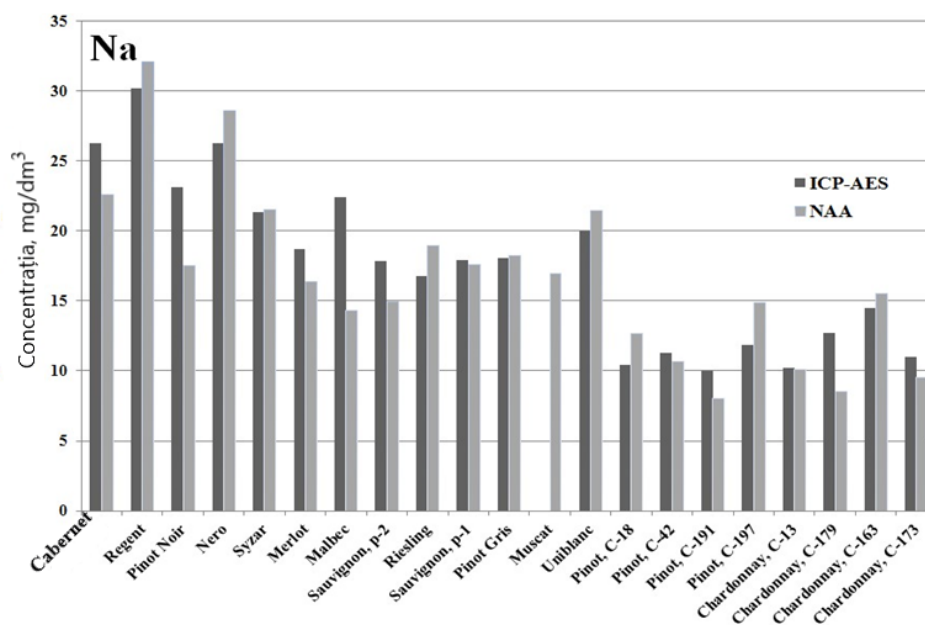


Figura 3.2. Conținutul de sodiu în probele de vin determinate comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA).

Sursele de **sodiu** din vin pot fi naturale sau industriale [147]. Strugurii, așa cum apare în natură, conțin un conținut ridicat de potasiu și conținut scăzut de sodiu, aceste relații rămân relativ nealterate și în vin [158]. Datele obținute în lucrare susțin acest fapt (fig. 3.2). Concentrația de sodiu a fost de aproximativ 20 de ori mai mică comparativ cu conținutul de potasiu. Conținutul de sodiu a variat între 9 și 30 mg/dm³ (evaluate prin ICP-AES) și 8-32 mg dm³ (evaluate prin NAA) cu cea mai mare concentrație pentru vinurile Cabernet, Regent și Uniblanco au fost înregistrate. Rezultatele obținute sunt într-un bun acord cu datele din literatură [127, 149, 158, 159] și limita inferioară pentru sodiu (60 mg/dm³) recomandată de OIV.

Calciul este un component natural al musturilor și vinurilor, necesar pentru desfășurarea normală a fermentației alcoolice. Sursele de calciu pentru vinuri includ solul, tratarea musturilor cu săruri de calciu și, tratamentul cu schimb de ioni [147]. Conținutul de calciu determinat în 22 vinuri prin metoda ICP-AES și NAA este prezentat în figura 3.3.

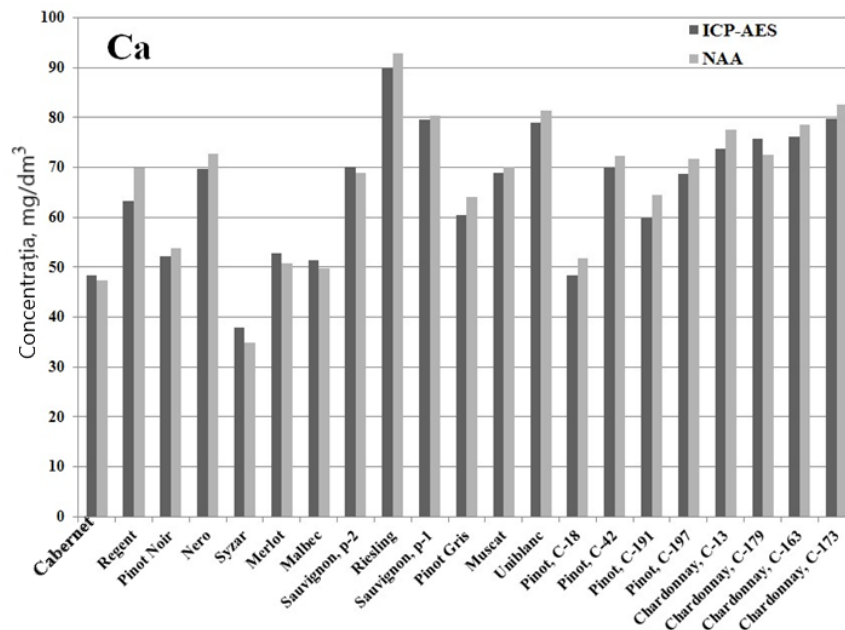


Figura 3.3. Conținutul de calciu în probele de vin, determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA)

Concentrația de calciu în vinurile studiate a fost cuprinsă între 38-90 mg/dm³ (date ICP-AES) și 39-92 (date NAA). Aceste valori sunt mai mici decât datele obținute de Interesse 1984 [159] și comparabile cu datele prezentate de Cvetkovic 2002 și Sauvage 2010 [127, 152]. Este necesar de menționat, că un conținut sporit de calciu conduce la instabilitatea vinurilor.

Concentrația de **magneziu** în vin depinde de soiul de struguri, de procesul de vinificație, de păstrarea vinului, de concentrația relativă de alcooli și de alți constituenți și de utilizarea de rășini schimbătoare de ioni [147]. Concentrația de magneziu la vinurile studiate a fost cuprinsă între 42,2-108 mg/dm³ (evaluate prin ICP-AES) și 65-118 mg/dm³ (evaluate prin NAA) (figura 3.4).

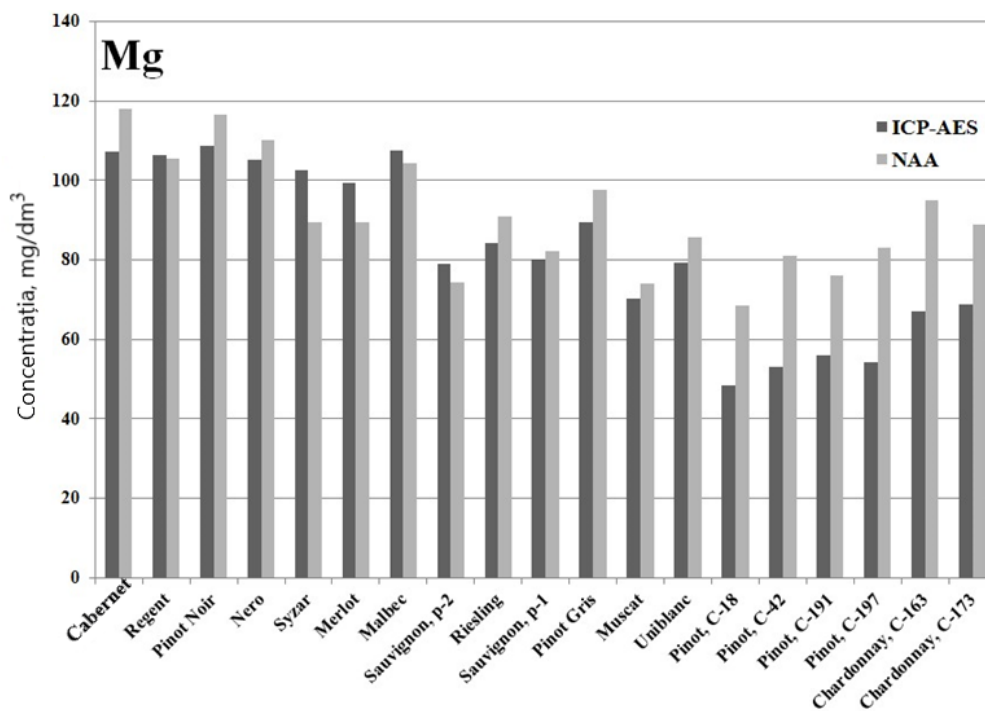


Figura 3.4. Conținutul de magneziu în probele de vin, determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA)

Spre deosebire de calciu, în cazul magneziului au fost atestate diferențe mai semnificative între concentrațiile determinate prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA), respectiv de 10-20 mg/dm³. Acest lucru poate fi explicat prin pierderile de magneziu datorită temperaturii înalte a plasmei (evaluate prin ICP-AES).

Concentrația mare de **aluminiu** în vinuri poate fi explicată prin depozitarea lor în recipiente din aluminiu. Contaminarea vinului cu aluminiu poate conduce la alterarea sa datorită apariției tulburărilor și a unui gust metalic nedorit și neplăcut [147]. Concentrațiile de aluminiu din vinurile studiate au fost cuprinse între 0,9-2,5 mg/dm³ (evaluate prin ICP-AES) și 0,8-2,5 mg/dm³ (evaluate prin NAA) (figura 3.5). Datele obținute nu depășesc valoarea recomandată pentru aluminiu, care nu trebuie să depășească 3 mg /dm³ [147]. Astfel se atestă o concordanță foarte bună între cele două metode de analiză.

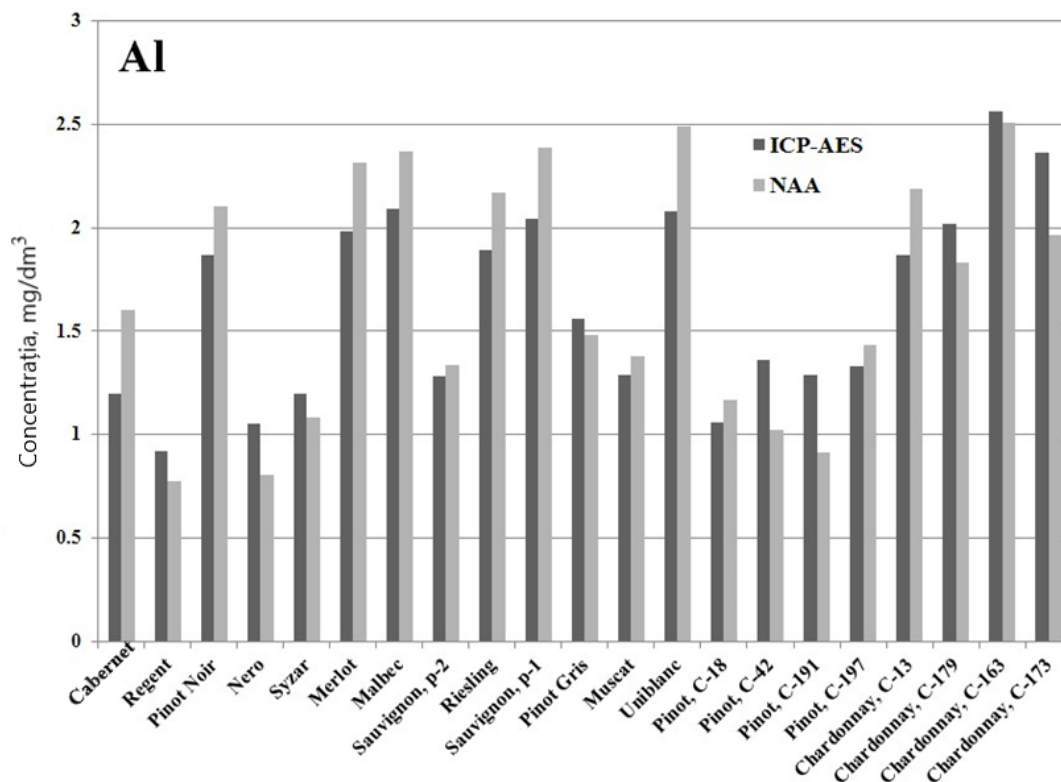


Figura 3.5. Conținutul de aluminiu în probele de vin (22), determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA)

Conținutul de **fier** în vinuri este un parametru important care controlează calitatea și stabilitatea acestora [152, 160]. Conținutul său în vinuri depinde de mai mulți factori, cum ar fi condițiile de sol și potențialul redox în timpul și după fermentația alcoolică, îngrășămintele, coroziunea echipamentelor de vinificare și containerele de oțel utilizate pentru transportul de fructe de pădure sau must [152, 160, 161]. Regulamentele OIVV nu definesc nici o limită în ceea ce privește concentrația fierului în vinuri. Însă principala problemă care apare în vinuri este instabilitatea lor la concentrații de fier mai mari de 10 mg/dm³. La aceste concentrații Fe (III) creează suspensii insolubile cu taninele și fosfați, care sunt cunoscute sub denumirea de „casare ferică”.

În prezentul studiu, conținutul de fier din vinuri a variat de la 0,5 până la 7,9 mg/dm³ (evaluate prin ICP-AES) și 0,4-8,8 mg/dm³ (evaluate prin NAA) (figura 3.6). Valorile maxime au fost obținute pentru vinurile Cabernet, Pinot Noir și Malbec. În aceste cazuri concentrația a fost mai mare de 5 mg/dm³. Se atestă o bună concordanță între datele obținute prin ambele metode.

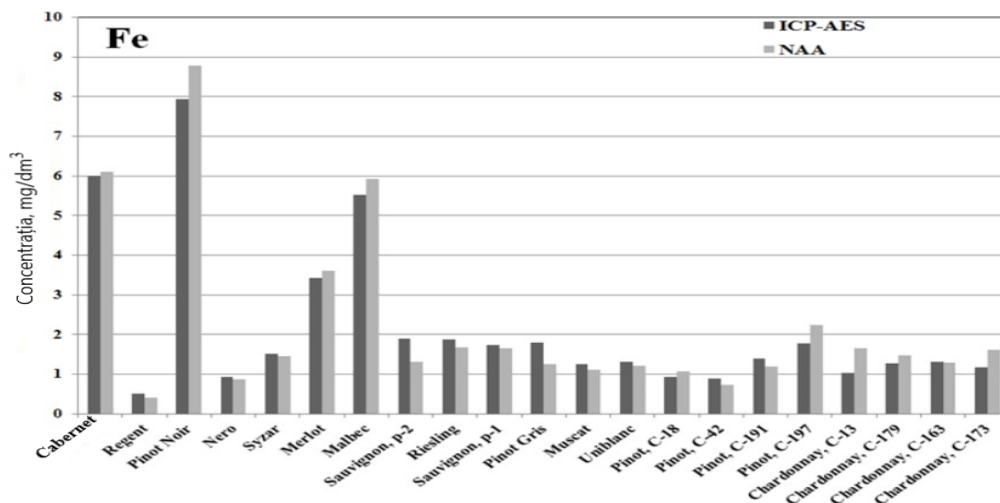


Figura 3.6. Conținutul de fier în probele de vin , determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA)

În vinuri și musturi, **zincul** provine din sol, din fungicide, insecticide și din echipamentele de vinificare [147, 162]. Concentrațiile scăzute de zinc la vinuri joacă un rol vital în timpul fermentației, în timp ce concentrațiile mari reduc esențial proprietățile sale organoleptice [162]. Datele obținute în cadrul prezentei cercetări pentru Zn nu depășesc valoarea recomandată de OIVV și constituie 0,3-1,2 mg/dm³ (evaluate prin ICP-AES) și 0,2-1,3 mg/dm³ (evaluate prin NAA) (figura 3.7). Rezultatele experimentale sunt puțin mai mari decât datele raportate de Cvetkovic și colab. [127] și mai mici decât Dugo și colab. și Galani-Nikolakaki și colab. [147, 163].

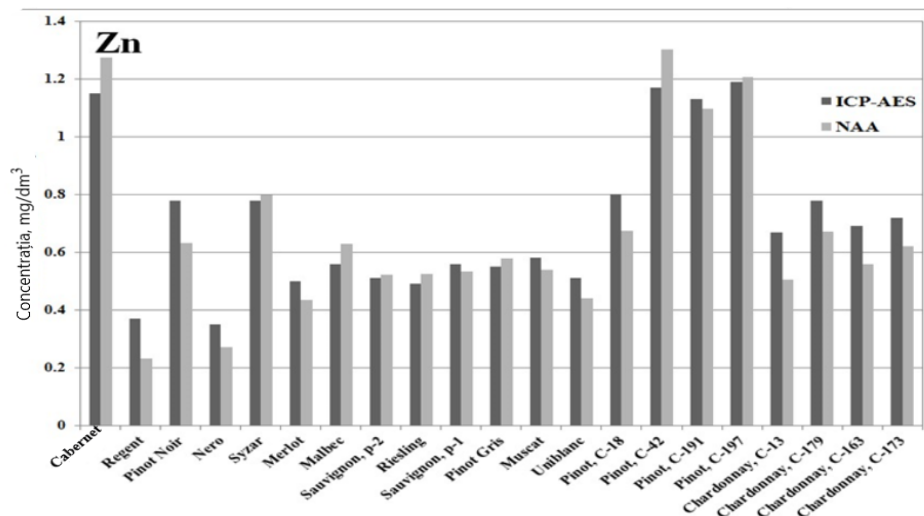


Figura 3.7. Conținutul de zinc în probele de vin , determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA)

Cea mai mare parte a **bariului** prezent în alimente pare a fi relativ insolubilă și, prin urmare, o mare parte din bariul ingerat este excretat prompt. Alte forme chimice de bariu sunt dizolvate în mod eficient în fluidele digestive [161].

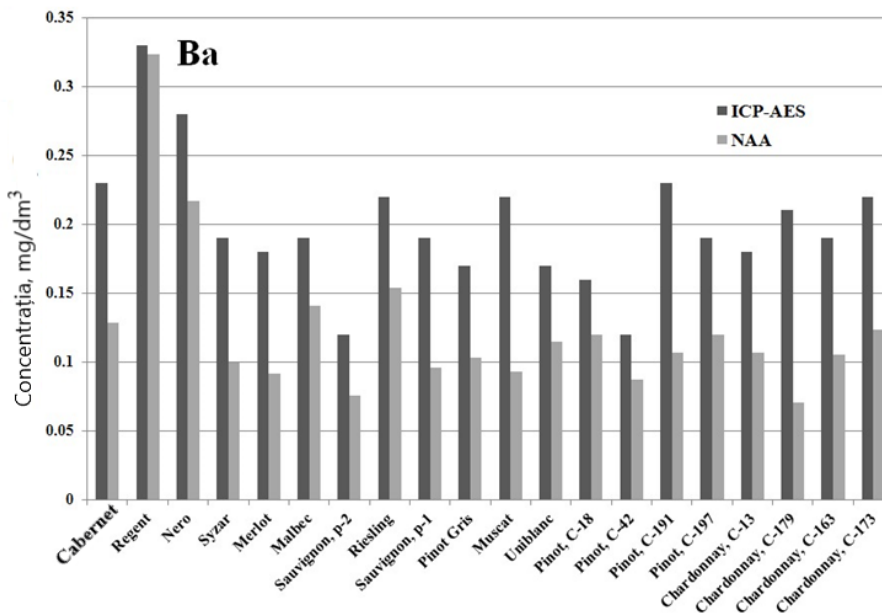


Figura 3.8. Conținutul de bariu în probele de vin , determinat comparativ prin metoda ICP-AES și metoda de activare cu neutroni (NAA)

În literatură sunt raportate niveluri scăzute de bariu pentru vin în limitele (0,003–0,01mg/100g) [162], și 30–115 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [164]. În studiul prezent concentrația de bariu a variat de la 0,12 la 0,33 mg/dm^3 (evaluate prin ICP-AES) și de la 0,07 la 0,32 mg/dm^3 (evaluate prin NAA) (figura3.8). Rezultatele obținute prin ICP-AES sunt, în majoritatea cazurilor, considerabil mai înalte decât în cazul metodei NAA. Acest lucru poate fi corelat cu prezența unor interferențe a lungimilor de undă specifice, care induc o eroare sistemică.

Analizele efectuate au permis de a scoate în evidență acordul între aceste două metode sensibile și performante. După cum se poate observa din rezultatele prezentate în figura 3.9, date foarte similare au fost obținute pentru Na, K, Ca, Fe și Zn prin ambele tehnici (ICP-AES, NAA).

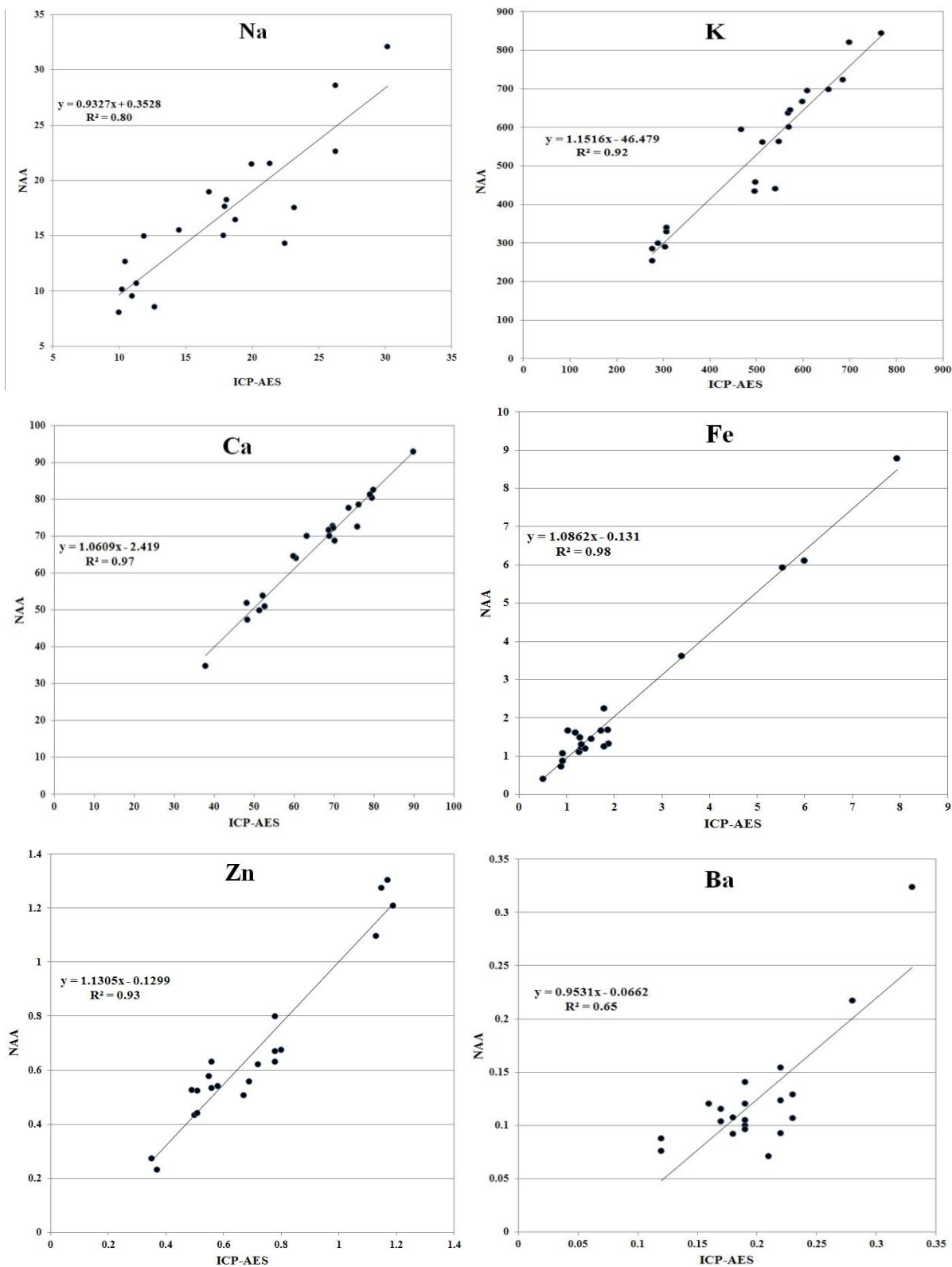


Figura 3.9. Distribuția comparativă a datelor ICP-AES și NAA pentru conținutul de Na, K, Ca, Fe, Zn și Ba în 22 vinuri produse la S.A. „CRICOVA” C.V.

În cazul elementelor menționate corelația dintre metode a fost excelentă cu valori ale R^2 0,8-0,98. Conținutul elementelor majore (K, Ca, Mg și Na) din vinurile studiate a fost în concordanță cu valorile raportate pentru alte zone viticole [152].

Pentru a verifica posibilitatea de discriminare a datelor în dependență de producători, au fost selectate și analizate vinuri de aceeași categorie, provenite din aceeași zonă ("Codru", Criuleni (SA „CRICOVA” și Romanești). Rezultatele obținute sunt prezentate în figurele 3.10 (Mg) și 3.11 (Al).

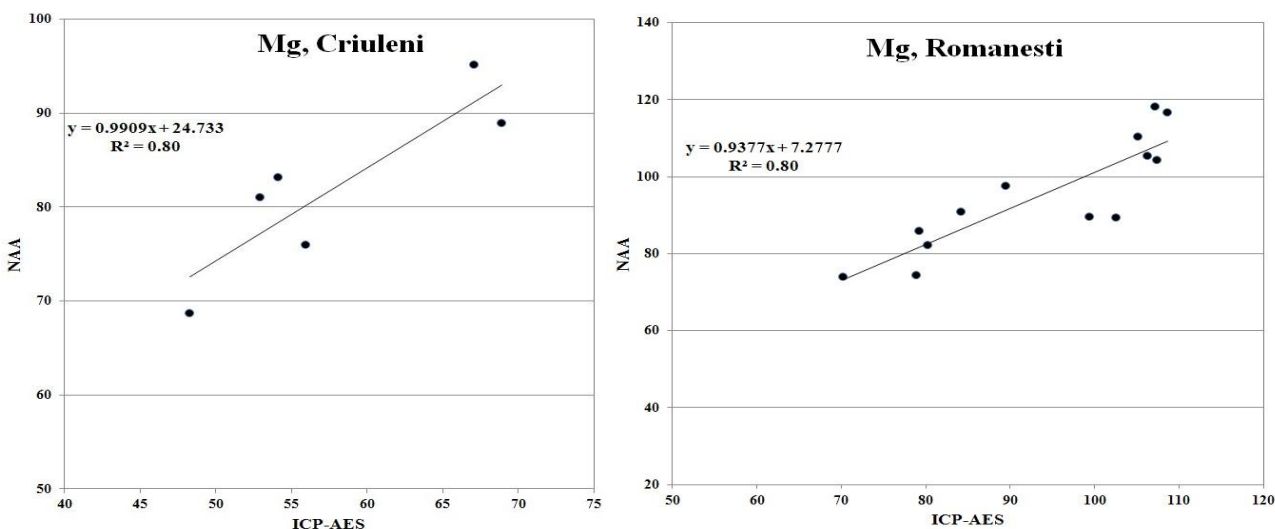


Figura 3.10. Similitudinea datelor ICP-AES și NAA pentru magneziu în vinurile din cele 2 podgorii

Conform datelor prezentate în figura 3.10, este atestată o reproductibilitate excelentă a rezultatelor, atunci când acestea sunt grupate în două categorii distincte, în funcție de producător. O situație similară a fost atestată și pentru aluminiu (figura 3.11).

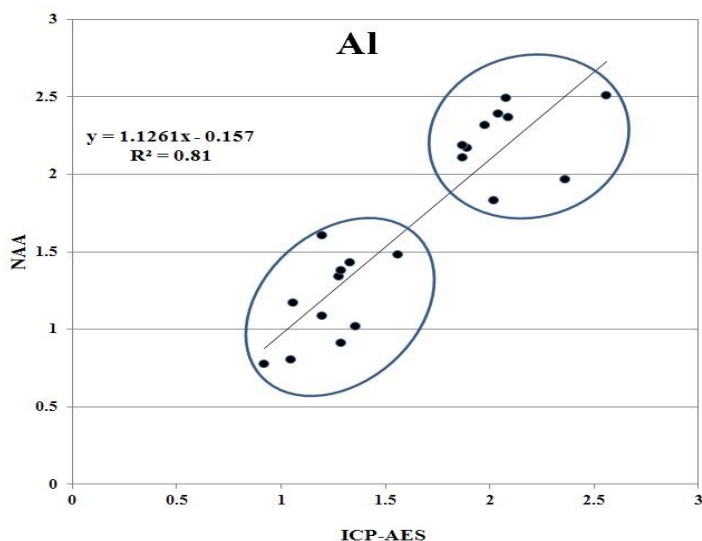


Figura 3.11. Similitudinea datelor ICP-AES și NAA pentru aluminiu.

Cercetările efectuate au demonstrat faptul, că Mg și Al pot fi definite drept „amprentă” reprezentativă pentru a grupa vinurile în două clase distincte, în funcție de producător și plantații, chiar dacă acestea provin din aceeași zonă viti-vinicolă [61].

3.3. Identificarea originii geografice a vinurilor prin analiza multielementală vinurilor

Pentru a obține mai multe date cu privire la transferul elementelor din sol către vin, a fost utilizată analiza prin activare cu neutroni, cu scopul de a determina 35 de elemente în pământul cernoziom din podgorii de viță de vie și 18 elemente în vinurile produse la fabricile din s. Romanești și or. Cricova, Republica Moldova. Conținutul elementelor în sol a permis de a stabili mai multe asemănări între solurile ce fac obiectul examinării, Crusta Continentală Superioară și solul mediu, precum și calcularea factorului de transfer din sol către vin cu cuantificarea a 18 dintre elementele cercetate. Din toate cele 28 oligoelemente evidențiate în sol, doar 13, cele solubile, au fost regăsite în toate eșantioanele de vin, ceea ce a permis în final să se determine factorii de transfer corespunzători ale căror valori variau între 0,02 mg/dm³ (U) și 38 mg/dm³ (K).

Elemente majore și oligoelemente (microelemente) în soluri. Rezultatele finale privind principalii descriptori statistici din conținutul a șapte elemente majore, constitutive ale rocilor, Na, Mg, Al, Ca, K, Mn și Fe, precum și a celorlalte 28 de oligoelemente sunt afișate în tabelul 3.14.

La prima vedere, există doar mici diferențe între solurile de la s. Romanești și or. Cricova. Rezultatele obținute reprezintă valoarea medie a trei măsurători independente. Așa cum a fost menționat anterior, probele de sol din podgorii au fost colectate în conformitate cu tipul viței de vie.

O analiză ANOVA mai detaliată a arătat o similitudine relativ sporită în ceea ce privește distribuția tuturor celor 35 de elemente între solurile de la Romanești și Cricova (relevată în tabelul 3.15). Aceeași concluzie a fost confirmată de valorile numerice ale coeficientului de corelație de rang al lui Spearman ρ , ale cărui valori au variat între 0,997 și 0,999 la $\rho < 0,01$. Cu excepția As, al cărui conținut în solul tuturor podgoriilor a fost de aproximativ 8 mg/kg, conținutul tuturor poluanților industriali posibili Co, Ni și Zn a fost apropiat de conținutul corespunzător al crustei continentale superioare (UCC) [165] și al solului mediu (AS) [166].

Prin urmare, în absența unei contaminări antropogene detectabile, conținutul sporit de As ar putea fi considerat ca o particularitate locală, la fel ca în datele anterioare raportate de Jigau și colab., 2013 [167].

Tabelul 3.14. Valorile numerice sunt exprimate în mg/kg (media ± abaterea standard) ale conținutului microelementelor în solurile colectate din podgoriile s. Romanești și or. Cricova [168]

Elementul	s. Romanești - podgoria de struguri roșii	s. Romanești - podgoria de struguri albi	Podgoria or. Cricova
	Zona de proveniență		
Na	4200±400	4100±150	4100±400
Mg	19500±3000	19000±3000	21400±3000
Al	60000±4600	60000±5700	59500±4600
K	19000±1000	18000±2100	17000±1000
Ca	12000±2800	13600±1090	10000±2800
Sc	10±1	10±1	10±1
Ti	4200±700	4000±700	4400±700
V	89±6	85±11	82±6
Cr	91±8	90±9	88±8
Mn	670±60	680±70	710±60
Fe	30100±1200	30000±4600	26500±1200
Co	13±1	13±1	12±1
Ni	33±2	37±5	35±2
Zn	72±4	70±10	58±4
As	8,9±1,2	8,4±1,1	8,38±0,3
Br	8±1	7±1	9±1
Rb	105±3	103±16	93±3
Sr	85±21	89±25	127±21
Zr	670±270	650±60	490±270
Sb	0,9±0,1	0,9±0,1	0,8±0,1
Cs	5,3±0,7	5,3±1,2	4,4±0,2
Ba	400±60	400±20	350±60
La	34±1	33±1	33±1
Ce	62±5	61±0	70±5
Nd	32±7	31±4	39±7
Sm	5,4±1,1	4,6±0,3	5,6±1,2
Eu	1,1±0,1	1,1±0,1	1,3±0,2
Gd	4,3±0,1	4,4±0,1	4±0,2
Tb	0,8±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1
Tm	0,3±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1
Yb	2,7±0,3	2,6±0,3	3,7±0,7
Hf	8,5±1,3	8,4±1,1	9,4±0,8
Ta	1,0±0,1	1,0±0,1	1,0±0,1
Th	11,4±1,6	12±1,1	10,9±1,3
U	2,3±0,5	2,1±0,1	2,7±0,6

Tabelul 3.15. Matricea rezultatelor testelor U ANOVA Mann-Whitney (probabilitatea aceleiași valori mediane) *

	Romanești vin roșu	Romanești vin alb	Cricova
s. Romanești - podgoria de struguri roșii	-	0,999	0,999
s. Romanești - podgoria de struguri albi	0,912	-	0,997
or. Cricova - vin roșu	0,971	0,951	-

* calculat pe baza datelor numerice prezentate în tabelul 3.14.

Elementul diagonalei inferioare a matricei reprezintă probabilitățile testului U în timp ce diagonala superioară constă din coeficienții de corelație ρ al lui Spearman. Testul Mann-Whitney U pare să fie mai discriminant decât coeficientul de corelație al lui Spearman prin tendința diferită, adică conținutul mediu de K în ambele tipuri de vinuri se află în limitele unei abateri standard. În această privință, ar trebui să se demonstreze că o anumită cantitate de K se poate găsi în vin ca urmare a utilizării metabisulfidului de potasiu în calitate de antioxidant, dar, în conformitate cu Regulamentul Comisiei (CE) nr. 606/2009 cantitatea de K introdusă în vin sub formă de metabisulfid de potasiu variază între 96 și 135 mg/dm³ pentru vinul roșu și alb, respectiv [169]. Deoarece ambele valori sunt semnificativ mai mici decât rezultatele determinării noastre, rezultă că sursa principală de K este reprezentată de sol.

De menționat este faptul că ENAA a permis determinarea conținutului a șapte elemente majore și 11 oligoelemente, semnificativ mai mult decât cele prezentate în literatură (tabelul 3.16).

Tabelul 3.16. Matricea testului U ANOVA Mann-Whitney (probabilitatea aceleiași valori mediane) și a coeficientului de corelație de rang ρ al lui Spearman*

	Romanești vin roșu	Romanești vin alb	Cricova vin roșu	Cricova vin alb
Romanești - vin roșu	-	0,985	0,963	0,956
Romanești - vin alb	0,809	-	0,971	0,956
Cricova - vin roșu	0,770	0,796	-	0,975
Cricova - vin alb	0,718	0,863	0,986	-

*calculată pe baza datelor numerice reproduse în tabelul 3.14

În același timp, numărul de oligoelemente evidențiate în vin este mai mic decât numărul total de oligoelemente găsite în sol din aceleași locații și prin aceeași metodă.

O altă particularitate constă în faptul că toate oligoelementele găsite în vinuri sunt elemente mai mult sau mai puțin solubile, în timp ce oligoelemente insolubile precum Sc, Re, Hf și Th nu au fost identificate, deși ENAA permite acest lucru. Aceeași remarcă este valabilă și pentru Al, al cărui conținut în vin a fost aproape peste tot în jurul valorii de 1 mg/dm^3 , deși conținutul său în sol a fost de aproximativ 6% (60 g/kg). Din acest punct de vedere, cazul *uraniului* (U) este cel mai reprezentativ. În sol, conținutul său a fost de trei ori mai mic decât cel al Th, dar urme de U au fost găsite în toate vinurile, în timp ce Th nu a putut fi evidențiat în niciun eșantion, în ciuda sensibilității ENAA, care este aproape aceeași pentru ambele elemente.

As, considerat un element toxic, a fost prezent într-o concentrație nesemnificativă doar în vinul Cricova (roșu și alb), deși conținutul său în solul ambelor podgorii a depășit de câteva ori conținutul atât UCC cât și AS, o particularitate specifică solurilor din Moldova, raportată anterior de Jigau și colab. (2013) [167].

Un test *U* ANOVA Mann-Whitney a arătat că, în ceea ce privește conținutul celor 18 elemente, toate soiurile de vin examinate sunt apropiate, cu o probabilitate care variază între 0,718 și 0,986, ultima valoare fiind înregistrată în cazul viței de vie din podgoria Cricova (tabelul 3.17). Aceeași constatare a fost confirmată de matricea corespunzătoare a coeficientului de corelație a rangului al lui Spearman ρ ale cărui valori, ca și în cazul solului, au depășit 0,950 la $\rho < 0,01$.

Elementul matricei diagonale inferioare reprezintă probabilitățile testului *U*; distribuțiile elementelor au aceeași mediană, în timp ce diagonala superioară este alcătuită din coeficienții de corelație de rang ai lui Spearman ρ . Conform testului *U-ANOVA*, vinurile Cricova par a fi mai omogene.

3.4. Relația dintre compoziția elementală a solurilor și vinurile corespunzătoare

Relația dintre concentrațiile unui element considerat în vin și conținutul său în sol este mai bine exprimată, așa cum am menționat anterior de factorul de transfer FT. A fost observată existența unei corelații destul de bune între concentrația în vin și factorul de transfer al celor 18 elemente examinate. În consecință, la $p < 0,01$, coeficientul de corelație a variat între 0,648 în cazul vinului roșu Românești și 0,837 pentru vinul alb Cricova.

Rezultatele prezentate în tabelul 3.18 arată, pentru majoritatea elementelor esențiale - Na, Mg, K, Ca, Fe și Br (Jigau și colab. 2013), un FT mai mare de 1 mg/l, cele mai mari valori aparținând lui K în toate vinurile: $21 \pm 12 \text{ mg/dm}^3$ pentru vinul alb Românești și $36 \pm 5 \text{ mg/dm}^3$ în

cazul vinului roșu Romanești. Este interesant să remarcăm valori mai mari ale FT pentru Br 35 ± 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ și Rb 16 ± 2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ în cazul vinului roșu Romanești.

Tabelul 3.18. Valorile numerice \pm incertitudinea combinată a factorilor de transfer, exprimate în $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ pentru toate vinurile cercetate

Element	Romanești - vin roșu	Romanești - vin alb	Cricova - vin roșu	Cricova - vin alb
Na	4,5 \pm 2,2	3,9 \pm 0,3	2,7 \pm 0,6	2,7 \pm 0,8
Mg	5,3 \pm 1,0	4,6 \pm 0,9	3,6 \pm 0,6	4.3 \pm 1,2
Al	0,02 \pm 0,02	0,3 \pm 0,01	0,02 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01
K	36 \pm 5	21 \pm 14	27 \pm 5	32 \pm 6
Ca	5 \pm 2	6 \pm 4	7 \pm 2	7 \pm 3
Mn	2,0 \pm 0,3	1,8 \pm 0,4	1,3 \pm 0,2	1,4 \pm 0,3
Fe	0,1 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1	0,04 \pm 0,03	0,03 \pm 0,02
Co	0,5 \pm 0,3	0,8 \pm 0,1	0,4 \pm 0,1	0,3 \pm 0,1
Ni	1,2 \pm 0,3	0,9 \pm 0,3	0,5 \pm 0,3	0,6 \pm 0,1
Zn	6 \pm 3	8 \pm 1	16 \pm 7	8 \pm 1
As	-	-	0,03 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01
Br	35 \pm 12	13 \pm 14	8 \pm 3	12 \pm 5
Rb	16 \pm 2,0	11 \pm 5	17 \pm 3	17 \pm 3
Sr	12 \pm 4	7 \pm 4	7 \pm 3	6 \pm 2
Sb	0,5 \pm 0,2	0,5 \pm 0,2	0,7 \pm 0,5	0,7 \pm 0,3
Cs	0,6 \pm 0,2	0,6 \pm 0,5	1,7 \pm 0,6	1,4 \pm 0,03
Ba	0,7 \pm 0,7	0,3 \pm 0,1	0,2 \pm 0,1	0,2 \pm 0,1
U	0,05 \pm 0,03	0,1 \pm 0,03	0,05 \pm 0,02	0,05 \pm 0,01

Dimpotrivă, As are un FT foarte scăzut de $0,03 \pm 0,01$ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dacă în cazul Br, FT-ul superior ar putea fi explicat prin faptul că Br este un element aproape esențial pentru dezvoltarea viței de vie, iar în cazul Rb, o posibilă explicație ar putea fi legată de raza ionică a Rb egală cu 1,52 ppm, mai aproape decât oricare alte elemente alcaline cu raza ionică a K de 1.37 ppm [170].

Analiza discriminatorie a vinului

Ultimul obiectiv al acestui studiu a fost găsirea unei tehnici statistice adecvate care ar putea diferenția vinurile cercetate în funcție de soi și locație. În cazul nostru, cele mai bune rezultate privind clasificarea tuturor vinurilor examinate în funcție de podgorie și tip au fost obținute prin utilizarea AD, prin examinarea tuturor celor 18 elemente majore și oligoelemente constitutive. După cum au arătat datele din literatură, aceeași tehnică a fost folosită cu succes pentru clasificarea vinurilor în funcție de originea lor [72, 130] sau soi [130]. Rezultatele finale sunt ilustrate de diagrama dublă rădăcină $2 \times$ rădăcină 1, prezentată în figura 3.12.

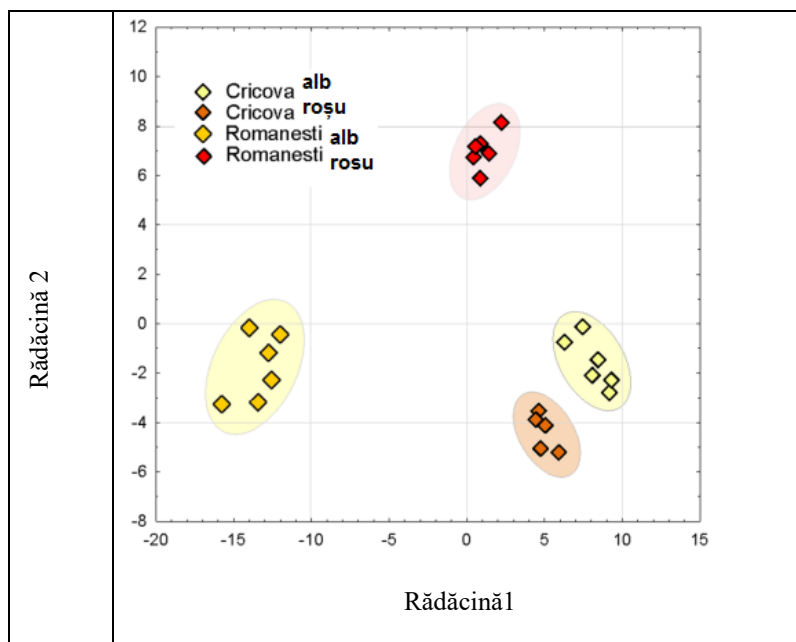


Figura 3.12. Diagramă dublă de diferențiere dintre rădăcină 2 și rădăcina 1 care ilustrează rezultatul analizei discriminatorii a celor 24 seturi de vinuri examinate

Se poate remarca faptul, că vinurile sunt perfect discriminate, atât după soi, cât și după proveniență (podgorie). Astfel, rădăcina 1 permite o discriminare completă între vinul alb de Romanesti și toate celelalte, în timp ce rădăcina 2 demonstrează mai bine vinurile roșii de Romanesti. În același timp, din acest punct de vedere, vinurile Romanesti par să fie mai diferite între ele în ceea ce privește tipul, în timp ce cele de Cricova formează un grup cel mai compact. Indiferent de aceste considerente, analiza discriminatorie a permis o discriminare simultană a tuturor tipurilor de vin atât în privința soiurilor, roșu și alb, cât și în privința podgoriei, s. Romanesti și or. Cricova [157].

3.5. Argumentarea caracteristicilor de compoziție a vinurilor materie primă pentru spumante de calitate DO „CRICOVA”

Componenta olfactivă a vinurilor este una dintre însușirile cele mai atractive ale vinurilor, mult apreciate de consumatori. Este constituită dintr-un ansamblu de compuși care au ca origine strugurii (aroma varietală), fermentația alcoolică și malolactică (aroma secundară) și multiplele reacții chimice care se desfășoară în perioada de păstrare și învechire a vinurilor (aroma terțiară) când se dezvoltă cele mai rafinate senzații olfactive ce formează aroma vinului. Din punct de vedere chimic fac parte dintr-o diversitate de compuși: alcoolii, compuși carbonilici, esteri, compuși terpenici și pirazinici, norisoprenoide, fenoli volatili și mulți alți.

Astfel, ameliorarea calității vinurilor spumante în baza utilizării regimurilor tehnologice moderne de producere a vinurilor materie primă cu păstrarea maximală a complexului aromatic volatil, constituie un obiectiv primordial.

3.5.1. Analiza corelației dintre conținutul acizilor organici și aprecierea organoleptică a vinului materie primă pentru spumante

Acizii fac parte din structura fundamentală a vinului. Aciditatea este unul din factorii importanți ai structurii unui vin ce conferă acestuia prospețime, facilitează solubilitatea substanțelor colorante și odorante din pieleț [202, 203]. Un alt rol important al acizilor este acela de selecție a microflorei prezentă în vin, în același timp favorizează înmulțirea și activitatea drojdiilor. În cazul vinurilor este căutat întotdeauna echilibrul prezenței acizilor. Astfel, aciditate mare amplifică senzația de amar inducând senzația de uscăciune însă pe de altă parte facilitează păstrarea și conservarea vinului, conferă prospețime și compensează lipsa de structură a acestuia. În structura vinului, pe lângă acizii organici sunt prezenți într-o proporție redusă și acizii minerali (1 g/dm^3) ce se găsesc sub formă de săruri neutre (sulfati, cloruri, fosfați de potasiu, etc.). Acizi organici de bază, care formează aciditatea totală și care se află în vin sunt tartric, malic, citric (cu pondere de circa 90% din), succinic și lactic. Aciditatea volatilă este conferită de prezența acidului acetic.

Originea acizilor organici este în rădăcina și în frunzele viței de vie. Dacă la sfârșitul perioadei de creștere a strugurilor, prezența acizilor în boabele de struguri este mare (cca 20 – 35 g/dm^3 exprimată în acid tartric), pe măsură ce se apropie de perioada de pângă aceasta scade. Ca urmare a metabolizării intense a glucidelor în procesul de respirație se formează în principal acidul malic, tartric și succinic. În perioada de pângă dispare treptat gustul acru datorat conținutului ridicat de acizi organici, dar în același timp are loc și o percepție mai accentuată a gustului dulce determinat de creșterea conținutului de zaharuri.

În general, gustul acru al oricărui aliment semnifică prezența acizilor, cărora le este caracteristic. Majoritatea acizilor din alimente sunt acizii organici; puținele excepții se referă la acidul carbonic și cel fosforic, care sunt adăugați în unele băuturi răcoritoare. Aciditatea este cea care dă prospețime vinurilor; un vin cu aciditate redusă este plat, lipsit de personalitate, în timp ce un vin cu aciditate ridicată este dur, uneori agresiv. Aciditatea vinului accentuează astringența taninurilor la degustare și influențează nuanța și stabilitatea culorii.

Aciditatea din vinuri are două componente importante: fixă și volatilă. Aciditatea volatilă este suma acizilor din vin care pot fi îndepărtați prin distilare; în general este vorba de acidul acetic, la care se adaugă și urme ale altor acizi omologi, precum formic, propionic, succinic, lactic. Dacă este în limitele acceptate de legislație aciditatea volatilă contribuie în mai mică măsură la crearea senzației de acru în vinuri; în schimb la depășirea limitelor conduce la o senzație percepută ca foarte agresivă. Pentru gustul acid și aroma vinurilor, doi acizi sunt foarte importanți: acidul malic și acidul tartric. Amândoi se găsesc în mod natural în struguri. Acidul malic este responsabil pentru gustul acru. Odată cu coacerea strugurilor, o mare parte din acidul malic este convertită în zaharuri, de unde apare și gustul de dulce. Pe măsură ce strugurii se maturizează, acesta este convertit treptat în zaharuri, dar și în acid tartric. Proporția finală de acid malic și tartric se poate dovedi potrivită pentru o mare varietate de vinuri; cu alte cuvinte, la degustare, în contextul prezentei alcoolului, a zaharurilor și a celorlalți constituenți ai vinului, aciditatea acestuia poate fi apreciată în multe cazuri drept corespunzătoare, mai ales în ceea ce privește vinurile albe. Din aciditatea mustului aproape 90% se datorează acizilor tartric și malic, care sunt extrași din struguri în timpul zdrobirii și presării acestora. Din acest motiv, alături de acidul citric, sunt considerați acizii majori ai produselor viti-vinicole.

În studiul dat experimental s-au obținut trei tipuri de vinuri materie primă pentru spumante Pinot *Noir* din roada 2014, prin diferite scheme tehnologice de fabricare (metoda clasică, metodă directă și macerare) și s-a efectuat o evaluare calitativă a vinurilor prin prisma acizilor tartric, citric, malic, succinic și acetic cu ajutorul tehnicii HPLC. Rezultatele studiului sunt prezentate în tabelul 3.19.

Tabelul 3.19. Conținutul acizilor organici în vinul materie primă pentru spumante*

Nr.	Denumirea acidului determinat	Concentrația în masa în funcție de metoda de fabricare, g/dm ³		
		<i>Clasică</i>	<i>Directă</i>	<i>Macerare</i>
1.	Acidul citric	0,596 ±0,016	0,699 ±0,019	0,623 ±0,032
2.	Acidul tartric	1,753 ±0,028	2,335 ±0,056	1,966 ±0,046
3.	Acidul malic	1,928 ±0,022	2,093 ±0,035	1,962 ±0,044
4.	Acidul succinic	0,182 ±0,009	0,230 ± 0,027	0,149 ±0,021
5.	Acidul acetic	0,144 ±0,011	0,134 ±0,017	0,217 ±0,011

* Pinot *Noir*, a.r. 2014, fabricat la C.V. "CRICOVA" S.A.

Prezența acidului tartric în vinul analizat conferă prospețime și fructuozitate. Acidul tartric natural, prezent în struguri, must și vin este izomerul L (+), care rezultă din transformarea biochimică a glucozei. Acidul tartric este stabil din punct de vedere chimic și microbiologic, puține microorganisme fiind capabile să-l utilizeze ca sursă de hrană, cum este cazul bacteriilor care realizează fermentația tartro-propionică. Plecând de la must și până la produsul finit, conținutul în acid tartric scade continuu. În must, acidul tartric se găsește în concentrații de 1-7 g/dm³ (Margalit, 1997) [171]. Se observă concentrația cea mai înaltă în acid tartric în cazul vinului materie primă fabricat prin metoda directă (2.335), care se deosebește nesemnificativ de concentrația vinului fabricat prin macerare (1.966).

Acizii sunt factori principali de conservare a vinurilor [171]. Acidul malic este prezent în vin în cantități mai mici decât acidul tartric, obișnuit între 2 și 4 g/dm³, puterea de aciditate a acestuia este însă mai slabă decât cea a acidului tartric. Evoluția acidului malic, plecând de la must și până la vinul finit, cunoaște aceeași reducere cantitativă ca și acidul tartric. Acesta atinge concentrația maximă (chiar și 20 g/dm³) în boabele strugurilor în momentul în care acestea dau în pârgă. Ulterior intră în acțiune procesele biochimice de descompunere a acidului malic, care este consumat prin reacții chimice, de transformare în decursul unor procese de respirație ale plantei, direct corelate cu temperatura exterioară. Procesele de descompunere sunt cu atât mai intense cu cât temperatura este mai ridicată, și acestea fac ca, în momentul recoltării, concentrația de acid malic să coboare undeva între 1 și 7 g/dm³ [173]. Această dependență de temperatură explică de ce recoltele din anii calzi și secetoși, sau cele din zonele cu climat mai fierbinte, se caracterizează prin nivele mai scăzute de acid malic.

Primăvara anului 2014 în Republica Moldova a fost caldă și cu precipitații. Depășirea a temperaturii medii zilnice a aerului peste 0°C (adică începutul primăverii meteorologice) s-a semnalat pe mare parte a teritoriului, fiind cu 10-14 zile mai devreme față de data medie multianuală. Temperatura medie pe parcursul primăverii a atins +10,9...+12,4°C, ceea ce cu 2,0-2,8°C mai mult față de normă și are loc aproximativ o dată în 10-20 ani. Vreme anormal de caldă s-a înregistrat pe parcursul lunii martie, atunci temperatura medie lunară a fost sporită față de valorile normei cu 5-6°C, ceea ce are loc o dată la 30 ani [172]. Înghețuri de primăvară târzii pe teritoriul RM s-au înregistrat în luna aprilie (intensitatea de 0,1-1,7°C frig, iar la suprafața solului – 0-3°C) atunci când la vița de vie a început circulația sevei. Cantitatea precipitațiilor căzute în decursul primăverii a constituit 90-150 mm (80-120 % din normă). Vremea ploioasă și umiditatea înaltă a

aerului în a doua jumătate a lunii mai au contribuit la dezvoltarea bolilor la vița de vie, ceea ce a necesitat tratamente agrotehnice suplimentare și a redus productivitatea sectorului. Vara a fost caldă și cu precipitații (temperatura medie a aerului pentru acest sezon a constituit în teritoriu +19,3...+22,4°C, fiind cu 0,5-1,5°C mai ridicată față de normă) a condus la o dezvoltare insuficientă a caracterului acid, astfel aspectul de prospețime a fost slab pronunțat.

Acidul malic conferă vinului un gust acidulat [205]. Concentrația acidului malic în vinurile materie primă pentru spumante analizate variază de la 2,093 până la 1.928, în dependență de metoda de vinificare aplicată. Se observă o înaltă concentrație în vinul produs prin metoda directă (2,093), vin care prezintă fructuozitate și prospețime, iar cea mai mică concentrație a fost determinată la vinul produs prin metoda clasică (1,928). De notat, că și acidul tartric, dacă este prea mult are efect nefavorabil asupra vinului, conferindu-i un gust metalic.

Vinul conține cantități mici de acid citric, care variază între 150 și 300 mg/dm³ [173], rar depășind 700 mg/dm³ [174]. Prezența sa în cantități mai mari, eventual peste 800 mg/dm³, este de obicei rezultatul adăugării de acid citric suplimentar în timpul procesului tehnologic, în scopul corectării acidității vinului. În cazul vinurilor analizate conținutul acidului citric variază între 0,699 și 0,596. Acidul citric, prin structura sa spațială este implicat în formarea de combinații complexe cu fierul, reducând astfel pericolul de casare fosfato-ferică și a oxidării vinului [175]. Atacul mucegaiului nobil *Botrytis cinerea* asupra boabelor de struguri are efecte semnificative în privința acidului citric. Dacă unul dintre efectele acestui atac este scăderea concentrației de acid tartric și malic din boabele de strugure, în ceea ce privește acidul citric, și uneori acidul acetic, concentrația acestuia poate crește, ca urmare a sintezei sale de către unele sușe de mucegai [175].

Prezența acidului succinic se datorează activității levurilor, el fiind un produs secundar secretat în timpul fermentației. Acidul succinic rămâne nemodificat și rezistent pe parcursul procesului de maturare a vinului [176]. În vin poate atinge concentrații de 0,5–2 g/dm³ [179]. În vinurile materie primă analizate conținutul se găsește în intervalele 0,149 (metoda de macerare), 0,182 (metoda clasică), 0,230 (metoda directă). S-a observat că această valoare a concentrației acidului succinic este corelată cu tăria alcoolică, acidul succinic reprezentând circa 10% din tăria alcoolică dobândită exprimată în volume. Aceste observații ar putea servi la depistarea fraudelor în vinificație. Concentrațiile medii normale ale acidului succinic în vinurile materie primă analizate denotă influența asupra calităților senzoriale, astfel amplificându-se nota de vinozitate.

Aciditatea volatilă a vinului este conferită de acizii grași din seria acetică: formic, acetic, propionic, butiric, valerianic, caproic etc. Originea lor constă, în principal, din fermentația alcoolică a zaharurilor. Cantitatea de acizi volatili care se formează în vin, este proporțională cu conținutul zaharurilor în mustului. În această ordine de idei, putem menționa că acidul acetic – deosebit pentru caracteristicile organoleptice ale vinului – este principalul acid volatil din vin și reprezintă peste 90 % din totalul acizilor care alcătuiesc aciditatea volatilă a vinului. Acest acid se formează în timpul fermentației alcoolice ca rezultat al reacției secundare de oxidare a acetaldehidei, precum și ca urmare a activității anumitor bacterii. Levurile *Saccharomyces cerevisiae* produc în mod normal cantități limitate de acid acetic, în musturile din recolte sănătoase, cu concentrații obișnuite de zahăr. Concentrația sa „normală” variază între 200-400 mg/dm³, fiind influențată de sușa de levuri [212, 226]. În vinurile materie primă analizate concentrațiile de acid acetic variază între 0,134 (metoda directă) și 0,217. Până la acest nivel de 0,2–0,4 g/dm³ prezența sa nu este sesizată la degustare, ceea ce a fost adeverit de către degustători, și nu influențează dăunător calitatea vinurilor.

3.5.2. Influența levurilor selecționate asupra caracterului aromatic al vinurilor materie primă pentru spumante

Aroma prezintă un aspect important al vinurilor materie primă pentru spumante, la care componentele de aromă tipică de soi au adesea o contribuție determinantă. Pe tot parcursul procesului tehnologic de vinificare microorganismele sunt prezente : în fluxul tehnologic de elaborare, limpezire, stabilizare și filtrare. Dintre aceste microorganisme unele și-au demonstrat utilitatea, altele caracterul nefast, iar altele sunt încă fără efect cunoscut. Cele mai importante sunt levurile selecționate, deoarece prin propriul lor metabolism influențează în mod direct compoziția vinului rezultat.

Levurile sunt ciuperci unicelulare ce se reproduc prin înmugurire; aceste microorganisme sunt capabile să consume glucoza urmând două căi metabolice diferite în funcție de condițiile mediului respectiv și de obiectivul urmărit; prin respirație în prezența oxigenului, glucoza este transformată în dioxid de carbon și apă, astfel încât pe această cale se obține o biomasă de celule de drojii la nivel industrial; prin fermentație în absența oxigenului, glucoza este transformată în alcool și dioxid de carbon alături de alți produși secundari și de aceea această cale biochimică este cea utilizată în vinificație. Mai mult de atât, levurile influențează buchetul caracteristic vinului, prin modificări a compușilor aromatici din struguri [215-219]. Vinificatorii optează pentru drojdiile

selecționate, pentru a asigura o fermentație predictibilă și completă, fără surprize. Utilizarea levurilor selecționate este cu atât mai importantă pentru producătorii din țările cu climat cald, unde strugurii nu reușesc să formeze cantități suficiente de precursori aromatici, prin urmare eliberarea lor în timpul fermentației este critică.

Scopul prezentei cercetări a constat în analiza influenței levurilor selecționate (CK S102 și LittoLevur Elegance) asupra caracterului aromatic al vinului materie primă pentru spumante Pinot Noir, roada anului 2014. Concentrațiile unor componenți ai fracției aromatice organoleptic importanți sunt prezentate în tabelul 3.20.

Tabelul 3.20. Compoziția fracției volatile a vinului materie primă pentru spumante fabricate din soiul Pinot Noir [131]*

№	Compușii chimici**	LitoLevureElegance	CK S102
1	Acetaldehide	0,33	0,48
2	Acetic acid, methyl ester	0,14	0,09
3	1-Propanol	0,38	0,47
5	Acetic acid	0,02	0,02
6	Ethyl Acetate	26,88	26,39
7	Isobutyl alcohol	2,32	2,69
8	1-Butanol	0,04	0,04
9	Isooctane	-	1,84
10	Propanoate <ethyl->	0,05	0,07
11	Propyl acetate	0,10	0,12
12	Acetal	0,33	0,47
13	1-Butanol, 3-methyl- (Isoamyl alcohol)	20,22	20,49
14	1-Butanol, 2-methyl- (Active Amyl alcohol)	2,94	3,49
15	Ethyl isobutyrate	0,03	0,07
16	Isobutyl acetate	0,42	0,44
17	Ethyl butyrate	1,14	1,01n
18	Isovalerate <ethyl->	0,02	0,02
19	1-Hexanol	0,21	0,14
20	Isoamyl acetate	29,91	27,17
21	Isopentyl hexanoate	3,71	4,09
22	Hexyl acetate	2,71	1,68
23	Ethyl octanoate	5,78	6,12
24	Isobornyl acrylate	0,16	0,16
25	Hexanoic acid	-	0,08
26	Ethyl decanoate	1,53	1,67
27	Laurate <ethyl->	-	0,08

*A.r. 2014, producător –C.V. „CRICOVA” S.A”; **-intensitatea semnalului, %.

Pentru testări au fost folosite două tipuri de levuri selecționate : LitoLevurElegance și CK S102. Conform datelor bibliografice, levurile complexe inovaționale au capacitatea de a îmbunătăți componența aromatică și gustativă. Ulterior a fost efectuată analiza compoziției vinurilor materie primă prin metoda GC/MS cu injectarea probelor în stare lichidă direct în coloana capilară, prin micro-extracție în fază solidă (SPME).

Este evident, că vinul materie primă pentru spumante Pinot Noir obținut cu utilizarea levurilor selecționate de tip LitoLevurElegance comparativ cu sușa CK S102 prezintă diferențe neesențiale în compoziția substanțelor cu potențial de arome, ceea ce este dictat, evident, de compoziția materiei prime. Ambele tipuri de drojdii accelerează formarea nuanțelor aromatice cu note fructate pentru LitoLevurElegance și aromă fină cu nuanțe de cuișoare pentru CK S102.

Acetaldehida (prezentă în concentrații reduse în vinurile analizate: 0,33/0,48) - cea mai importantă dintre aldehidele din vin, are o reactivitate foarte mare, specifică grupării carbonil, care o face să intre în reacție cu o multitudine de alți compuși din vin, în particular, cu dioxidul de sulf sau compuși fenolici. Datorită proprietăților sale organoleptice, este ușor de depistat la degustare, chiar și în concentrații reduse. Acetaldehida provine în primul rând din fermentație, proces în cadrul căruia aldehida acetică este, de fapt, precursorul produsului final – etanolul. O parte din acetaldehidă pur și simplu nu se transformă în etanol; este vorba de cantități de 200-220 mg/dm³, cu o medie de circa 70 mg/dm³. Datorită reactivității sale deosebite, acetaldehida liberă din vin se combină cu diverși polialcooli sau alcooli superiori, din aceste reacții rezultând acetali, care contribuie la formarea aromei fructuoase a vinului.

Acetatul de etil prezent în probele analizate în concentrații semnificative (I.S. 26,39 -26,88) este esterul cel mai abundent din vin, deși drojdiile utile din genul *Saccharomyces* îl produc în cantități relativ reduse în cursul fermentației alcoolice. După Ribereau-Gayon P.,1998 [177] pragul de recunoaștere olfactivă a acetatului de etil este de 150mg/dm³ într-un vin al cărui număr calitativ nu a fost precizat; după același autor concentrații de ordinul a 50–80 mg/dm³ din acest compus ar fi favorabile pentru profilul senzorial al vinului. Curba de preferință în funcție de logaritmul zecimal al concentrației în acetat de etil asemănătoare cu cea a etil-4-fenolului, cuprinzând o zonă de ascendență de la 30 la 50 mg/dm³, o zonă staționară de favorabilitate maximă între 50 și 80mg/dm³ și o zonă de declin între 80 și 120mg/dm³ sau între 80 și 150mg/dm³ funcție de exigențele de capacitatea senzorială a degustătorului [225]. În cazul acetatului de etil situația este mai delicată deoarece acest compus transmite vinului o anumită duritate în cavitatea bucală la concentrații

inferioare pragului său de recunoaștere olfactivă; limita de 120 mg/dm^3 mai sus precizată este considerată a fi concentrația acestui compus de la care se percepe o senzație dezagreabilă în cavitatea bucală asemănătoare cu cea provocată de acidul acetic astfel încât putem vorbi de o senzație neplăcută cu caracter sinergic.

Anabolismul lipidelor în cursul multiplicării celulare a drojdiilor este favorabil formării unor concentrații ridicate a compușilor de tipul acil-S-CoA. Experiența practică a demonstrat că formarea acestor esteri este favorizată de anaerobioză și de metabolismul fermentativ al celulelor de drojdie [227]. În tehnologia vinurilor albe, limpezirea musturilor favorizează formarea acestor compuși de către celulele de drojdie. Concentrații însemnate din acești esteri etilici sunt absorbite de către celulele de drojdie, iar enzimele esteraze din zestrea acestor celule pot hidroliza o parte importantă din acești esteri după fermentația alcoolică [191].

Esterii etilici sunt mai abundenți în vinurile albe decât în cele roșii, însă valorile medii găsite pentru cele două tipuri de vinuri sunt foarte asemănătoare [122]; valorile extreme variază între $0,01$ și $1,8 \text{ mg/dm}^3$ pentru butanoatul de etil, de la urme până la $3,4 \text{ mg/dm}^3$ pentru hexanoatul de etil (cu o medie de $0,3 \text{ mg/dm}^3$), de la $0,05$ la $3,8 \text{ mg/dm}^3$ pentru octanoatul de etil (cu o medie de $0,4 \text{ mg/dm}^3$) și de la urme la $2,1 \text{ mg/dm}^3$ pentru decanoatul de etil (cu o medie de $0,1 \text{ mg/dm}^3$). La rândul lor, pragurile de diferență olfactivă variază de la $0,08 \text{ mg/dm}^3$ pentru hexanoatul de etil, la $0,58 \text{ mg/dm}^3$ pentru octanoatul de etil și la $0,51 \text{ mg/dm}^3$ pentru decanoatul de etil [194].

Cei patru esteri etilici menționați mai sus și prezenți în vinurile analizate exercită adeseori un rol foarte important în profilul olfactiv al vinurilor tinere; dintre aceștia, hexanoatul de etil ($3,71 - 4,09$) exercită o influență deosebită deoarece pragul său de percepție senzorială este net inferior concentrației medii ce se semnalează în majoritatea vinurilor; hexanoatul de etil, ca de altfel și ceilalți 3 esteri etilici, ating adeseori prin concentrațiile semnalate în vin pragurile lor de recunoaștere senzorială; având în vedere că profilul lor aromatic este asemănător, intensitatea olfactivă se poate cumula datorită unui efect sinergic; profilul lor odorant domină adeseori caracterul olfactiv al vinurilor tinere cu însușiri senzoriale modeste ce poate deveni puternic dezagreabil [145, 204]. Acești esteri etilici participă la acea trăsătură senzorială importantă, pe care vinificatorii au denumit-o vînozitate.

În concentrații foarte reduse cu mult inferioare pragurilor lor de percepție olfactivă a fost depistată prezența profanatului de etil ($0,05/0,07$) și a izobutanoatului de etil ($0/1,01$). Formarea acestor compuși pare a fi legată de aportul de oxigen administrat în cursul fermentației alcoolice cât

și de concentrația mediului fermentativ în acid nicotinic care favorizează decarboxilarea oxidativă a acizilor α -cetonici. Izobutanoatul de etil și izopentanoații de etil ar putea fi responsabili de anumite mirosuri ce amintesc pe cel de mere, un miros pe care îl percepem adesea în vinurile albe [209].

Cei mai importanți acetati ai alcoolilor superiori prezenți în vinurile analizate sunt ai metil-3-butanol-1 (alcoolul izoamilic, prezent în ambele vinuri: 20,22-20,49) și ai hexanolului-1 (0,21-0,14), la care se pot adăuga acetati de metil-2-butanol-1 (alcoolul izoamilic optic activ) și metil-2-propanol-1, care au aproape aceeași nuanță olfactivă. La originea acestor compuși se află alcooliza enzimatică a acetil-S-CoA sub acțiunea celulelor de drojdii; abundența lor este legată mai ales de formarea compusului intermediar care este acetil-S-CoA și de posibilitatea neutilizării acestuia de către celulele de drojdii în scopul obținerii altor compuși. Se pare că factorul determinant pentru formarea acetatilor de alcooli superiori ar fi lipsa oxigenului din mediul fermentativ, așa cum se întâmplă în cazul utilizării tehnicii de vinificație prin macerație carbonică. Prezența alcoolilor superiori este în mod evident indispensabilă însă concentrația acestora are un rol mai puțin important în formarea acestor compuși. Acești acetati se hidrolizează mai rapid decât esterii etilici. Mai mulți cercetători [122, 178] au observat pentru acetatul de izoamil o pierdere de ordinul a 50 % în cursul unei păstrării timp de 6 luni la 20°C.

Există posibilitatea formării în vinuri și a altor esteri, plecând de la omologii superiori ai acetil-S-CoA și de la alcooli cu mai mult de doi atomi de carbon. Este foarte probabil, ca o parte din acești esteri să posedă capacități odorante de același ordin de mărime ca cel al esterilor etilici și ai acetatilor, însă prezența lor în cantități infime sau sub formă de urme, ceea ce diminuează interesul pentru studierea lor. O excepție pare a fi hexanoatul de izopentil, semnalat în vinurile analizate (3,71-4,09). Izopentanolii sunt cei mai abundenți alcooli superiori, astfel hexanil-S-CoA se formează în cursul fermentației alcoolice sub acțiunea enzimatică a celulelor de drojdii [206].

Vinurile obținute cu utilizarea diferitor levuri selecționate au fost apreciate cu aceeași de puncte organoleptice de 8,20, posedând o culoare alb - verzuie, aromă expresivă de fructe, gust echilibrat, subtil. Așa dar, ambele tipuri de drojdii selecționate sunt recomandate pentru producerea de vinuri materie primă pentru spumante, deoarece asigură calități organoleptice echivalente păstrând în același timp criteriul de originalitate și tipicitate.

3.6. Influența tratărilor tehnologice a vinurilor materie primă asupra compoziției fizico-chimice a asamblajelor pentru vinurile spumante de calitate

Presarea este cel mai crucial moment, cu impact major asupra calității sucului. În scopul stabilirii influenței regimurilor de presare a strugurilor Pinot Noir în a. 2015 au fost investigate regimurile de presare a strugurilor și influența acestora asupra indicilor de calitate a vinurilor spumante. Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în tabele 3.21, 3.22 și 3.23.

Tabelul 3.21. Indici fizico-chimici ai mustului obținut în funcție de fracția de presa a strugurilor

Parametrul	Răvac 40 dat/t	Răvac+I fracție	II+III fracție
Concentrația în masa a zaharurilor, g/dm ³	180	179	178
pH	3,1	3,2	3,4
Aciditate titrabilă, g/dm ³	8,3	7,5	6,3
Acizi fenolici (acid galic) total mg/dm ³	8,8	10,4	14,0

* $P \leq 0,05$

Au fost obținute 1000 l de must Răvac cu randamentul 40 dat/t, 500 l de must Răvac+I fracție, și 500 l de must din II+III fracție. Prin urmare, au fost obținute trei partide de vinuri materie primă, supuse ulterior fermentației secundare. Din tabelul 3.21 se constată, că deși concentrația în masă a zaharurilor și valoare pH variază neesențial, aciditatea titrabilă se reduce esențial., iar conținutul de acizi fenolici crește considerabil.

Tabelul 3.22. Indici fizico-chimici ai vinurilor materie primă obținute în dependență de fracția de presa a strugurilor*

Parametru	Răvac 40 dat/t	Răvac+I fracție	II+III fracție
Concentrație alcoolică, %vol.	10,5	10,5	10,3
Concentrația în masa a zaharurilor, g/dm ³	2,0	1,8	2,3
pH	3,01	3,09	3,39
Aciditate titrabilă, g/dm ³	8,1	7,3	6,2
Acizi fenolici total fenolici (acid galic) mg/dm ³	8,8	10,4	14,0

* $P \leq 0,05$

Concentrația alcoolică, concentrația în masă a zaharurilor și valoarea pH variază neesențial și în vinul materie primă, obținut din cele trei fracții (tabelul 3.22). Însă, aciditatea titrabilă se reduce

esențial, iar conținutul de acizi fenolici depășește, respectiv, de 1,2 și 1,6 ori valoarea din fracția răvac.

Tabelul 3.23. Indici fizico-chimici ai spumantelor de calitate obținute în a.r. 2015 în dependența de fracția de presa a strugurilor*

Parametru	Răvac 40 dat/t	Răvac+I fracție	II+III fracție
Concentrație alcoolică, %vol.	12,3	12,7	12,4
Concentrația în masa a zaharurilor, g/dm ³	1,2	1,1	1,5
pH	3,0	3,1	3,3
Aciditate titrabilă, g/dm ³	7,0	6,5	5,8
Acizi fenolici total fenolici (acid galic) mg/dm ³	3,6	4,6	6,4

*P ≤ 0,05

Aceeași situație se constată și în vinurile spumante obținute din aceste fracții după 6 luni de maturare (tabelul 3.23). Deși primii 3 parametri variază neesențial (concentrația alcoolică, concentrația în masă a zaharurilor și valoarea pH), aciditatea titrabilă este esențial mai redusă, iar conținutul de acizi fenolici – considerabil mai înalt.

În figura 3.13 este prezentat aspectul spumantelor obținute din aceste 3 fracții de presă după 6 luni de maturare. Evident, excesul de polifenoli influențează semnificativ aspectul spumantelor.



Figura 3.13. Vinuri spumante de calitate după 6 luni de maturare obținute din diferite fracții de presă din soiului Pinot Noir a.r. 2015: răvac 40 dat/t; răvac+I fracția; II+III fracție

Din figura 3.13. este evident că regimul de presare a strugurilor este un proces tehnologic cu influență primordială asupra riscului de oxidare a vinului. Utilizarea fracției I împreună cu răvac

pentru fabricarea vinurilor spumante de calitate conduce la scăderea calității prin obținerea spumantelor de culoarea galbenă oxidată, iar aroma își pierde tipicitatea. Evident, utilizarea fracțiilor II și III este inadmisibilă pentru fabricarea spumantelor de calitate.

3.7. Sinteza problematicii tratate în capitolul 3 și a rezultatelor obținute

A fost realizat un studiu de validare a metodei ICP-AES pentru stabilirea efectului de matrice și a gradului de recuperare a 11 microelemente din vinuri seci și demiseci. Pentru elementele supuse validării au fost pregătite probe cu standard intern (concentrații pre-stabilite); testările au inclus gradele de diluție 1:50 și 1:5. Pentru majoritatea elementelor examinate se atestă o recuperare în limitele admisibile ($100 \pm 10\%$). Categoria vinului nu a avut un impact esențial asupra ratei de recuperare. Totuși, pentru unele elemente (Cu, Sr, Ba) în probele de vin alb d/dulce cu diluție 1:5 rezultatele recuperării diferă esențial față de probele cu diluție 1:50. Acest lucru poate fi legat de efectul de matrice al glucidelor.

Pentru validarea metodei ICP-AES au fost comparate rezultatele obținute prin metoda ICP-AES cu rezultatele obținute prin analiza de activare a neutronilor (NAA), care nu necesită digestia prealabilă a eșantionului, fiind considerată metodă absolută de analiză. Cercetările au fost realizate pe 22 probe de vinuri albe și roșii provenite din zona viti-vinicolă "Codru", de la doi producători (Cricova și Romanești). Analizele efectuate au permis de a scoate în evidență corelația excelentă dintre metode. Conținutul elementelor majore (K, Ca, Mg și Na) a fost în concordanță cu valorile raportate pentru alte zone viticole. Analiza discriminatorie a datelor în dependență de producători atestă o reproductibilitate excelentă a rezultatelor. Elementele Mg și Al pot fi definite drept „amprentă” reprezentativă pentru gruparea vinurilor în funcție de producător și plantații, chiar dacă acestea provin din aceeași zonă viti-vinicolă

Pentru stabilirea profilului microelemental al vinurilor provenite dintr-o anumită plantație și de la un anumit producător a fost realizat un studiu care a inclus analiza a 35 de elemente în solurile din podgoriile selectate și 18 elemente în vinurile fabricate din strugurii proveniți din aceste plantații (or. Cricova și s. Romanești). Pentru a caracteriza relația dintre sol și vin a fost selectat drept descriptor factorul de transfer (FT). O analiză ANOVA detaliată a arătat o similitudine relativ sporită în ceea ce privește distribuția tuturor celor 35 de elemente între solurile de la Romanești și Cricova. Aceeași concluzie a fost confirmată și de valorile numerice ale coeficientului de corelație de rang al lui Spearman ρ , ale cărui valori variază între 0,997 și 0,999 la $\rho < 0,01$. Cu excepția As, al

căruia conținut în solul tuturor podgoriilor a fost de aproximativ 8 mg/kg, conținutul tuturor poluanților industriali posibili Co, Ni și Zn a fost apropiat de conținutul corespunzător al crustei continentale superioare, ceea ce atestă absența unei contaminări antropogene detectabile, conținutul sporit de As fiind considerat ca o particularitate locală.

A fost remarcată o corelație importantă între concentrația în vin a microelementelor și factorul de transfer din sol al elementelor examinate. În consecință, la $p < 0,01$, coeficientul de corelație a variat între 0,648 și 0,837. Pentru majoritatea elementelor esențiale: Na, Mg, K, Ca, Fe și Br FT depășește 1 mg/l, cele mai mari valori fiind atestate pentru K în toate vinurile examinate. Dimpotrivă, As și Al prezintă un FT foarte redus, de $0,03 \pm 0,01$ mg/dm³. Conținutul poluanților industriali posibili - Co, Ni și Zn a fost apropiat de conținutul corespunzător al crustei continentale superioare, ceea ce atestă absența unei contaminări antropogene, deci nu există riscuri ecologice pentru fabricarea produselor vinicole DOC. Pentru diferențierea vinurilor cercetate în funcție de soi, locație și producător a fost utilizată analiza discriminatorie (DA), rezultatele fiind prezentate în formă de diagrama dublă rădăcină $2 \times$ rădăcină 1, ceea ce a permis o discriminare simultană a tuturor tipurilor de vin atât în funcție de soiuri, roșu și alb, cât și a podgoriei de proveniență a strugurilor.

Pentru argumentarea caracteristicilor de compoziție a vinurilor materie primă pentru spumante de calitate DO „CRICOVA” a fost analizat conținutul acizilor organici în vinul materie primă pentru spumante în dependență de metoda de fabricare și analiza influenței levurilor selecționate (CK S102 și LitoLevur Elegance) asupra caracterului aromatic al vinului materie primă pentru spumante, soiul Pinot Noir. Analiza compoziției fracției volatile a vinurilor materie primă, realizată prin metoda GC/MS SPME a demonstrat, că ambele tipuri de drojdii accelerează formarea nuanțelor aromatice cu note fructate pentru LitoLevurElegance și aromă fină cu nuanțe de cuișoare pentru CK S102. Asupra calității vinurilor materie primă pentru spumante influențează semnificativ compoziția complexului de acizi organici, care depinde de anul de roadă, condițiile climaterice, metoda de fabricație. Regimul de presare a strugurilor are un impact direct asupra riscului de oxidare a vinului.

Cercetările efectuate au demonstrat influența levurilor selecționate, a metodei de fabricație și a regimului de presare a strugurilor asupra calității vinurilor materie primă pentru spumante și a produsului finit, care pentru spumantele DOC necesită de a fi constante, indiferent de anul de roadă și de condițiile climaterice.

4. ELABORAREA TEHNOLOGIEI DE FABRICARE A VINURILOR SPUMANTE DE CALITATE CU DENUMIRE DE ORIGINE PROTEJATA “CRICOVA PINOT NOIR”

Vinurile cu denumire de origine protejată se produc conform tehnologiei tradiționale sau tehnologiei originale, din struguri de calitate înaltă de anumite soiuri, cultivați pe podgorii strict delimitate, în condiții ecologice specifice locului concret, indicat în denumirea vinului. Obținerea, maturarea, condiționarea și îmbutelierea vinului și altor produse vinicole DOC se efectuează în arealul geografic de producere a strugurilor strict delimitat prin documente speciale [179].

4.1. Delimitarea și specificarea ariei geografice pentru vinuri spumante de calitate cu denumire de origine „CRICOVA”

Arealul de cultivare a strugurilor destinați producției de vinuri cu denumire de origine reprezintă regiunea sau localitatea unde se cultivă strugurii, din care se obține vin cu calități deosebite și caracteristici tipice, determinate de spificul producerii [179]. Moldova este situată în partea de Sud-Est a Europei. La Nord, Est și Sud ea se mărginește cu Ucraina, iar la Vest – cu România. Ocupă o suprafață de 33,8 mii km². Teritoriul Moldovei are o întindere de la Nord la Sud de 339 km, de la Vest la Est – 155 km. Altitudinea minimă se află pe litoralul de nord-vest al lacului Cahul și constituie 3 m., iar cea maximă – dealul Bălănești ce constituie 428 m [180].

În anii 2016 - 2018 au fost efectuate lucrări pentru argumentarea agro-economică și organizarea terenului de înființare a plantațiilor viticole (arealul „CODRU”) și anume în or. Cricova, mun. Chișinău și or. Criuleni, raionul Criuleni respectiv. Descrierea terenurilor este prezentată în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Amplasarea terenului pentru plantații viticole ale CV ”Cricova” *

Parametrii de descriere terenului	or. Cricova, mun. Chișinău	or. Criuleni, r-nul Criuleni
Zona agro-pedo-climatică	Zona Centru	Zona Centru
Latitudine	47°14’	47°17’
Longitudine	28°86’	28°83’
Altitudine	160-195 m	100-140 m
Distanța până la or. Chișinău, km	16	17
Distanța până la cea mai apropiată vinărie (SA „CRICOVA” CV), km	2,5	4,5

**Alcătuit de autor după datele prezentate în Studiul Tematic privind domeniul viniviticol în Republica Moldova, Recensămîntul General Agricol 2011, accesibil la: https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Recensamint_agricol/Studiul_viniviticol_ro.pdf.*

Reieșind din datele expuse în tabelul 4.1 putem concluziona, că sectorul or. Cricova cu altitudinea 160-195 m este favorabil pentru cultivarea viței de vie. Referitor la terenul în or. Criuleni cu altitudinea 100-140 m, care este favorabilă pentru cultivarea viței de vie, există sub pericol regiunea laturilor 21-30 și 40-48 aria căroră este circa 0,5 și 3,0 ha cu altitudinea sub 100 m. În cazul acesta sunt posibile pierderi în cantitate și calitate strugurilor, ca urmare a afectării în unii anii de către înghețurile târzii de primăvară, înghețurile timpurii de toamnă și temperaturile negative din perioada iernii. Dar reieșind din cele expuse, pe sectorul acesta a fost plantat soiul de selecție nouă relativ rezistent – Legenda.

În Republica Moldova pentru cultivarea viței de vie sunt preferabile terenurile amplasate în pante. Pantele sunt descrise prin altitudinea, gradul de înclinare (până la 6 grade), expoziția și forma versanților. Descrierea sectoarelor în cercetare, privind relieful este redată în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Caracteristica terenului pentru plantații viticole ale CV ”Cricova”*

Nr. tarlalei	Suprafața totală, ha	Suprafața sectorului soiului Pinot Noir, ha,	Expoziția pantei						
			S	S/E	S/V	N/E	N/V	N	E
or. Cricova, mun. Chișinău 1-5	151,43	14,73				+	+	+	+
or. Criuleni, r-nul Criuleni 1-2	200,0	34,0	+	+	+				

**Alcătuit de autor după datele prezentate în Studiul Tematic privind domeniul viniviticol în Republica Moldova, Recensământul General Agricol 2011, accesibil la: https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Recensamint_agricol/Studiul_viniviticol_ro.pdf.*

În alegerea direcției rândurilor este necesar de ținut cont de necesitatea rezolvării problemei ce ține de iluminarea mai bună a butucilor pe tot parcursul zilei. Optimală este amplasarea rândurilor în vie de la nord spre sud [97]. Din datele redade în tabelul 4.2. se relevă, că anume expoziția a influențat la alegerea direcției rândurilor, că terenul în or. Cricova pentru a fi protejat de la curmezișul pantei, este plantat de la S/E spre N/W. Prin astfel de plantare eroziunea solului (cauzată de ploile torențiale), urmare a reliefului cu grad mic de înclinare, este anulată la zero, și prin direcția rândurilor cât și prin înierbarea (naturală sau artificială) a solului. În cazul terenului amplasat în or. Criuleni direcția rândurilor la fel protejează de la curmezișul pantei de la S/E spre N/V, cu abatere de la direcția S/N de circa 45 grade.

Ceea ce privește însuși expoziția pantei S, S/E, S/V, E, toate sectoarele sunt favorabile pentru cultivarea viței de vie. Doar din cauza expoziției N/E a terenului amplasat în or. Cricova în unii ani, strugurii ar putea să nu capete calitatea necesară pentru obținerea unor vinuri de calitate înaltă.

Condițiile agro-climatice includ mai mulți indicatori: suma temperaturilor active, durata perioadei de vegetație, temperatura absolută minimă, temperatura medie lunară, temperatura medie a celei mai calde luni din an, suma precipitațiilor, coeficientul hidrometric etc. Toți acești indicatori sunt prezentați în tabelele 4.3 și 4.4.

La aprecierea terenului pentru cultura viței de vie, o mare însemnătate prezintă proprietățile solului, grosimea orizontului de humus, structura lui, cantitatea de carbonați, reacția solului, nivelul general de fertilitate etc. Indicatori respectivi stau la baza alegerii soiurilor pentru cultivare.

Tabelul 4.3. Condițiile agro-pedoclimatice ale terenurilor din Zona Centru, subzona de stepă și silvostepă*

Indicii examinați	or. Cricova, mun. Chișinău
Altitudinea, față de nivelul mării, m	
Min	50
Max	250
Perioada solară, zile cu soare	300-310
Durata insolației anuale, ore	2100
Inclusive: în luna iulie	250-350
decembrie	40-60
Suma iradierii solare anuale, kkal/cm ³	110
Bilanțul iradierii anuale, kkal/cm ³	50-55
Suma temperaturilor active (peste +10°C) din timpul vegetației	3000-3250
Temperatura medie anuală a aerului, °C	+9,0 -9,5
Temperatura absolut minima a aerului, °C	-24,0 - -26,0
Temperatura medie a aerului în luna cea mai călduroasă, °C	+22,0- +23,0
Durata perioadei cu temperaturi mai mare de +10°C, zile	177-182
Durata perioadei fără înghețuri (zile)	205-215
Perioada înregistrării temperaturii medii peste +10°C	17.04-19.04
Perioada primului îngheț de toamnă	17.09-21.09
Perioada ultimului îngheț de primăvară	03.05-06.05
Precipitații atmosferice anuale, mm Inclusive:	500-550
în perioada cu temperatura mai mica de +10°C	112-550
mai mare de +10°C	388-418
Evaporabilitate potențială, mm	800-850
Coeficientul hidrotermic (CHT)	0,60-0,65
Numărul de secete în 10 ani	2-3

*Alcătuit de autor după datele prezentate în Studiul Tematic privind domeniul viniviticol în Republica Moldova, Recensământul General Agricol 2011, accesibil la: https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Recensamint_agricol/Studiul_viniviticol_ro.pdf.

Analizele solului au fost efectuate de către firma franceză FCM – Consultants-Franck Mazy, care a executat analiza solului în proba medie luată de la adâncimea de 30 și 60 cm, din 5 și 4 profile al or. Cricova și or. Criuleni respectiv. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4.4 [181].

Rezultatele oglindite în tabelul 4.4 stau la baza proiectării și utilizării sectoarelor date pentru cultivarea viței-de-vie.

Tabelul 4.4. Rezultatele analizei de laborator a solului cernoziom luto-argilos

Specificare	or. Cricova, mun. Chișinău					or. Criuleni, r-nul Criuleni			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Profilul	-	-	-	-	-				
Umiditatea higroscopică, %	-	-	-	-	-				
Conținutul de humus, %	-	2,0	-	-	-	2,52	3,59	3,01	3,62
Conținutul de carbonați, %	-	-	-	-	-		-	-	-
<u>Total</u>			<u>9,6</u>			<u>12,0</u>			
<u>Activ</u>			<u>5,9</u>			<u>8,4</u>			
pH în soluția solului	8,4	-	-	-	-	8,33	7,01	7,33	7,49
Elemente migrante, mg/100 gr	-	-	-	-	-				
<u>P₂O₅</u>					<u>2,5</u>	<u>7,1</u>	<u>1,0</u>	<u>1,0</u>	<u>1,4</u>
<u>K₂O</u>					<u>15,4</u>	<u>22,5</u>	<u>22,2</u>	<u>24,2</u>	<u>33,4</u>
Compoziția granulometrică, %	-	-	-	-	-				
<u>Argilă fizică</u>					<u>40</u>	<u>37,2</u>	<u>38,0</u>	<u>36,6</u>	<u>39,8</u>
<u>Nisip fizic</u>					<u>60</u>	<u>62,8</u>	<u>62,0</u>	<u>63,4</u>	<u>60,2</u>

Caracteristica agrochimică a solurilor din plantațiile viticole este prezentată în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5. Caracteristica agrochimică a solurilor din cele două podgorii

Indicii	or. Cricova, mun. Chișinău	or. Criuleni, r-nul Criuleni
Compoziția granulometrică	Luto-argilos	Luto-argilos
Grosimea orizontului A, cm	55	55-60
Grosimea orizontului A și B, cm	90-100	85-90
Rezerve de humus în stratul de sol de 0-100 cm, tone	160	320
Fosfor migrator în stratul de sol de 0-60 cm, mg/100 gr. sol	2,5	1,0-7,1
Potasiu migrator în stratul de sol de 0-60 cm, mg/100 gr. sol	15,4	22,5-33,4
Carbonați în stratul de sol de 0-60 cm, mg/100 gr. sol:		
<u>Active</u>	<u>9,6</u>	<u>8,4</u>
<u>Total</u>	<u>5,9</u>	<u>12,0</u>
Conținutul de argilă ferică, %	38-40	36,6-39,8

Reieșind din indicatorii respectivi putem alege soiuri pentru portaltoi și soiurile de vița de vie. De asemenea, este posibil de calculat necesarul în îngrășăminte organice și minerale, care este recomandat de administrat înainte de desfundat și pe parcursul întregii perioade de exploatare a plantațiilor. Solurile de pe sectoarele analizate sunt valabile pentru cultivarea viței de vie. Pentru ameliorarea indicatorilor solurilor se recomandă aplicarea următoarelor lucrări : administrarea de îngrășăminte organice și minerale până la desfundat, desfundatul calitativ, afinarea adâncă a solului printre rânduri cu administrarea îngrășămintelor organice o dată la 3 ani; utilizarea anuală a îngrășămintelor minerale; utilizarea anuală a micro-îngrășămintelor prin sistemul foliar, etc.

Particularitățile climatice, care au o influență deosebită asupra indicilor de calitate a strugurilor și ca urmare a vinurilor prin influența lor asupra proceselor biochimice și fiziologice în perioada de vegetație a viței de vie sunt prezentate în tabelul 4.6.

Tabelul 4.6. Factorii climatici ai podgoriilor destinate pentru soiul Pinot Noir

Denumirea soiului	Factori climatici		
	Suma temperaturilor active	Perioada de vegetație	Temperatura absolut negativă din timpul iernii
or. Cricova, mun. Chișinău*	2900-3200	176-183	-24,0 - -26,0
or. Criuleni, r-nul Criuleni*	2600-3350	135-185	-24,0 - -26,0
Cerințe particulare a soiului Pinot Noir**	2650-2750	140-145	-22

*Alcătuit de autor după datele prezentate în Studiul Tematic privind domeniul viniviticol în Republica Moldova, Recensământul General Agricol 2011, accesibil la: https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Recensamint_agricol/Studiu1_viniviticol_ro.pdf. **conform [181].

Se constată, că factorii climatici din regiunea analizată corespund cerințelor pentru cultivarea soiului Pinot Noir, atât conform sumei temperaturilor active, cât și perioadei de vegetație. Există, totuși, anumite riscuri referitor la temperatura minimă din timpul iernii.

La alegerea portaltoiului pentru vița de vie s-a ținut cont de conținutul de calcar activ în stratul de sol 0-100 cm. precum și gradul de afinitate a combinațiilor soi-portaltoi. Distanța dintre rândurile de vița de vie a fost determinată în funcție de gradul de înclinare a pantei, tehnica, destinată pentru exploatarea plantației, fertilitatea solului, vigoarea de creștere a soiurilor etc. Toate aceste condiții în Republica Moldova, pot fi asigurate, dacă distanța între rânduri este, de cel puțin 2,0 metri, ceea ce corespunde cerințelor fiziologice ale viței de vie.

În final, distanța dintre rânduri a fost stabilită în funcție de asigurarea terenului cu tractoare și mașinile agricole, cu care se va îngriji plantația viticolă. Distanța între butuci a fost determinată în funcție de fertilitatea solului, puterea de creștere a soiurilor, cerințele Caietului de sarcini al AVV cu IGP/DOP în zona cărei se află sectorul studiat. Modul de conducere a butucilor (sistemul de cultură-protejat, semi-protejat, non-protejat) a fost determinat în funcție de altitudinea terenului, rezistența soiurilor la temperaturile negative din timpul iernii, etc.

Amplasarea combinației soi-portaltoi, schema de plantare, forma butucilor, precum și alți parametri sunt reflectați în tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Indicii agrotehnici pentru vița de vie soiului Pinot Noir din podgoriile analizate

Denumirea Sectorului soiului Pinot Noir	Soiul portaltoi	L dintre rânduri, m	L dintre butuci, m	Numărul Butuc/ha	Roadă planificată t/ha	Forma Butucilor
or. Cricova, mun. Chișinău	101-14	2,5	0,9	4444	8,4	Guyot unilateral
or. Criuleni, r-nul Criuleni	SO-4	2,5	1,2	3333	11,0	Guyot arcuit bilateral

În afara de portaltoiul 101-14 și SO-4 pot fi utilizate Kober5BB, care rezistă la conținutul de calcar activ din sol de peste 14,0%.

Analizând condițiile climatice ale sectoarelor or. Cricova și or. Criuleni se constată, că acestea sunt expuse, în unii ani, afectării de înghețurile târzii de primăvara și înghețurilor timpurii de toamnă.

Înghețurile târzii de primăvară (-0,5...-5,0°C) sunt foarte periculoase, deoarece butucii sunt în vegetație. Impactul este cu atât mai mare, cu cât înghețul a fost înregistrat mai târziu. Ca urmare a afectării butucilor de înghețurile târzii de primăvară, există riscul de pierdere toată a recoltei, dar, până în toamnă butucii vor fi restabiliți. Afectarea are loc la gradele de inflorescențe la -0°C, lăstarii tineri la -1°C; strugurii verzi la -2,0...-3,0°C; mugurii umflați, dar nedeschiși la -3,0...-4,0°C.

Pentru a evita pagubele în urma afectării plantației, pe durata înghețurilor de primăvară sunt recomandate măsurile preventive:

- reținerea zăpezii în scopul prelungirii cu 8-10 zile a terenului de dezmușurire;
- irigarea plantelor înainte de umflarea mugurilor, ceea ce micșorează temperatura solului, frânează activitatea rădăcinilor și procesul de dezmușurire;

- tăiatul în uscat mai târziu. Acest lucru reține cu 10-14 zile procesul de desfacere a mugurilor amplasați pe coada;
- fumigația, se realizează la temperaturi de -2,0...-3,0°C și se obține prin arderea resturilor organice, la care se adaugă cauciucuri care se amplasează sub formă de grămezi (80-100buc/ha). La fel sunt utilizate și brichete (luminări) fumigene (50 buc/ha), care degajă fum alb. Acest procedeu va ridica temperatura aerului cu 2,0...2,5°C. Procedura este eficientă în cazul, când viteza vântului nu este mai mare de 1-2 m/sec, iar umiditatea relativă a aerului este de 85-90%.

Înghețurile timpurii de toamnă sunt cu mult mai puțin importante pentru vegetație și chiar pentru producția lemnului anual, a frunzelor din etajele inferioare și mijlocii, care manifestă suficientă rezistență, astfel încât vătămările, deși au loc, sunt adesea ne semnificative la -1°C sau -2°C. În schimb, strugurii insuficient maturați nu-și continuă procesul în lipsa aparatului foliar distrus la -4,0...-5,0°C. Frunzele mature sunt distruse, iar lemnul rămâne insuficient pregătit pentru iernare.

Pentru diminuarea impactului negativ al înghețurilor timpurii de toamnă, se propun mai multe măsuri:

- încorporarea în decursul verii a îngrășămintelor de potasiu și fosfor, ceea ce stimulează procesul de vegetație a butucilor și contribuie la măturarea mai bună a lăstarilor;
- combaterea bolilor și dăunătorilor, care sunt cauza afectării butucilor, această din urmă sunt mai puțin rezistenți la înghețuri;
- administrarea, concomitentă cu tratarea contra bolilor a micro-îngrășămintelor pentru grăbirea maturării strugurilor și lemnului anual (lăstarilor verzi);
- efectuarea la timp și calitativ a tuturor lucrărilor de îngrijire a solului și butucilor.

4.2. Influența ecosistemului asupra calității strugurilor și vinurilor materie primă pentru spumante

Pentru aprecierea influenței condițiilor ecosistemului asupra indicilor de calitate a strugurilor cultivați în microzona or. Cricova, au fost efectuate cercetări în perioada 2012-2020. Obiectul de cercetare a fost selectat soiul Pinot Noir cultivat în zona or. Cricova și or. Criuleni regiunea Criuleni. Suprafața arealului destinat producerii strugurilor soiului Pinot Noir constituie 14,73 ha la FA-Cricova și 34,0 ha la FA-Criuleni. Strugurii au fost procesați în condițiile fabricii de vinuri CV “Cricova” SA.

Clima Moldovei este temperat-continentală, influențată de masele de aer atlantice dinspre Vest, mediteraneene dinspre Sud-Vest și continental-excesive dinspre Nord-Est. Temperatura medie anuală a aerului este în limitele 9°C-12°C. Precipitațiile anuale diferă de la Nord la Sud, media anuală pe țară fiind aproximativ 600 mm. În tabelul 4.8. sunt prezentate datele statistice referitor la condițiile climaterice în regiunea or. Cricova, bazate pe înregistrările efectuate de către Serviciul Hidrometeorologic de Stat. Datele au fost acumulate la cea mai apropiată stație meteorologică pentru C.V.,„CRICOVA” S.A. – Bălțata”.

În RM anul 2019 a fost caracterizat de un regim termic înalt și cu cantitatea anuală de precipitații în limitele normei. Temperatura medie anuală a constituit în teritoriu +10,6..+12,6°C , depășind norma cu 2,1-3,2°C și pe o mare parte a teritoriului se semnalează pentru prima dată din toată perioadă de observații. Condițiile mediului pe parcursul vegetației în anul 2019 au fost satisfăcătoare pentru formarea recoltei [172].

Tabelul 4.8. Caracteristica condițiilor climatice în regiunea or. Cricova pentru aa. 2012-2019*

Anii	Cantitatea de precipitații, mm						Temperatura, °C			Durata perioadei (zile) cu T medie zilnică de +10°C și mai înaltă	
	Pentru lunile:						Suma T active a aerului de +10°C și mai înaltă	Minima absolută a T aerului,	T medie lunară a aerului a celei mai calde luni		
	IV	V	VI	VII	VIII	IX					
2012	12	38	21	57	44	77	291	4005	-24,7	+25,9	209
2013	17	90	162	44	38	77	435	3687	-14,8	+21,4	214
2014	21	75	40	75	36	21	270	3461	-26,7	+22,5	194
2015	38	18	35	30	14	11	112	3420	-21,8	+23,7	167
2016	36	75	126	3	26	16	309	3552	-21,7	+22,7	192
2017	83	50	53	70	73	49	364	3352	-17,1	+22,2	180
2018	3	35	114	125	6	43	326	3914	-19,8	+22,9	214
2019	32	64	122	37	26	12	277	3776	15,3	+22,8	209

*alcătuită de autor pe baza înregistrările efectuate de către Serviciul Hidrometeorologic de Stat (Bălțata)

La începutul perioadei de vegetație, din cauza regimului termic ridicat și insuficienței de precipitații s-au înregistrat dificultăți pentru vegetația. Deficit de precipitații și regimul termic sporit, care s-a înregistrat în perioada august-noiembrie, au condus la scăderea bruscă a rezervelor de

umezeală productivă în sol, ceea ce a creat condiții negative pentru pregătirea solului pentru dezvoltarea și creșterea acestora în perioada de toamnă. Analiza rezultatelor statistice a sumei temperaturilor active a aerului în anii 2012-2019 denotă, că ultimii ani se înregistrează o creștere semnificativă în comparație cu anii 2007-2011. Datele sunt prezentate în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9. Condițiile climatice în mun. Chișinău, în perioada a.a.2007-2011*

Indicii experimentate	2007	2008	2009	2010	2011
Suma temperaturilor active a aerului, °C	3168	3155	3151	3147	3136
Suma precipitațiilor, mm	480	466	466	734	415
Temperatura absolută maximă, °C	39,5	37,5	36,3	36,0	35,8
Temperatura absolută minimă, °C	-16,0	-15,3	-16,8	-21,8	-19,0

**alcătuită de autor pe baza înregistrările efectuate de către Serviciul Hidrometeorologic de Stat (Balțata)*

În anii de cercetare suma temperaturilor active este mai sporită în medie cu 490 °C, ceea ce influențează la procesul de maturare și în special acumularea zaharurilor în strugurii. În perioada caldă a anului, având o asigurare suficientă cu căldură pentru teritoriul studiat, temperaturile ridicate au, în general, o manifestare negativă asupra recoltei, îndeosebi în lunile august și septembrie.

Efectul pozitiv al temperaturilor se manifestă numai în lunile iunie-iulie. Aceasta se explică prin faptul că în timpul călduros plantele cheltuiesc mai multă energie pentru respirație și transpirație, adică reglarea balanței termice, asigură, totodată, protecția biologică a formării potențialului generativ : coacerea, diferențierea țesuturilor și a mugurilor. Aceasta are loc, însă, în detrimentul recoltei, răsfrângându-se negativ asupra acumulării masei vegetative active fotosintetice și mărimii bobîțelor, precum și asupra formării recoltei (maturarea biologică a strugurilor și lăstarilor).

Un efect absolut diferit al temperaturii se manifestă în cazul conținutului de zahărului în struguri. Asupra procesului de acumulare a zahărului contribuie în mod special temperaturile reci din luna februarie, care se răsfrâng negativ. Însă, temperaturile joase ale celorlalte luni, îndeosebi, cele din decembrie și ianuarie, au o influență minoră. E cazul să accentuăm, că dependența zaharității de condițiile climatice ale perioadei reci este mai mare decât față de cele ale recoltei. Acest lucru confirmă o dată în plus, că zaharitatea depinde într-o măsură mai mare de factorii ecologici oscilanți.

În figura 4.1 este prezentată perioada de cules a strugurilor, soiul Pinot Noir (în perioada anilor 2015-2019). Cu excepția a.2017, culesul strugurilor începe în ultima decadă a lunii august și se finalizează în prima sau a doua decadă a lunii octombrie. Anul 2017 a fost o excepție, culesul

strugurilor fiind început în prima decadă a lunii septembrie și finalizat în a treia decadă a lunii octombrie. Acest fenomen a fost cauzat de condițiile climaterice, care au influențat în mod diferit procesul de acumulare a zaharurilor în struguri.

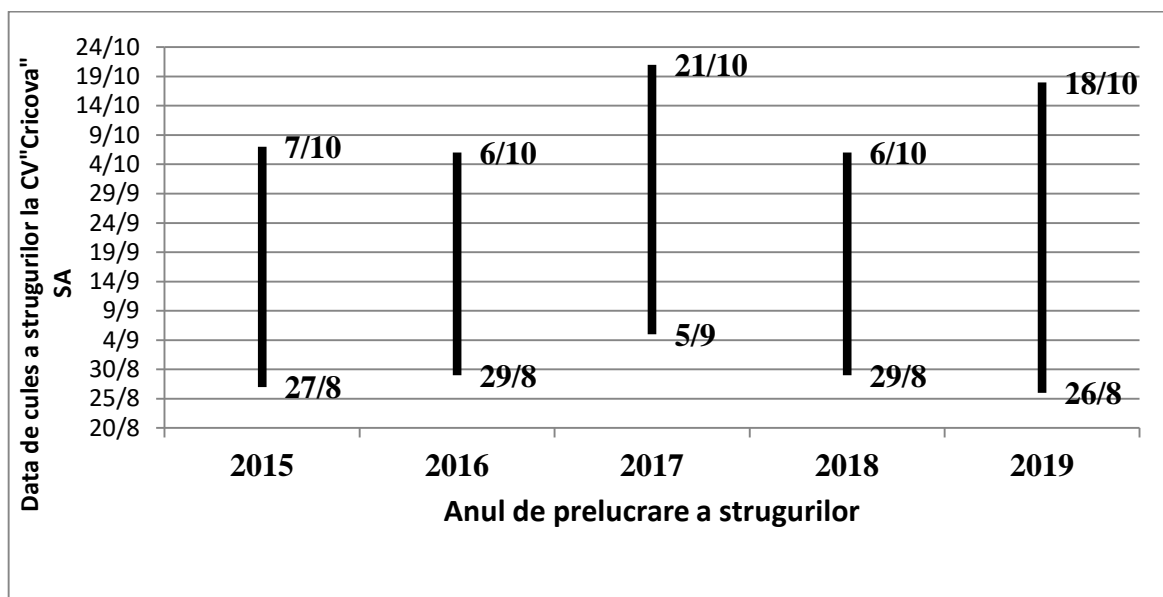


Figura 4.1. Analiza perioadei de cules a strugurilor, soiul Pinot Noir, în dependența de condițiile climaterice ale anul de roadă (Fabrica de vinuri „CRICOVA” S.A., or. Cricova)

Indicii fizico-chimici și anume concentrația în masă a zaharurilor din musturile fabricate din soiului Pinot Noir în dependența de anul de recoltă sunt prezentați în tabelul 4.10.

Analiza dinamicii de acumulare a zaharurilor în struguri în dependență de anul de roadă este prezentată în figura 4.2. Se constată, în medie, o dinamică liniară, dar coeficientul de determinare R^2 variază între 0,16 și 0,86, fapt cauzat, evident, de multitudinea factorilor, capabili de a influența procesul acumulării zaharurilor în struguri. Acest lucru este evidențiat și din amplituda variației concentrației de zaharuri. În funcție de anul recoltei, viteza de acumulare a zaharurilor ($\text{tg}\alpha = \frac{\Delta C(\text{zah})}{\Delta t(\text{zile})}$) variază esențial, acest lucru fiind strict determinat de condițiile climaterice.

Totuși, datele prezentate în figura 4.2 relevă o tendință extrem de importantă, atestată pe parcursul ultimilor 5 ani (2015-2019) – datorită creșterii temperaturii sumare, conținutul de zaharuri acumulate în struguri crește. Acest lucru, evident, trebuie luat în considerare în procesul tehnologic. Pentru a asigura procesul tehnologic de vinificație, este necesar de a utiliza drojdii cu capacitate sporită de fermentare, urmărind strict condițiile de producere [248-250].

Tabelul 4.10.Indicii fizico-chimici ai strugurilor și mustului din struguri în dependența de anul și data de recoltă (Fabrica de vinuri „CRICOVA” S.A., or. Cricova)

a.2015	Z*	a.2016	Z*	a.2017	Z*	a.2018	Z*	a.2019	Z*
Data		Data		Data		Data		Data	
27.8	146	29.8	186	5.9	207	29.8	200	26.8	159
01.9	172	30.8	183	6.9	173	30.8	199	27.8	169
02.9	175	31.8	186	7.9	175	31.8	200	28.8	186
03.9	183	1.9	193	8.9	162	1.9	194	29.8	170
04.9	183	2.9	196	9.9	160	3.9	215	30.8	175
05.9	183	3.9	191	11.9	186	4.9	217	31.8	183
07.9	180	5.9	199	12.9	195	5.9	215	2.9	183
08.9	178	6.9	200	13.9	193	6.9	209	4.9	169
09.9	186	7.9	200	14.9	195	7.9	200	5.9	175
11.9	191	8.9	194	15.9	196	9.9	197	9.9	175
12.9	194	9.9	194	16.9	190	12.9	194	10.9	185
14.9	170	10.9	207	18.9	230	13.9	210	11.9	175
16.9	170	15.9	211	19.9	216	14.9	213	12.9	162
21.9	190	16.9	226	20.9	213	15.9	206	17.9	228
25.9	195	17.9	225	25.9	230	17.9	192	21.9	218
30.9	180	19.9	230	28.9	194	19.9	204	24.9	228
1.10	178	22.9	250	29.9	195	20.9	191	25.9	220
2.10	180	26.9	242	30.9	212	21.9	204	28.9	190
5.10	175	6.10	240	2.10	194	22.9	221	30.9	200
7.10	199			3.10	228	24.9	218	1.10	222
				4.10	220	25.9	219	2.10	228
				5.10	226	26.9	224	3.10	231
				6.10	215	27.9	231	5.10	189
				7.10	214	28.9	231	7.10	240
				10.10	219	29.9	240	8.10	246
				11.10	203	1.10	247	9.10	237
				12.10	210	5.10	252	10.10	194
				13.10	214			18.10	235
				14.10	215				
				16.10	244				
				17.10	235				
				20.10	249				
				21.10	248				

*Z -Concentrația în masă a zaharurilor g/gm³

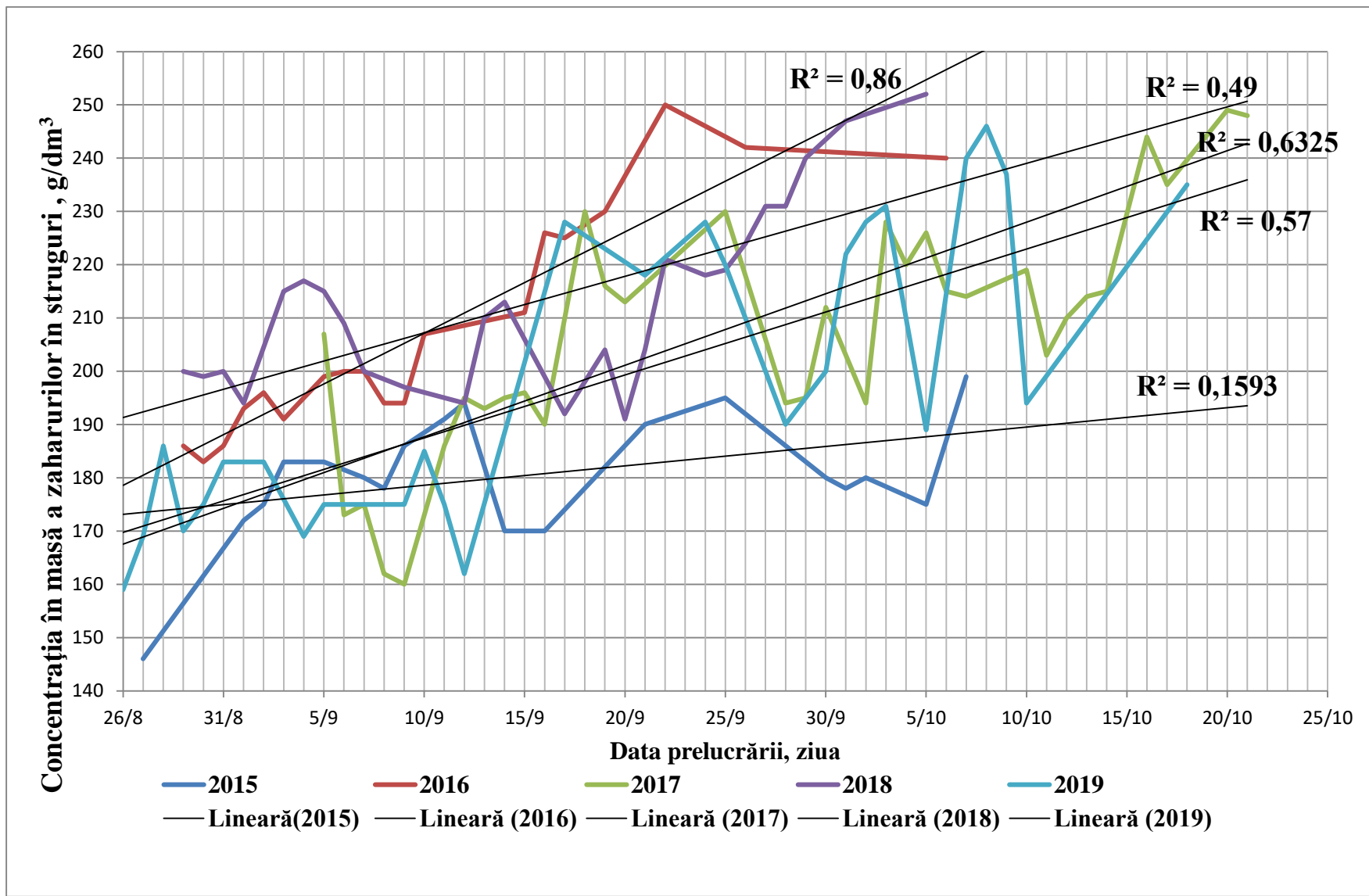


Figura 4.2. Dinamica acumulării zaharurilor în struguri în dependența de condițiile climatice ale anului de roadă

În figura 4.3 sunt prezentate cantitățile de struguri Pinot Noir, culeși din podgoriile or. Cricova și or. Criuleni în perioada anilor 2012-2019. Recolta depinde esențial de condițiile climatice ale anului de roadă, variind în cazul plantației Cricova în intervalul 12-20 t/ha, a plantației r-n Criuleni – între 6-14 t/ha.

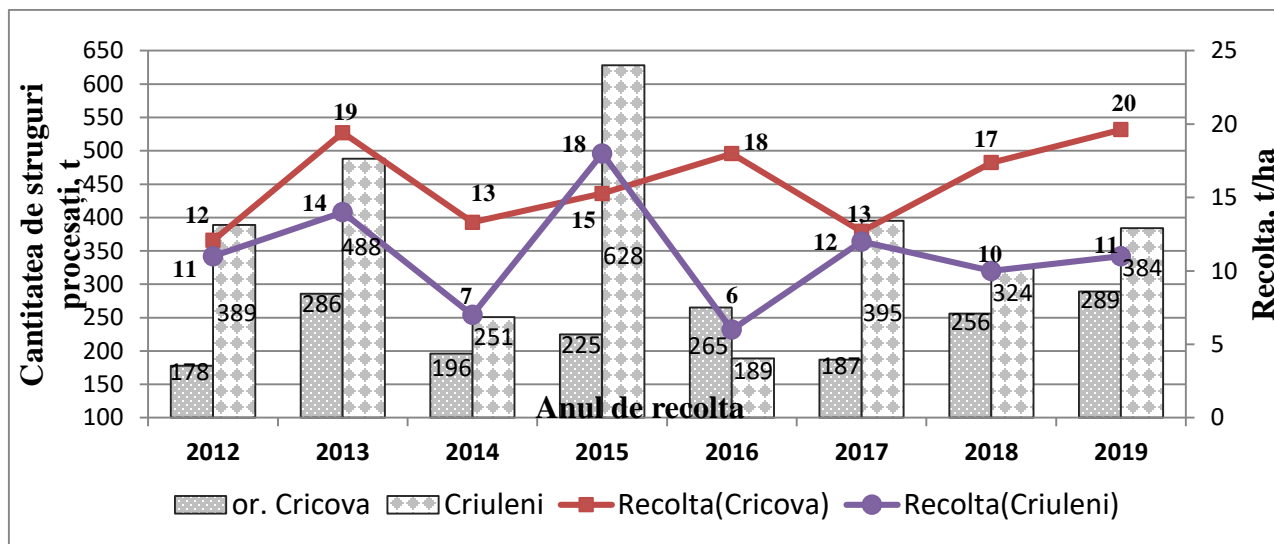


Figura 4.3. Cantitatea de strugurii Pinot Noir și recolta, t/ha procesați în dependența de condițiile climatice ale anului de roada în regiunea or. Cricova și or. Criuleni

În figura 4.4 este prezentată cantitatea totală de sticle de spumante, fabricate la CV ”CRICOVA” (în echivalent pentru volumul 0,75 l). Aceasta producție de spumant a crescut constant de la 7,138 mln sticle (2015) la 10,378 mln sticle (2019). Concomitent, din anul 2016 a început producerea spumantelor IGP ”CRICOVA”, însă volumul total de sticle a rămas practic la aceeași cotă (250.000 sticle), acest lucru fiind dictat, evident, de capacitățile vitivinicole.

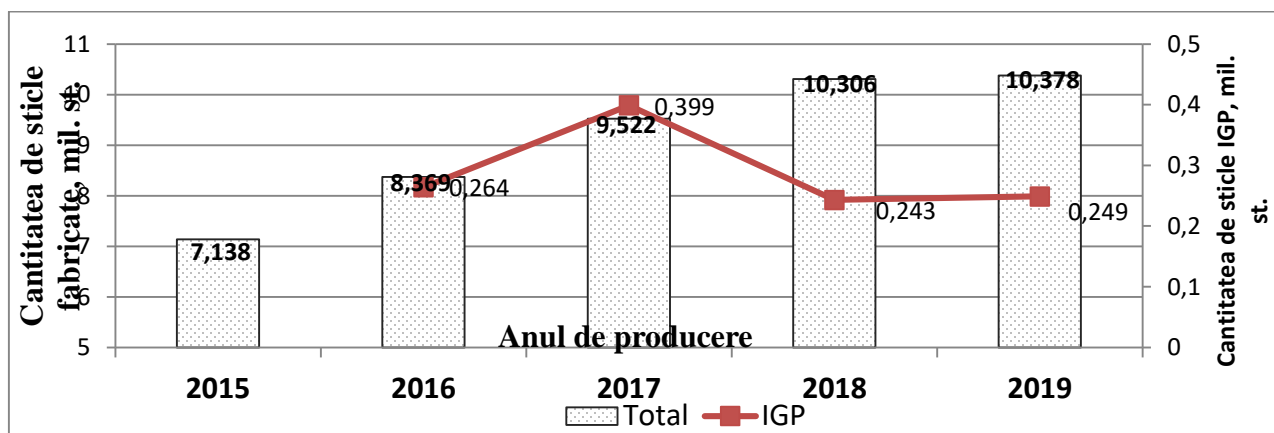


Figura 4.4. Cantitatea de sticle (echivalent pentru volumul 0.75l) fabricate la CV „CRICOVA” SA în dependența de anul de producere

Indicii de inofensivitate și apreciere organoleptică a vinurilor materie primă pentru spumante, soiul Pinot Noir din strugurii culeși de pe câmpurile or. Cricova și r-nul Criuleni în dependența de anul de recoltă sunt prezentați în tabelul 4.11.

Tabelul 4.11. Indicii de inofensivitate și caracteristica organoleptică a vinurilor materie primă pentru spumante, soiul Pinot Noir, în dependența de anul de recoltă (Fabrica de vinuri „CRICOVA” S.A., or. Cricova)

Anul roadei	dal	As, mg/dm ³	Cd, mg/dm ³	Ca, mg/dm ³	Cu, mg/dm ³	Hg, mg/dm ³	Pb, mg/dm ³	Zn, mg/dm ³	Nota Organoleptică
2018	2260	<0,05	<0,003	75	<0,1	<0,003	<0,015	0,51	68,3*
2017	4100	<0,05	<0,003	84	<0,1	<0,003	<0,015	0,53	69,0*
2017	3960	<0,05	<0,003	92	<0,1	<0,003	0,026	0,54	75,0*
2016	4100	<0,05	<0,003	67	<0,1	<0,003	0,028	0,64	75,0*
2015	4000	<0,05	<0,003	67	<0,1	<0,003	0,020	0,87	8,0**
2014	8000	<0,05	<0,003	86	<0,1	<0,003	0,020	0,52	8,0**
2013	8000	<0,05	<0,003	73,9	<0,1	<0,003	0,020	0,77	8,0**
2012	6330	<0,05	<0,003	-	<0,1	<0,003	0,029	0,77	7,95**
2011	3700	<0,05	<0,003	-	<0,1	<0,003	<0,015	0,34	8,0**

*Conform baremului de 100 puncte ; **Conform baremului de 10 puncte.

Se constată un conținut redus a elementelor metalice, în majoritatea cazurilor acesta fiind sub limita de determinare a metodei analitice [249]. Conținutul de Pb și Zn se află cu mult sub limita admisibilă, practic de 8-10 ori : LMA pentru Pb – 0,2 mg/dm³, Zn -5 mg/dm³ (conform normelor OIV, în Republica Moldova Zn nu se normează). Conținutul de calciu variază în limitele 67 – 92 mg/dm³, acesta variind esențial pe parcursul proceselor tehnologice ulterioare. Aprecierea organoleptică variază în funcție de anul de roadă. Până în a. 2015 a fost utilizat baremul de 10 puncte, iar din 2016 – baremul de 100 puncte, conform Regulamentului privind modul de evaluare a caracteristicilor organoleptice ale produselor vitivinicole prin analiză senzorială, aprobat prin HG Nr. 810 din 29-10-2015, publicat în MO la 13-11-2015.

4.3. Caracteristica compoziției spumantelor de calitate DOP „CRICOVA”

În cadrul prezentei lucrări au fost analizate caracteristicile de calitate a vinurilor spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” pe parcursul a 7 ani – 2012-2019, în dependență de anul tirajului (tabelul 4.12). Acest studiu a fost necesar pentru stabilirea condițiilor de admisibilitate a vinurilor materie primă pentru fabricarea vinurilor spumante de calitate DOP „CRICOVA” [182, 183, 183]

Tabelul 4.12. **Indici fizico-chimici ai spumantelor de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” după fermentarea secundară, în dependență de anul tirajului**

Anul Tirajului	Cantitatea, st	Nr. Lot	Compoziția chimică						Presiunea kPa
			Alc., % vol.	Zahăr g/dm ³ *	Acizilor titrabili* g/dm ³	Acizilor volatili* g/dm ³	SO ₂ * liber/total mg/dm ³	Fe, mg/dm ³	
2012	23212	T 98/ as 35	12,5	0,82	7,5	0,42	5/86	2	680
2014	18802	T 32/ As 17	13,3	1,08	5,8	0,42	5/87	2	680
2014	19572	T 33/ as 38	13,3	1,06	5,8	0,42	5/85	2	700
2014	14958	T 35/ As 17	13,3	1,06	5,8	0,42	5/82	2	730
2017	19690	T 48/ cup.74	12,6	1,1	6,1	0,46	5/115	2	560
2017	19820	T 49/ cup. 76	12,6	1,0	6,1	0,45	5/120	2	570
2018	20000	T 95/ as. 24	12,5	1,1	6,0	0,48	5/72	2	590
2018	20200	T 96/ as. 24	12,5	1,1	6,0	0,48	5/72	5	600
2018	14000	T 99/ as.24	12,6	1,0	6,0	0,48	5/72	5	600
2019	20421	T 19/ as. 40	12,9	2,9	6,0	0,46	8/92	2	680
2019	20029	T 20/ as. 40	13,2	2,9	6,0	0,46	8/95	2	670
2019	20000	Roz T29/ cup. 72	12,9	2,0	6,0	0,48	10/115	5	650
2019	20532	Roz T30/ cup. 72	12,9	2,0	6,0	0,48	10/113	5	660

Nota * concentrație în masă

Se constată, că pe parcursul a 7 ani (2012-2019) conținutul de alcool a variat în intervalul 12,5-13,3% vol.; zahărul – între 0,82 – 2,9 mg/dm³; aciditatea titrabilă – de la 5,8 până la 7,5 mg/dm³; conținutul de Fe - între 2-5 mg/dm³. A variat mai esențial conținutul de SO₂ liber/total – de la 5/82 până la 10/113 mg/dm³. Presiunea a variat în intervalul 520-680 kPa. Aceste date atestă stabilitatea compoziției vinurilor spumante de calitate ”CRICOVA” și posibilitatea de producere a vinurilor stumante de origine protejată.

În tabelul 4.13 sunt prezentați indicii fizico-chimici ai vinurilor spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” după fermentarea secundară în dependență de perioada de maturare.

Tabelul 4.13. Indicii fizico-chimici ai vinurilor spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” în dependență de perioada de maturare

Anul Tirajului/ Luni de maturare	Nr. Lot	Componența chimică						Nota organoleptica
		Alc.,% vol.	Zahăr* g/dm ³	Acizilor titrabili* g/dm ³	Acizilor volatili* g/dm ³	SO ₂ * total, mg/dm ³	Fe*, mg/dm ³	
2012	T 98/ as 35	12,5	0,82	7,5	0,42	86	2	7,8**
9		12,4	0,9	7,3	0,46	79	2	8,0**
12		12,6	0,75	7,4	0,45	70	2	8,0**
24		12,5	0,8	7,3	0,48	75	2	8,4**
36		12,4	0,92	7,1	0,5	70	2	9,0**
2014	T 32/ As 17	13,3	1,08	5,8	0,42	87	2	7,9**
9		13,2	1,0	5,6	0,40	80	2	8,1**
12		13,3	0,9	5,7	0,48	75	2	82
24		13,1	1,2	5,5	0,52	78	2	84
36		13,2	1,0	5,5	0,56	70	2	83
2017	T 48/ cup.74	12,6	1,5	7,3	0,5	82	2	77
9		12,5	1,6	7,3	0,52	80	2	77
12		12,7	0,9	7,1	0,56	78	2	81
24		12,6	1,2	7,0	0,54	80	2	80
36		12,5	1,5	7,1	0,56	83	2	81
2018	T 95/ as. 24	12,5	1,1	6,0	0,48	72	2	80
9		12,6	0,9	5,8	0,52	78	2	83
12		12,4	1,2	5,9	0,50	75	2	83
24		12,3	1,5	5,5	0,58	70	2	85

*Nota: * concentrație în masă; **Conform baremului de 100 puncte din anul 2015.*

Se constată, că indicii fizico-chimici ai vinurilor spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” după perioada de maturare practic nu variază sau variază neesențial. Stabilă rămâne și aprecierea organoleptică a produsului. Astfel, analiza sumativă realizată a demonstrat, că deși condițiile meteorologice variază de la an la an, datorită aplicării procedurilor tehnologice avansate calitatea spumantelor de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” practic rămâne constantă. Acest lucru este deosebit de important pentru fabricarea produselor IGP și DOC, acestea fiind necesare pentru detectarea cu succes a fraudelor acestor produse [251,252], dar și în corespundere cu așteptările consumatorilor [253]. Datele experimentale obținute în condiții industriale au permis stabilirea tehnologiei de fabricație și condițiile de admisibilitate pentru producerea spumantelor cu Denumire de Origine ”CRICOVA”.

4.4. Elaborarea tehnologiei de producere a vinurilor spumante DOP ”CRICOVA PINOT NOIR”

Regiunea geografică delimitată pentru producerea vinurilor cu DOP „CRICOVA” se extinde pe regiunea vitivinicolă - Centru, Centrul vitivinicol – Chișinău, Plaiul vitivinicol – Cricova și se caracterizează prin soluri luto-argilose bine aerate, ușoare. Calitatea deosebită a strugurilor și a vinurilor este asigurată, pe lângă poziționarea geografică și condițiile pedo-climaterice, prin forța de muncă calificată, formată istoric prin tradiție și implementarea rațională a noilor tehnici de cultivare a plantelor și producere a vinurilor spumante.

Procesul tehnologic de fabricare al vinului spumant de calitate PINOT NOIR cu DOP ”CRICOVA” este prezentat în figura 4.5.

Vinurile materie primă albe, destinate fabricării vinul spumant de calitate „PINOT NOIR” cu DOP ”CRICOVA” se prepara exclusiv din struguri de soi european „Pinot Noir”, cu ponderea 100%.

Recepționarea calitativă și cantitativă a materiei prime - struguri pentru vinuri spumante de calitate, se efectuează la C.V. „CRICOVA” S.A., conform RG MD 67-40582515-04:2010. La prelucrarea strugurilor se respectă cerințele Legii viei și vinului nr. 57-XVI, Reglementării tehnice „Organizarea pieței vitivinicole”, HG Nr. 356-2015.

Strugurii soiului Pinot Noir se recoltează în stare proaspătă, manual, cu parametrii de calitate în corespundere caracteristicilor conform prevederilor SM 84-2015. Strugurii destinați fabricării vinului spumant de calitate „PINOT NOIR” cu DOP ”CRICOVA” trebuie să fie curați, sănatoși, de același soi. Momentul optim de recoltare a strugurilor se stabilește de către laboratorul de producere prin urmarea evoluției maturării strugurilor până la atingerea gradului de maturare tehnologică. Condiția este concentrația în masă a zaharurilor în struguri, care trebuie să fie de 170-200 g/dm³. Culesul strugurilor se efectuează în ambalaj curat (lădițe), în timpul recoltării strugurii sunt selectați cu înlăturarea boabelor și fragmentelor de struguri atacate de insecte și boli, sau a celor cu vătămări mecanice, uscați și cu coacere incompletă. Strugurii rebutați se acumulează și se prelucrează separat.

Strugurii recoltați se transportă din podgorii la întreprinderea de prelucrare situată în arealul or, Cricova, cu evitarea strivirii boabelor. Strugurii transportați trebuia să fie protejați de praf și alte impurități, precum și de precipitațiile atmosferice. Ambalajul, în care se transportă strugurii, zilnic se spală cu apă potabilă, iar în caz de necesitate - cu soluție de soda calcinată și/sau cu soluție de acid citric, după care se clătește minuțios.

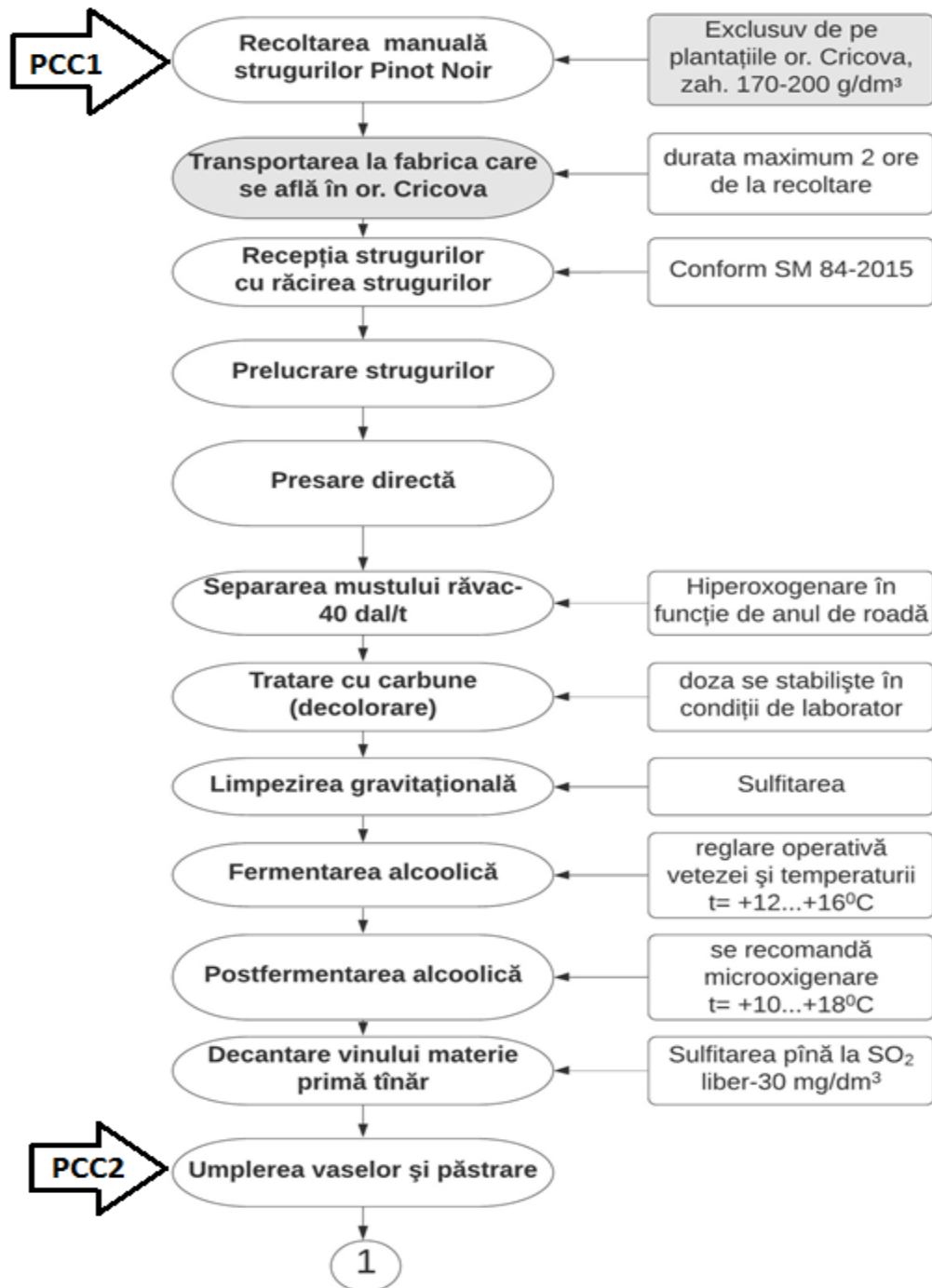


Figura 4.5. Schema tehnologică de producere a vinurilor materie primă pentru vinuri spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” (etapa I)

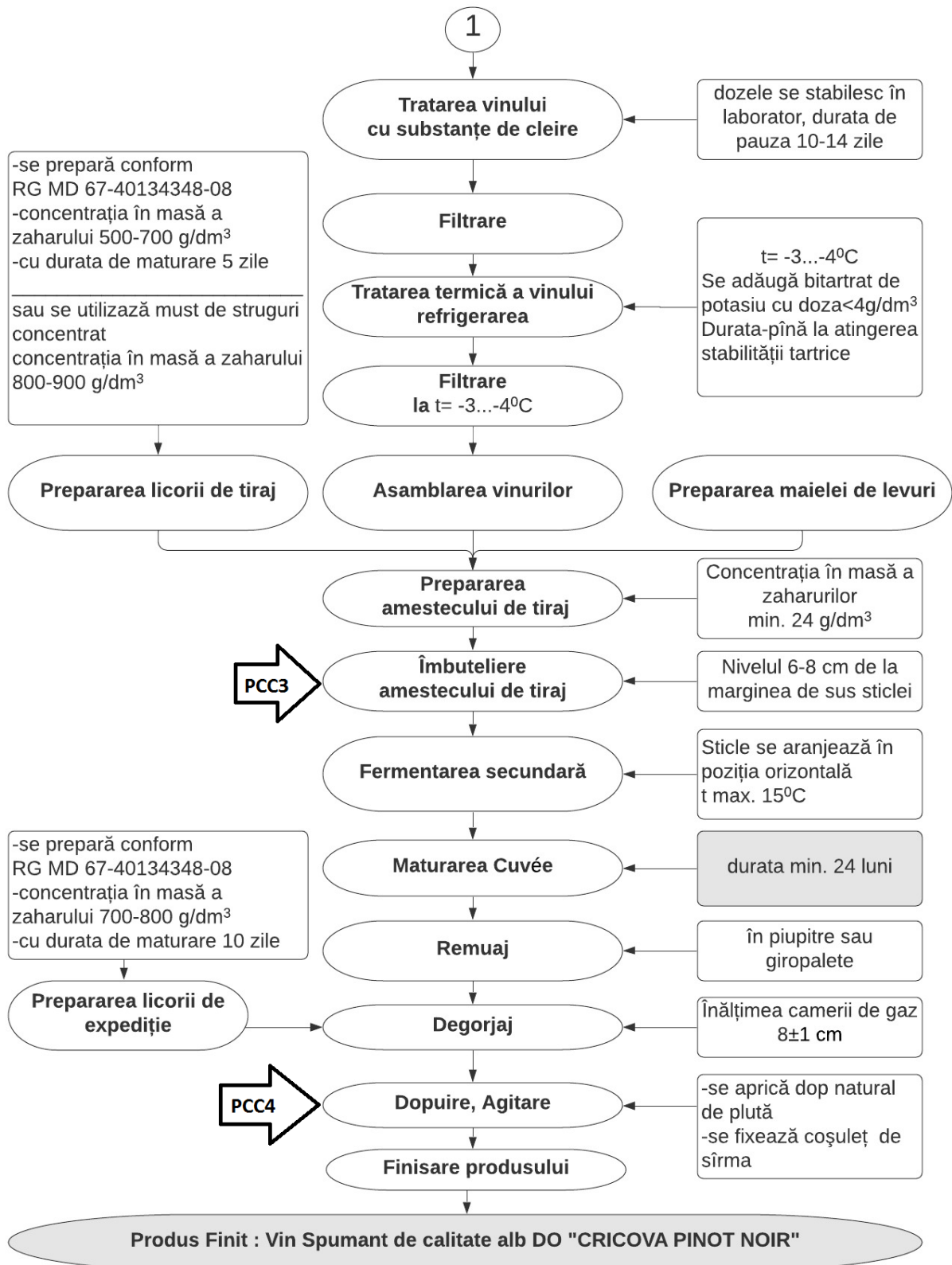


Figura 4.5 (continuare). Schema tehnologică de producere a vinurilor spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” (etapa II)

Prelucrarea strugurilor recepționați se efectuează în timp de 2 ore de la recoltare la liniile tehnologice de prelucrare moderne. Are loc presarea directă a strugurilor întregi la prese pneumatice orizontale cu funcționare periodică de tip închis. În scopul reglării proceselor oxidative poate fi aplicat procedeul de hiperoxigenare.

Mustul răvac în cantitate de 40 dal la 1 tonă struguri prelucrați se dirijează la limpezire. Limpezirea gravitațională ulterioară se realizează la temperatura maxim de +10...+14°C timp de 8-12 ore. Se face decolorarea cu cărbune activ (substanța principală de tratare), conform probelor de laborator pentru înlăturarea substanțelor colorante.

În scopul obținerii unor vinuri calitative, cu caracteristici organoleptice și fizico-chimice stabilite, fermentarea se realizează în vase vinicole separate din inox cu ajutorul sușelor de levuri selecționate, care se administrează sub formă și în dozele stipulate de firmele producătoare. Fermentarea alcoolică a mustului se procesează cu controlul și monitorizarea operativă a dinamicii de fermentare și a temperaturii. C.V. „CRICOVA” S.A. posedă capacitatea și utilaj necesar, care permite reglarea temperaturii la +12...+16°C. După fermentarea mustului, vinul materie primă este lăsat la postfermentare și limpezire, rezervoarele se umplu.

În partea a doua a fermentării este benefică o aerare sau o microoxigenare a mustului. Postfermentarea are loc la o temperatură de 10-16°C. Postfermentarea vinurilor materie primă se realizează pînă la concentrația în masă a zaharului rezidual de cel mult 3 g/dm³.

După decantare de pe sedimentul de drojdie, vinul materie primă tânăr se supune examenului organoleptic, fizico-chimic și microbiologic, apoi se decantează de pe drojdie, se sulfitează pînă la concentrația în masă a acidului sulfuros liber de 30 mg/dm³ și se dirijează la păstrare.

Vinurile materie primă se depozitează în spații curate, uscate, aerisite, fără miros străin, în vase vinicole pline și/sau în atmosferă de gaze inerte.

Caracteristicile fizico-chimice ale vinurilor materie primă pentru spumante de calitate sunt prezentate în tabelul 4.14. A doua etapă de fabricare a vinurilor spumante de calitate este prezentată în figura 4.5 (continuare).

Vinurile materie primă se tratează cu substanțe de cleire conform „Instrucțiunii tehnologice referitoare la tratarea vinurilor materie primă și vinurilor la întreprinderile vinicole”. Dozele substanțelor de cleire se stabilesc conform deciziei laboratorului, luată după efectuarea analizelor necesare. Substanțele utilizate pentru cleire trebuie să fie avizate de Agenția Națională pentru Siguranța Alimentelor.

Tabel 4.14. **Caracteristicile fizico-chimice ale vinului materie primă pentru spumantul de calitate alb „PINOT NOIR” cu DO ”CRICOVA”**

Caracteristici	Condiții de admisibilitate
Concentrația alcoolică, % -vol.	min. 10,5
Concentrația în masă a zaharurilor, g/dm ³ :	Max. 3
Concentrația în masă a acizilor titrabili exprimată în acid tartric, g/dm ³	6-10
Concentrația în masă a acizilor volatili exprimată în acid acetic, g/dm ³	max.0,6
Concentrația în masă a extractului sec nereducător, g/dm ³	min.16
Concentrația în masă a acidului sulfuros , mg/dm ³	
liber	max. 20
total	max.100
Concentrația în masă a fierului, mg/dm ³	max.10
Frațiile masice de elemente toxice nu trebuie să depășească limitele admisibile, stabilite de legislația în vigoare.	
Caracteristica organoleptică: limpezi, fără sediment și particule în suspensie, se admite opalescența, culoare galben pai deschis cu nuanțe verzuie, aroma caracteristica soiului fără nuanțe străine, gust pur armonios, cu prospețime, fără nuanțe străine.	

Stabilitatea împotriva tulburărilor proteice se determină prin intermediul indicelui de turbiditate (NTU) în rezultatul testului la cald (70°C) în prezența taninurilor, valoarea căruia nu trebuie să fie mai mare de $NTU \leq 2,00$.

Urmează limpezirea cu o pauză de 10-14 zile și filtrarea de pe sediment.

Ulterior vinurile materie primă se assemblează conform asamblajului de probă. Se admite în anii nefavorabili utilizarea în componența cupajelor a cel mult 15% de vinuri, obținute în anii precedenți , cu păstrarea anului de roadă curent. Nu se admite utilizarea în componența asamblajelor a vinurilor materie primă de alt soi.

În scopul obținerii stabilității cristalino-tartrice a vinurilor materie primă, se efectuează optional refrigerarea vinului la temperatura -3...- 4°C până la atingerea stabilității tartrice. Se admite refrigerarea prin două metode: în flux și periodică (în decurs de 1-3 zile). Stabilitatea împotriva tulburărilor cristaline este analizată prin determinarea conductibilității vinului cu utilizarea metodei EaszKristaTest, care presupune determinarea temperaturii de saturație pentru tartrat de potasiu și tartrat de calciu, valorile maxime respectiv constituie 9°C și 18°C.

Prepararea maiei de levuri selecționate se efectuează prin metoda acumulării treptate a masei biologice de levuri și creșterea activității fiziologice ale acestora. Maiua de levuri în

producere se prepară în cultivatoare de levuri, echipate cu dispozitiv de omogenizare, sistemă de alimentare cu aer purificat preliminar prin filtre cu membrane, precum și cu sistemă pentru reglarea temperaturii lichidului de cultură. Pentru prepararea maiei de levuri selecționate se utilizează ca mediu nutritiv un amestec de vinuri materie primă tratat și licoare, conform concentrației în masă a zaharurilor recomandate de firmele producătoare de levuri.

Pentru fabricarea vinurilor spumante de calitate albe „PINOT NOIR” cu DO ”CRICOVA” pentru amestecul de tiraj și pentru produsul finit se admite utilizarea licorilor de tiraj și de expediție, sau mustul de struguri concentrat (concentrația în masă a zaharurilor 800-900 g/dm³).

Prepararea licorilor de tiraj și de expediție și caracteristicile fizico-chimice ale acestora se realizează conform RG MD 67-40134348-08. Pentru prepararea licorilor se întrebuințează: vinurile materie primă tratate, zahar rafinat, sau zaharoza, acid citric. Concentrația în masă a zaharurilor pentru licoarea de tiraj trebuie să fie 500-600 g/dm³, iar pentru licoarea de expediție - 700-800 g/dm³. Licorile se prepară prin dizolvarea zaharului în vinurile materie primă tratate cu agitare minuțioasă, apoi se dirijează la filtrare și maturare. Termenul minim de maturare a licorilor înainte de utilizare în producție constituie: pentru licoarea de tiraj – 5 zile, pentru licoarea de expediție – 10 zile. Pentru prevenirea oxidării licorii se recomandă sulfitearea suplimentară din calculele concentrației în masă a acidului sulfuros liber de până la 30 mg/dm³, și/sau prin adăugarea acidului ascorbic în doze de cel mult 200 mg/dm³. [182, 183].

Amestecul de tiraj se produce din vinuri materie primă de struguri tratate pentru vinuri spumante, licoare de tiraj reieșind din calculul concentrației în masă a zaharurilor de 24 g/dm³, maia de levuri selecționată din calcul de 1 mln. celule de levuri în 1 cm³ de amestec și adjuvanți pentru ușurarea remuajului (bentonită – cel mult 2g/dal) în doze recomandate de producător și stabilite de laborator. Se admite în amestecul de tiraj de adăugat acid citric sau acid tartric, sau alți acizi organici în cantitate sumară de cel mult 1g/dm³. Amestecul de tiraj se omogenizează minuțios, se supune controlului fizico-chimic și microbiologic și, după decizia pozitivă a laboratorului, se dirijează la îmbuteliere după nivel, până la nivelul de umplere 7±1 cm de la marginea de sus a gurii buteliei. Se utilizează doar buteliile noi. Dopuirea buteliilor se efectuează cu dopuri de tip coroană.

Fermentarea secundară a amestecului de tiraj în butelii se efectuează la o temperatură de la 12°C până la 14°C. Buteliile cu amestecul de tiraj se aranjează în stive sau containere metalice pe loturi de tiraj în poziție orizontală. Vinul fermentat (cuvée) se consideră fermentat dacă concentrația în masă a zaharurilor este de cel mult 3 g/dm³ (brut natur).

Maturarea/învechirea cuvée se efectuează timp de cel puțin 24 luni din data îmbutelierii cu amestec de tiraj. În procesul maturării buteliile cuvée se supun restivuirii cu agitare. Spre sfârșitul maturării buteliile cu cuvée se spală, se agită și se plasează la remuaj. În funcție de structura depozitului și calitatea limpezirii, remuajul se efectuează pe parcursul ulimelor 1-3 luni de maturare. Procesul de remuaj se efectuează în pupitre sau în giropalette.

Precipitatul format pe parcursul maturării și adunat în gâtul buteliei în procesul remuajului se elimină împreună cu dopul coroană în procesul de degorjare. Înainte de degorjare gâtul buteliei „cuvée” se răcește pînă la formarea gheții sau pînă la o temperatură apropiată punctului de înghețare, apoi depozitul se elimină. După degorjare se efectuează dozarea în butelii a licorii de expediție pînă la condițiile stabilite în dependența de concentrația în masă a zaharurilor în produsul finit. Fiecare butelie se umple cu același vin astfel, încît înălțimea camerei de gaz să constituie 8 ± 1 cm.

Buteliile se astupă cu dop de expediție nou de plută cu 2 discuri, care asigură păstrarea calității și inofensivității vinurilor spumante de calitate, se fixează cu coșuleț de sârmă cu plachetă (muselet), se agită pentru omogenizarea licorii. Producția, care corespunde cerințelor expuse în tabelul 4.15 se dirijează la menținerea de control timp de 10 zile.

Tabelul 4.15. Caracteristicile fizico-chimice ale vinului spumant de calitate alb „PINOT NOIR” cu DOP ”CRICOVA”

Caracteristici	Condiții de admisibilitate
Concentrația alcoolică, % -vol.	min.11,0
Concentrația în masă a zaharurilor, g/dm ³ : Brut natur	≤3
Extrabrut	0-6
Brut	≤12
Concentrația în masă a acizilor titrabili exprimată în acid tartric, g/dm ³	5-8
Concentrația în masă a acizilor volatili exprimată în acid acetic, g/dm ³	max.0,8
Concentrația în masă a acidului sulfuros total, mg/dm ³	max.185
Concentrația în masă a fierului, mg/dm ³	max.10
Concentrația în masă a acidului citric, g/dm ³	max.1,0
Presiunea dioxidului de carbon în butelie la temperatura de 20 °C, kPa	min. 350

Tabelul 4.16. Metodologia de control a procesului tehnologic, materiei prime și produsului finit la fabricarea spumantelor cu DOP "CRICOVA"

Obiect	Locul	Periodicitatea	Caracteristici	Limitele	Metode		
Vinuri materie primă de struguri pentru vinuri spumante de calitate	Rezervor	Fiecare lot	Caracteristici organoleptice		HG 810/2015		
			Concentrația alcoolică, % vol.	min. 10,0	GOST 13191		
			Concentrația în masă a:				
			zaharurilor, g/dm ³	Max. 3	GOST 13192		
			acizilor titrabili, g/dm ³	5-8	GOST 14252		
			acizilor volatili, g/dm ³	Max. 0,6	GOST 13193		
			fierului, g/dm ³	Max. 10	GOST 13195		
			acidului sulfuros total, mg/dm ³	Max 120	GOST 14351		
			Starea microbiologică	stabil	SM STAS 6182/41		
Asamblarea vinurilor materie primă	Rezervor	Fiecare lot	Compoziția asamblajului	Conform cupajului de laborator			
Tratare vin materie primă cu substanțe de cleire (la necesitate)	Rezervor	Fiecare lot	Dozele substanțelor de cleire	Conform deciziei laboratorului			
Filtrarea (la necesitate)	Filtru	Fiecare lot	Gradul de limpiditate	Limpede	Vizual		
Refrigerarea cupajului (la necesitate)	Rezervor	Fiecare lot	Temperatura, °C	Minus 2 – minus 4			
			Timpul, zile	2 - 3			
Filtrarea (la necesitate)	Filtru	Fiecare lot	Gradul de limpiditate	Limpede	Vizual		
			Temperatura, °C	0 – minus 2			
Cupajul tratat	Rezervor	Fiecare lot	Caracteristici organoleptice	Caracteristic tipului	HG 810/2015		
			Concentrația alcoolică, % vol.	min. 10,0	GOST 13191		
			Concentrația în masă a:				
			zaharurilor, g/dm ³	Max. 3	GOST 13192		
			acizilor titrabili, g/dm ³	5-8	GOST 14252		
			acizilor volatili, g/dm ³	Max. 0,8	GOST 13193		
			ferului, g/dm ³	Max. 10	GOST 13195		
			acidului sulfuros total, mg/dm ³	Max.185	GOST 14351		
			Starea microbiologică	Conform IC MD 67-02934365-01			

Obiect	Locul	Periodicitatea	Caracteristici	Limitele	Metode
			Stabilitatea fizico-chimică	Stabil	[Error! Reference source not found.]
Licoare de tiraj	Rezervor	Fiecare lot	Concentrația în masă a zaharurilor, g/dm ³	500-700	GOST 13192
Licoare de expediție	Rezervor	Fiecare lot	Concentrația în masă a: zaharurilor, g/dm ³	700-800	GOST 13192
			acizilor titrabili, g/dm ³	5-8	GOST 14252
Amestec de tiraj	Rezervor	Fiecare lot	Concentrația în masă a : zaharurilor, g/dm ³	Min.22	GOST 13192
			acizilor titrabili, g/dm ³	5-8	GOST 14252
			Doza levurilor seci active, g/dal	1-2	Recomandări producător
Îmbutelierea amestecului de tiraj	Butelie	Fiecare lot	Înălțimea camerei de aer deasupra nivelului lichidului, cm	6-8	GOST 23943
Fermentarea secundară	Butelie	Fiecare lot la sfârșitul fermentării	Concentrația în masă a zaharurilor, g/dm ³	Max 3,0	GOST 13192
Maturarea	Butelie	Fiecare Lot	Timpul, luni	Min. 24	
Remuajul	Butelie	Fiecare lot	Limpiditate	Limpede	Vizual
Degorjajul cu dozarea licorii de expediție	Butelie	Fiecare lot	Înălțimea camerei de gaz la temperatura la 20°C, cm	8±1	
			Concentrația în masă a zaharurilor, g/dm ³	Conform tabelului 4.16.	GOST 13192

Ulterior este efectuată ambalarea și marcarea sticlelor. Ambalarea și marcarea ambalajului vinului spumant de calitate alb „PINOT NOIR” cu DO ”CRICOVA” se efectuează conform normelor în vigoare. Depozitarea și transportul se realizează în încăperi curate și bine aerisite la o temperatură de la +5°C până la +20°C, umiditate relativă de maximum 85 %, în condiții ce evită pătrunderea razelor directe ale soarelui.

Metodologia de control a procesului tehnologic, a materiei prime și produsului finit la toate etapele de producere a spumantelor cu DOP ”CRICOVA” este prezentată în tabelul 4.17.

La fabricarea vinului spumant de calitate „PINOT NOIR” cu DO „CRICOVA” se utilizează următoarele materii prime și materiale :

- struguri roșii Pinot Noir pentru vinuri spumante de calitate, care se culeg după atingerea momentului maturității depline, la un conținut în zaharuri corespunzător realizării vinurilor 170-200 g/dm³, doar manual conform SM 84:2015;

- levuri active uscate IOC 18-2007 (Franța) - pentru fabricarea vinurilor materie primă și/sau vinurilor spumante;

- zahăr, conform GOST 12569;

- suc de struguri concentrat, conform RT 356;

- clei de pește, conform documentelor normative de produs în vigoare;

- tanin, conform documentelor normative de produs în vigoare;

- gelatină, conform GOST 11293;

- acid citric alimentar, conform GOST 908;

- azot gazos și lichefiat, conform GOST 9293;

- dioxid de carbon gazos și lichid, conform GOST 8050;

- acid ascorbic;

- acid tartric sau sărurile lui;

- diatomită;

- bentonite pentru industria vinicolă;

- carton pentru filtrarea lichidelor alimentare, conform GOST 12290, alte materiale filtrante sau de import admise spre utilizare în vinificație.

Se admite doar utilizarea materialelor auxiliare avizate de Agenția Națională pentru Siguranța Alimentelor din Republica Moldova.

La fabricarea Vinului Spumant de Calitate „PINOT NOIR” cu Denumire de Origine ”CRICOVA” se utilizează următoarele echipamente și utilaje industriale:

- cupajoare cu agitator;
- instalație frigorifică;
- filtre; cultivatoare de levuri;
- stive, pupitre, aparate speciale de remuaj – giropalette;
- instalații de degorjare și dozare a licorii de expediție;
- pompe; linie de finisare și ambalare;
- echipament tehnologic auxiliar.

Asortimentul categoriilor de spumante de calitate „PINOT NOIR” cu DOP ”CRICOVA”, în funcție de condițiile climaterice ale anului și de momentul culesului strugurilor în aria geografică delimitată „CRICOVA”, după concentrația în masă a zaharurilor poate include:

- brut natur - cu concentrația în masă a zaharurilor este cel mult 3 g/dm³. Această mențiune poate fi utilizată numai pentru produsele la care nu s-a adăugat zahăr după fermentare secundară.

- extra brut - dacă concentrația în masă a zaharurilor este de cel mult 6 g/dm³

- brut - dacă concentrația în masă a zaharurilor este de cel mult 12g/dm³

Caracteristicile fizico-chimice ale vinului spumant de calitate alb „PINOT NOIR cu DOP CRICOVA” – sunt prezentate în tabelului 4.16. Caracteristicile organoleptice ale spumantelor de calitate albe „PINOT NOIR” cu DOP ”CRICOVA” trebuie să corespundă categoriei respective și să fie sănătoase, fără defecte de miros și de gust (tabelul 4.17).

Tabelul 4.17. **Cerințe față de calitatea senzorială a spumantelor de calitate ”PINOT NOIR” cu DOP ”CRICOVA”**

Caracteristici	Condiții de admisibilitate
Limpiditate	Limpede, fără sediment și particule în suspenzie.
Culoare	De la pai deschis până la auriu deschis
Aromă	Dezvoltată, complexă și elegantă, fină, corespunzătoare tipului
Gust	Obligatoriu tipic soiului Pinot Noir, răcoritor, pur, armonios, echilibrat
Proprietăți de spumare și perlare	La turnarea spumantului în pocal trebuie să se formeze o spumă stabilă fină dispersată cu degajarea lentă a bulelor mărunte de dioxid de carbon “perlarea”.

Punctele critice de control ale procesului tehnologic sunt identificate și descrise în tabelul 4.18.

Tabelul 4.18. **Identificarea Punctelor Critice de Control (PCC) și a limitelor critice în procesul de producere a spumantelor de calitate "PINOT NOIR" cu DOP "CRICOVA"**

Nr.	Etape a procesului de producere	Pericole identificate	
		Descriere pericol	Limite critice
1.	Recepția strugurilor	Depășirea limitei admise a elementelor toxice în produs	<u>PCC1</u> Conform Certificatului de inofensivitate – limite maxime admise de pesticide și nitrați conform DN aprobate de legislație
		Conținut ridicat de putregai cenușiu	Până la: 5 %
2.	Prelucrarea strugurilor	Pătrunderea corpurilor străine (metal, lemn, plastic) în must	Nu se admite
3.	Fermentarea mustului	Nuanțe străine în gust și aromă	Nu se admite
4.	Decantare de pe sediment	Contaminarea cu substanțe toxice de la rezervoare, comunicații, utilaje	Nu se admite
5.	Asamblarea vinului	Conținut ridicat de SO ₂	Nu mai mult de 100 mg/dm ³
6.	Tratarea asamblajelor	Pătrunderea substanțelor toxice din materialele de tratare	Nu se admite
7.	Filtrarea intermediară	Pătrunderea substanțelor toxice din materialele filtrante	Nu se admite
8.	Filtrarea finală	Pătrunderea substanțelor toxice din materialele filtrante	Nu se admite
9.	La	Depășirea limitei admise a elementelor toxice în produs Conform: 1.SanPiN 2.3.2.1078-01, 2.RT 356 din 11.06.2015	<u>PCC2</u> Plumb – 0,3mg/kg Arsen – 0.2 mg/kg Cadmium – 0,03 mg/kg Mercur – 0,005 mg/kg Cesiu – 70Bq/kg Stronțiu – 100 Bq/kg

10.	Recepția vinului cupajat	Contaminarea cu substanțe nocive de la rezervoare, comunicații, utilaje	Nu se admite
11.	Pregătirea amestecului de tiraj: – Vin de cupaj – Licoare tiraj – Maia levuri	Contaminare cu substanțe nocive din licoare (zahăr)	Nu se admite
		Infecții microbiologice din levuri	Nu se admite
12.	Îmbutelierea amestecului de tiraj	Pătrunderea cioburilor de sticlă în produs	<u>PCC 3</u>
13.	Dozarea licoare expediție	Infecție cu substanțe nocive din licoare	Nu se admite
14.	Dopuirea, plasarea coșulețelor de sârmă	Pătrunderea cioburilor de sticlă în produs și altor impurități	Nu se admite
15.	Inspecția buteliilor	Prezența cioburilor de sticlă în butelii	<u>PCC 4</u>
16.	Livrarea produsului finit	Depășirea limitei admise a elementelor toxice în produs Conform: 1.SanPiN 2.3.2.1078-01, 2.RT 356 din 11.06.2015:	Plumb: 0,3mg/kg Arsen:0.2mg/kg Cadmium:0,03mg/kg Mercur:0,005 mg/kg Cesiu:70Bq/kg Stronțiu:100 Bq/kg

Astfel, au fost identificate 4 PCC: 1 - Recepția strugurilor; 2 – la expedierea asamblajelor, cupajelor, egalizajelor; 3 - la etapa de îmbuteliere a amestecului de tiraj; 4 - la etapa de inspecție a buteliilor. Înlăturarea pericolelor identificate și respectarea limitelor critice sunt prevăzute în caietul de sarcini. Astfel, reputația și caracteristicile organoleptice distinctive ale vinurilor spumante de calitate, produse în aria DOP „CRICOVA” delimitată și care pot pretinde la atribuirea mențiunii DO ”CRICOVA” se datorează atât mediului geografic, cu factorii săi naturali, cât și factorilor umani, culturii de producere a întreprinderii, tradițiilor dezvoltate de-a lungul timpului.

4.5. Sinteza problematicei tratate în capitolul 4 și a rezultatelor obținute

În scopul lansării liniei de producere a vinurilor spumante de calitate cu denumire de origine "CRICOVA PINOT NOIR" a fost realizată delimitarea și specificarea arealului din care se obțin struguri cu calități deosebite și caracteristici tipice. Au fost stabilite riscurile specifice (înghețurile târzii de primăvară, înghețurile timpurii de toamnă și temperaturile negative din perioada iernii), acestea fiind gestionate prin selectarea minuțioasă a soiurilor, clonelor, a direcției rândurilor pentru a asigura o iluminare mai bună a butucilor pe tot parcursul zilei, ținând cont de proprietățile solului, grosimea orizontului de humus, structura lui, cantitatea de carbonați, reacția solului, nivelul general de fertilitate, schema de plantare, forma butucilor și tratamente agrotehnice recomandate.

A fost cercetată influența ecosistemului asupra calității strugurilor și vinurilor materie primă pentru spumante, pe baza soiului Pinot Noir cultivat în zona or. Cricova, în perioada 2012-2019. Dinamica acumulării zaharurilor în struguri în dependență de anul de roadă a fost în general lineară, dar coeficientul de determinare R^2 variază între 0,16 și 0,86, fapt cauzat de multitudinea factorilor ecologici oscilanți. În funcție de anul recoltei, viteza de acumulare a zaharurilor variază esențial, acest lucru fiind strict determinat de condițiile climaterice. A fost constatată o dependență a zaharității de condițiile climaterice ale perioadei reci mai mare, decât față de recoltă.

Au fost analizate caracteristicile de compoziție a vinurilor spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” pe parcursul a 7 ani – 2012-2019 după fermentarea secundară în dependență de anul tirajului și de durata de maturare. Analiza sumativă realizată a proprietăților organoleptice, a indicatorilor fizico-chimici a permis stabilirea tehnologiei de fabricație și a condițiilor de admisibilitate pentru producerea spumantelor cu DOP "CRICOVA PINOT NOIR", înalt apreciate la diferite concursuri internaționale prestigioase (Anexe 1-4).

A fost elaborată metodologia de control a procesului tehnologic, a materiei prime și produsului finit la fabricarea spumantelor cu DOP "CRICOIVA PINOT NOIR". Au fost identificate punctele critice de control pentru fiecare etapă a procesului de producere, pericolele și limitele critice.

Rezultatele obținute au servit pentru elaborarea caietului de sarcini pentru producerea spumantelor cu DOP "CRICOVA PINOT NOIR".

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Aspectele elucidate pe parcursul realizării tezei de doctorat „*Argumentarea producerii și protecția spumantelor clasice cu denumire de origine „CRICOVA”*” pot fi exprimate prin următoarele concluzii generale:

1. În vederea argumentării criteriilor de autenticitate a vinurilor spumante de calitate DOP ”CRICOVA PINOT NOIR” și a protecției lor contra falsificărilor a fost stabilit profilul microelemental, ceea ce a permis diferențierea vinurilor în funcție de soi, podgorie și producător prin analiza discriminatorie simultană a 22 tipuri de vin testate.

2. Studiul de validare a metodei ICP-AES, realizat pentru determinarea efectului de matrice și a gradului de recuperare a microelementelor din vinuri a demonstrat o recuperare în limitele admisibile ($100 \pm 10\%$). Pentru unele elemente (Cu, Sr, Ba) rezultatele recuperării depind de gradul de diluție, ceea ce indică efectul de matrice al glucidelor.

3. Compararea rezultatelor obținute prin metoda ICP-AES cu rezultatele obținute prin analiza de activare a neutronilor (NAA) au demonstrat o corelație excelentă între metode, conținutul de Mg și Al fiind definit drept „*amprentă*” reprezentativă pentru gruparea vinurilor în funcție de producător și plantații.

4. Relația dintre podgorie și vin a fost analizată pe baza factorului de transfer (FT), care pentru majoritatea elementelor esențiale: Na, Mg, K, Ca, Fe și Br depășește 1 mg/dm^3 , iar pentru elementele As și Al prezintă o valoare redusă, de $0,03 \pm 0,01 \text{ mg/dm}^3$. Conținutul poluanților industriali posibili - Co, Ni și Zn a fost apropiat de conținutul corespunzător al crustei continentale superioare, ceea ce atestă absența unei contaminări antropogene și lipsa riscurilor ecologice pentru fabricarea vinurilor DOC.

5. Analiza complexului aromatic (GC/MS, SPME) și a conținutului de acizi organici (HPLC) din vinurile materie primă pentru spumante Pinot Noir a demonstrat influența levurilor selecționate (CK S102 și LittoLevur Elegance) și a metodei de fabricație asupra calității vinurilor materie primă pentru spumante, care pentru produsele DOC necesită de a fi constante, indiferent de anul de roadă și de condițiile climaterice.

6. A fost cercetată influența ecosistemului asupra calității strugurilor și vinurilor materie primă pentru spumante, soiul Pinot Noir, perioada 2012-2019. Dinamica acumulării zaharurilor în struguri în dependență de anul de roadă a fost în general lineară, dar coeficientul

de determinare R^2 variază între 0,16 și 0,86, fapt cauzat de multitudinea factorilor ecologici oscilanți.

7. Au fost analizate caracteristicile de compoziție a vinurilor spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR” pe parcursul a 7 ani în dependență de anul tirajului și de durata de maturare. Analiza sumativă realizată a permis stabilirea tehnologiei de fabricație, a condițiilor de admisibilitate pentru producerea spumantelor cu DO „CRICOVA” și elaborarea caietului de sarcini.

Problema științifică importantă soluționată în lucrare. A fost argumentată influența condițiilor agro-climaterice și a regimurilor tehnologice pentru producerea vinurilor spumante de calitate DOP „CRICOVA PINOT NOIR”, cu proprietăți autentice prestabilite. Au fost stabilite criteriile de autenticitate – profilul microelemental al vinurilor DO „CRICOVA”, care va permite protecția spumantelor contra falsificărilor.

Aportul personal. În materialele care reflectă conținutul publicațiilor și a brevetului de invenție autorului îi revine cota parte în corespundere cu lista autorilor. Toate celelalte rezultate obținute, analiza, generalizările și concluziile aparțin autorului.

Recomandări practice:

1. Se recomandă anual verificarea profilului microelemental al spumantelor de calitate DOC „CRICOVA PINOT NOIR” în scopul protecției lor împotriva falsificărilor.
2. Monitorizarea și gestionarea minuțioasă a riscurilor specifice identificate pentru podgororiile din arealul delimitat (înghețurile târzii de primăvară, înghețurile timpurii de toamnă și temperaturile negative din perioada iernii), ținând cont de proprietățile solului, grosimea orizontului de humus, structura lui, cantitatea de carbonați, reacția solului, nivelul general de fertilitate, schema de plantare, forma butucilor și tratamente agrotehnice recomandate.
3. Respectarea strictă a schemei tehnologice de producere a vinurilor spumante de calitate „CRICOVA PINOT NOIR”, a metodologiei de control a procesului tehnologic, materiei prime și produsului finit (a caietului de sarcini).
4. Monitorizarea permanentă a Punctelor Critice de Control (PCC), a pericolelor identificate și a limitelor critice în procesul de producere a spumantelor de calitate „PINOT NOIR” cu DOP „CRICOVA”.

BIBLOGRAFIE

- [1] TORNEA, I. Industria vinicolă pe “Piața” Gajurilor. Politici Publice. Nr. 7, 2010-70p. http://www.viitorul.org/files/library/POLITICI_PUBLICE_7%20Vin.pdf.
- [2] LITVIN, A. Managementul calității - premisă a creșterii competitivității întreprinderilor, Universitatea Agrară de Stat din Moldova. Chișinău. Editura al UASM. 2011. 191p..
- [3] MALECA, T. Actualizarea clasificării ierarhice a vinurilor de struguri în contextul cerințelor managementului sortimentului comercial. Journal of Research on Trade, Management and Economic Development volum 4, ISSUE 2(8)/2017..
- [4] FALA, A. Studiul privind identificarea produselor, băuturilor, bucatelor și obiectelor de meșteșugărit pasibile înregistrării în calitate de Indicații Geografice, Denumiri de Origine și Specialități Tradiționale Garantate în Republica Moldova. Chișinău, 2.
- [5] O’CONNOR, B.,SUI. Generis protection of geographical indications. Belgium, 2005. 30 p. <https://aglawjournal.wp.drake.edu/wp-content/uploads/sites/66/2016/09/agVol09No3OConnor.pdf>.
- [6] OLSON, J., CUE. Utilization of the Quality Perception Process: A Cognitive Model and an Empirical Test, PhD Thesis, Purdue University, West Lafayette, US, 1972, 24 p..
- [7] RANGNEKAR, Dw. The Socio-Economics of Geographical Indications: A Review of Empirical Evidence from Europe. UNCTAD-ICTSD Project on IPTs and Sustainable Development Series, Issue Paper 8, 2004, 52 p. <https://unctad.org/en/PublicationsLibrary/ictsd2004ipd>.
- [8] SCHÜBLER, L. Protecting ‘Single-Origin Coffee’ within the Global Coffee Market: The Role of Geographical Indications and Trademarks. The Estey Centre Journal of International Law and Trade Policy, 2009, Volume 10, Number 1, pp. 149-185)..
- [9] XIOMARA, F. Why early collective action pays off: evidence from setting Protected Geographical Indications. Renewable Agriculture and Food Systems: 2016/32(2); pp. 179–192..
- [10] ANGELES, G. Copper content of grape and wine from Italian farms. Food Additives and Contaminants, 2006, 23 (03), 274 p..
- [11] LAMPIR, L., PAVLOUSEK, P. Influence of Locality on Content of Phenolic Compounds in White Wines. Czech J. Food Sci. 2013, Vol. 31, No. 6, pp. 619–626..
- [12] MOGOL, N. Valorificarea sistemului indicațiilor geografice în contextul dezvoltării europene a Republicii Moldova. Teză de doctor în economie. Chișinău, 2015. 177 p..
- [13] BADÂR, IU. Dimensiunea economică a proprietății intelectuale. Chișinău, AGEPI 2014, 319 p..

- [14] MOGOL, N. Sistemul indicațiilor geografice în Republica Moldova – realizări și perspective. Lecturi AGEPI, Comunicări prezentate la simpozionul anual științifico-practic privind protecția proprietății intelectuale. Ediția a XVIII-a, Chișinău, 21-22 aprili.
- [15] MOISEI, A., HMELI, D., Probleme actuale privind sistemul de protecție a denumirilor de origine și indicațiilor geografice. Simpozion științifico-practic, ediția IX. Lecturi AGEPI 2006, pp. 117-121..
- [16] MUNTEANU, S. Protecția indicațiilor geografice – subiect de actualitate politică și economică. *Intellectus* 2007/1, pp. 26-33..
- [17] PONOMARIOVA, I., TARAN, N. și al. Studiul privind compoziția fizico-chimică și profilul organoleptic a vinurilor albe și roze din aria de producere IGP „CODRU”. *Revista „Pomicultura, Viticultura și Vinificația”*, 2018, nr. 3, pp. 32–35..
- [18] GAINA, B., RUSU, E., OBADA, L. Elaborări remarcabile ale savantului Petru Ungurean. „*Pomicultura, Viticultura și Vinificația*”, 2014, nr. 1 (49), pp. 38-39..
- [19] ARPENTIN, GH., BULAT, V. Viticultura ecologică și vinurile ecologice în Republica Moldova. International Conference OENOBIO. University of Agronomic Sciences and Veterinary Medicine of Bucharest. 18 november 2019. Book of Abstracts. Bucharest. 34 p..
- [20] OBADĂ, L. Compoziția fizico-chimică a vinurilor roșii produse în aria delimitată pentru Indicația Geografică Protejată „VALUL LUI TRAIAN”. *Pomicultura, Viticultura, Vinificație*, 2016, nr.4 (64), pp.26-31..
- [21] OBADA, L., RUSU, E., ARPENTIN, G. Profilul vinurilor albe seci din aria delimitată pentru producerea vinurilor cu indicație geografică protejată „VALUL LUI TRAIAN”. *Pomicultura, Viticultura, Vinificație*, 2016, nr. 3 (63), pp.18-24..
- [22] BERARD, LAURENCE, MARCHENAY, PHILIPPE. Produits de terroir - Comprendre et agir. CNRS – Ressources des terroirs - Cultures, usages, sociétés, 2007, 64p..
- [23] CASABIANCA, F., SYLVANDER, B., NOEL, Y., BERANGER, C. et al. Terroir et Tipicite: deux concepts-cles des Appellation d, Origine Controlee. Essai de definition scientifiques et operationnelles. În INRA/INAO, Proceedings of the Produits agricoles et aliment.
- [24] JACQUET, O. Le goût de l’origine. Développement des AOC et nouvelles normes de dégustation des vins (1947-1974). *Revue internationale d’histoire de la vigne et du vin*, nr. 1 - 2018, pp. 116-124. <https://preo.u-bourgogne.fr/crescentis/index.php?id=271&file>.
- [25] АЛЕЙНОВА, Г. Агротехнические и технологические параметры возделывания винограда для получения вин контролируемых наименований. Автореферат. Краснодар 2006. https://static.freereferats.ru/_avtoreferats/01002901703.pdf.
- [26] БАЕВ, О.М., ПОЛЗИКОВА, Г.П., ФРОЛОВА, Ж.Н. и др. Изучение минерального состава

виноградного сула, виноматериалов, коньячных спиртов. Виноградарство и виноделие Молдовы, 2011, № 2, с. 33-35..

- [27] PONOMARIOVA, I., TARAN, N. și al. Studiul privind compoziția fizico-chimică și profilul organoleptic a vinurilor albe și roze din aria de producere IGP „CODRU”. Pomicultura, Viticultura și Vinificația, 2018, nr.3, pp. 32–35. <https://ibn.idsi.md/sites/defa>.
- [28] KARATAS, DILEK, DEGIRMENCI, AYDIN, FIRAT, AYDIN, ISIL, KARATAS, HÜSEYİN. Elemental Composition of Red Wines in Southeast Turkey. Czech J. Food Sci., 33, 2015(3), pp. 228–236. <https://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/152104.pdf>.
- [29] VINCIGUERRA, V., STEVENSON, R., PEDNEAULT, K. și al. Strontium Isotope Characterization of Wines from the Quebec (Canada) terroir. Procedia Earth and Planetary Science 13 (2015) pp. 252 – 255. <https://www.sciencedirect.com/>.
- [30] CATARINO, S., CAPELO, J., CURVELO-GARCIA, A., BRUNO DE SOUSA, R. Evaluation of contaminant elements in portuguese wines and original musts by high intensity focused ultrasound combined with inductively coupled plasma mass spectrometry. Vigne et Vin Public.
- [31] STURZA, R., BILICI, C. Techniques analytiques pour établir l'authenticité des vins. In: Works of the Int. Conf. Modern Technologies in the Food Industry. 2018. Chișinău, Republica Moldova. p. 338. Disponibil: <https://ibn.idsi.md/sites/default/files/ima>.
- [32] STEGĂRUȘ, D. Definirea și evaluarea autenticității și tipicității unor soiuri autohtone provenite din regiuni viticole consacrate. Rezumatul tezei de doctorat. Universitatea „Lucian Blaga” din Sibiu, 2015, 30 p..
- [33] Evaluarea situației privind agricultura și dezvoltarea rurală în țările parteneriatului estic. Republica Moldova. Raportul FAO-Europe, 2012, pp.70. Disponibi: <http://www.fao.org/3/aq675ro/aq675ro.pdf>.
- [34] ARPENTIN, GH., BULAT, V. Viticultura ecologică și vinurile ecologice în Republica Moldova. International Conference OENOBIO. University of Agronomic Sciences and Veterinary Medicine of Bucharest. 18 november 2019. Book of Abstracts. Bucharest. 34 p. <http>.
- [35] ROSCA, D. Recolta de struguri din 2018 a fost cea mai bogată din ultimii 10 ani. Experții din domeniu vin cu detalii! Postat 10.03.2019. Provincial. <http://provincial.md/actual/recolta-de-struguri-din-2018-a-fost-cea-mai-bogata-din-ultimii-10-ani-experti>.
- [36] Sectorul vitivinicol din Moldova: Recolta de struguri din 2018 a fost cea mai bogată din ultimii 10 ani și cu un potențial calitativ excepțional. 2019. Conferința VitiVinicolă anuală. Oficiul Național al Viei și Vinului. <http://www.madrm.gov.md/sites/def>.
- [37] Studiu privind căile de îmbunătățire a protecției indicațiilor geografice, denumirilor de origine și specialităților tradiționale garantate în Republica Moldova, AGEPI, 2013, p. 148, accesat pe:

http://agepi.gov.md/sites/default/files/2017/01/Studiu_IG_SN.

- [38] Proiect 2020. Hotărîre Guvernului. Cu privire la aprobarea proiectului de lege pentru aprobarea Strategiei naționale de dezvoltare „Moldova 2030”.
https://gov.md/sites/default/files/document/attachments/intr40_12_0.pdf.
- [39] CHIȘLEA, I. Perspectiva certă a prosperității pentru economia moldovenească. 2018.
<http://dcfta.md/perspectiva-certa-a-prosperitatii-pentru-economia-moldoveneasca>.
- [40] Ghid, Drumul Mănăstirilor, ÎS Tipografie Centrală, p.100, http://turism.gov.md/files/8249_GUIDE3_viewpdf2.pdf.
- [41] Cunoaște Regiunea vitivinicolă IGP „Codru”: 60.000 de ha cu zeci de soiuri de poamă și 10 companii vinicole. Oficiul Național al Viei și Vinului. 2017. <https://bani.md/cunoaste-regiunea-vitivinicola-igp-codru-60000-de-ha-cu-zeci-de-soiuri-de-poama-si-10-c>.
- [42] ȚĂRANU Lilia (2014), O evaluare a impactului schimbărilor climatice asupra sectorului agricol din Republica Moldova, Chișinău. Disponibil:
<http://www.clima.md/public/files/AssessmentClimateChangeImpactAgricultureSectorRM.pdf>.
- [43] MANOLACHE, C., MALCOCI, I., XENOFONTOV, I. Oenologul Petru Ungurean, unul dintre fondatorii Academiei de Științe a RSSM. Istoria Științei. Akademos 4/2018. pp. 113-119.
<http://akademos.asm.md/files/113-119.pdf>.
- [44] CONSTANTINOS, A., DANEZIS, G., DANEZIS, G. Food authentication. Management, analysis and regulation. Agricultural University of Athens, Greece. 2017. p. 529.
https://www.researchgate.net/publication/319832424_Food_Authentication_Management_Analysis_and_Regu.
- [45] COSTINEL, D. și al. The Impact of Grape Varieties to Wine Isotopic Characterization. Analytical Letters. 2011. vol. 44(18). pp.2856-2864. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00032719.2011.582546>.
- [46] SFORZA, S. Autentication using Bioorganic Molecules. University of Parma. DEStech Publications, Inc. 2013. p.430. <http://www.gbv.de/dms/tib-ub-hannover/767923944.pdf>.
- [47] DINCA, O.R. Identificarea unor izotopi stabili ca markeri de origine prin metode spectrometrice. Rezumatul tezei de doctorat. Universitatea POLITEHNICA, Bucuresti. 2015..
- [48] KÖNIG, H., FROEHLICH, J., UNDEN, G. Biology of Microorganisms on Grapes, in Must and in Wine. 2017. Springer International Publishing AG, 2017. p.710.
<https://www.springer.com/gp/book/9783540854623>.
- [49] RADULESCU, A. Cercetări privind optimizarea tehnologiei de obținere a vinurilor roșii în podgoria Dragășani. Rezumat teză de doctorat. Universitatea „Lucian Blaga”, Sibiu. 2012. p. 31.

<http://doctorate.ulbsibiu.ro/wp-content/uploads/rezumatteza-radulescu>.

- [50] DORDEVIC, N., și al. Detecting the addition of sugar and water to wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2013. Vol. 19. pp. 324–330. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ajgw.12043>..
- [51] КОЛЕШОВ, А., АГАФОНОВА, Н., ЗЕНИНА, М. Масс-спектрометрия стабильных изотопов кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в винограде и винодельческой продукции Крыма. *Аналитика, научно-технический журнал*, 2016, №3, с.72-82. http://www.j-analytics.ru/files/article_pdf/5/article_5.
- [52] CORDELLA, CH., și al. Recent Developments in Food Characterization and Adulteration Detection: Technique-Oriented Perspectives. *J. Agric. Food Chem.* 2002, vol.50/7, pp.1751-1764. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf011096z>.
- [53] BORA, F.D. Cercetări privind trasabilitatea unor micro-, macroelemente și metale grele, în plantațiile viticole din nord-vestul României. *Rezumat al tezei de doctorat*. Cluj-Napoca, 2015. <https://www.usamvcluj.ro/files/teze/2015/bora.pdf>.
- [54] ȚIRDEA, C. *Chimia și analiza vinului*. Iași: Ion Ionescu de la Brad, 2007, 1400 p..
- [55] JOLLIFFE, L.T. *Principal component analysis*. 2002. Springer-Verlag New York, Inc. p.518. [http://cda.psych.uiuc.edu/statistical_learning_course/Jolliffe%20I.%20Principal%20Component%20Analysis%20\(2ed.,%20Springer,%202002\)\(518s\)_MVsa_.pdf](http://cda.psych.uiuc.edu/statistical_learning_course/Jolliffe%20I.%20Principal%20Component%20Analysis%20(2ed.,%20Springer,%202002)(518s)_MVsa_.pdf).
- [56] GONZALVEZ, A. et al.. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. *Food Chemistry* 112 (2009) 26–34. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814608005876?via%3Dihub>.
- [57] COETZEE, P., JAARVELD, F., VANHAECKE, F. Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting. *Food Chemistry* 2014, 164, 485-492. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.027>.
- [58] JACKSON, R.S. *Wine science. Principles, Practice, Perception*.2000. Academic Press.p.648. <https://books.google.md/books?id=9En27zEnVgwC&pg=PA576&lpg=PA576&dq=Kaufmann+1997+wine&source=bl&ots=wqkjgl7vn&sig=ACfU3U2WLdga3mI6Vp7QKS7ar-jyRWf8Xg&hl=ru&sa=X&ved=>.
- [59] COETZEE, P., și al. Multi-element Analysis of South African Wines by ICP-MS and Their Classification According to Geographical Origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* vol. 53(13). pp.5060-5066. 2005. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15969475>.
- [60] FLAMINI, R. *Hyphenated techniques in Grape and Wine Chemistry*.2008. John Wiley&Sons Ltd, England. p.345. <https://vinumvine.files.wordpress.com/2010/01/101010.pdf>.

- [61] ANTOCE, A. O., 2007, *Oenologie (Chimie și analiză senzorială)*, Editura Universitaria, Craiova..
- [62] FURTUNA, N. Factorii care influențează formarea complexului aromatic din vin. *Meridian Ingineresc*, 2013, nr. 3, pp.66-70. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/Factorii%20care%20influentiaza%20formarea%20complexului%20aromatic%20din%20vin.pdf.
- [63] GEANA, I., și al. Verifying the red wines adulteration through isotopic and chromatographic investigations coupled with multivariate statistic interpretation of the data. *Food Control*, 2016, Volume 62, April, pp. 1-9. <https://www.sciencedirect.com/science>.
- [64] MINNAAR, P, ROHWER, E., BOOYSE, M. Investigating the use of element analysis for differentiation between the geographic origins of Western Capa wines. *S. Afr. J. Enol.Vitic.* 2005. Vol.26. pp.95-105. <https://www.journals.ac.za/index.php/sajev/article/view/>.
- [65] BRESCIA, M.A., CALDAROLA, V., DE GIGLIO, A., BENEDETTI, D., FANIZZI, F.P., SACCO, A. Characterization of the geographical origin of Italian red wines based on traditional and nuclear magnetic resonance spectrometric determinations. *Anal. Chim. Acta* 2002,.
- [66] ANASTASIADI, M., ZIRA, A., MAGIATIS, P., HAROUTOUNIAN, S., SKALTSOUNIS, A., MIKROS, E. 1H NMR based metabonomics for the classification of Greek wines according to variety, region, and vintage, comparison with HPLC data. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, 57 (23),.
- [67] GEANA, I, IORDACHE, A, IONETE, R, MARINESCU, A, RANCA, A, CULEAC, M. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis. *Food Chem*, 2013 138:1125–1134. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.104>.
- [68] MONAKHOVA, Y., GODELMANN, R., HERMANN, A, KUBALLA, T., CANNET, C., SCHÄFER, H., SPRÄUL, M., RUTLEDGE, D. Synergistic effect of the simultaneous chemometric analysis of 1H NMR spectroscopic and stable isotope (SNIF-NMR, 18O, 13C) data: Application to wine.
- [69] MAKRIS, D., KALLITHRAKA, S. MAMALOS, A. Differentiation of young red wines based on cultivar and geographical origin with application of chemometrics of principal polyphenolic constituents. *Talanta*, vol.70., 2007. p.1143-1152. <https://www.researchgate.net/>.
- [70] HERNÁNDEZ-ORTE, P., FERREIRA, V., CACHO, JUAN. Relationship between Varietal Amino Acid Profile of Grapes and Wine Aromatic Composition. Experiments with Model solutions and chemometric study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* vol.50(10). p.2891-.
- [71] IVANOVA, V. și al Volatile Composition of Macedonian and Hungarian Wines Assessed by GC/MS. *Food Bioprocess Techno.* Springer Science+Business Media, LLC 2012. https://www.researchgate.net/publication/52000054_Volatile_Composition_of_Macedonian_and_Hungaria.

- [72] DINCA, OR., IONETE, RE., COSTINEL, D., GEANA, IE., POPESCU, R., STEFANESCU, I., RADU, GL. (2016). Regional and vintage discrimination of Romanian wines based on elemental and isotopic fingerprinting. *Food Anal Meth* 9:2406–2417. doi:10.1007/s12161-016-0404.
- [73] ALMEIDA, C., VASCONCELOS, M. ICP-MS determination of strontium isotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. Published 2001. *Chemistry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID>.
- [74] VORSTER, C., GREEFF, L., COETZEE, P. The Determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios by Quadrupole-Based ICP-MS for the Fingerprinting of South African Wine. Department of Chemistry, University of Johannesburg, PO Box 524, Johannesburg, 2006, So.
- [75] GEANA, I., STANCIU, V., ROXANA, I., SANDU, C. Elemental Profile and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratio as Fingerprints for Geographical Traceability of Wines: an Approach on Romanian Wines. *Food Anal. Methods*. Springer Science+Business Media New York 2016. DOI 10.10.
- [76] Hotărîre Guvernului Nr. 880 din 22-11-2012 cu privire la Strategia națională în domeniul proprietății intelectuale pînă în anul 2020. https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=19899&lang=ro.
- [77] Hotărîre Guvernului Nr. 551 din 07-06-2005 cu privire la unele măsuri pentru producerea vinurilor cu denumire de origine.
- [78] Legea Republicii Moldova Nr. 57-XVI din 10 martie 2006 a viei și vinului. https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=25282&lang=ro.
- [79] Legea privind protecția indicațiilor geografice, denumirilor de origine și specialităților tradiționale garantate nr.66-XVI (adoptată la 27.03.2008, în vigoare din 25.10.2008).
- [80] Regulamentul privind procedura de depunere, examinare și înregistrare a indicațiilor geografice, a denumirilor de origine și a specialităților tradiționale garantate, aprobat prin Hotărîrea Guvernului nr. 610 din 05.07.2010..
- [81] Ordin Ministerului Agriculturii și Industriei Alimentare Nr. 12 din 28.01.2016. cu privire la delimitarea ariilor geografice vitivinicole pentru producerea vinurilor cu indicație geografică protejată. https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=90782&l.
- [82] Ordin Ministerului Agriculturii și Industriei Alimentare Nr. 50 din 04.04.2012. privind aprobarea delimitării ariilor geografice vitivinicole pentru producerea vinurilor cu denumire de origine protejată. https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=4981.
- [83] Hotărîre Guvernului Nr. 356 din 11.06.2015 cu privire la aprobarea Reglementării tehnice „Organizarea pieței vitivinicole”. https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=67238&lang=ro.
- [84] Baza de date AGEPI, compartiment indicații geografice, clasificare de la Nisa-33, filtru denumiri de

origine și indicații geografice. Accesat 01.03.2020- <http://www.db.agepi.md/>.

- [85] SPOIALA, L., și al. Studiul tematic privind domeniul viniviticol în Republica Moldova. Recensământul General Agricol 2011. p.102. https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Recensamint_agricol/Studiu1_viniviticol_ro.pdf.
- [86] BUCUR, G.M. Viticultură. Universitatea de științe agronomice și medicină veterinară București. București, 2011, 381 p..
- [87] OPRUNENCO, A., PROHNITCHI, V. Raportul Național de Dezvoltare Umană în Moldova. Schimbările Climatice în Republica Moldova. Impactul socio-economic și opțiunile de politici pentru adaptare. Programul Națiunilor Unite pentru Dezvoltare (PNUD) în Republica.
- [88] MAGNANINI, E., INTRIERI, C. (1987). Calcolo della intercettazione della radiazione solare in vigneti a contropalliera. *Vignevini*, 14(3), 47-52..
- [89] OBERDOERFER, A. ȘI COL. Modernizarea serviciilor publice locale în Republica Moldova. Agenția de Cooperare Internațională a Germaniei (GIZ) GmbH -Raport final. Chișinău, 2015. p.379. http://www.serviciilocale.md/public/files/mediu/2015_12_09_SWM_EIA_WMZ3_.
- [90] BABEȘ, A.C. Cercetări privind consumul de apă la vița de vie în zonele din Transilvania. Rezumatul tezei de doctorat. Cluj-Napoca. 2011. <http://www.usamvcluj.ro/files/teze/2011/babes.pdf>.
- [91] НЕГРУЛЬ, А.М. Виноградарство с основами ампелографии и селекции. Учебник для сельхозтехникумов. М., Госсельхозиздат. 1959г., с. 400..
- [92] PALII, A. Starea actuală și estimarea impactului schimbărilor climatice asupra agrofitocenozelor principale din Republica Moldova. Culegere de lucrări. Schimbarea climei. Chișinău 2000, pp.86-89..
- [93] CHAMPAGNOL, F. 1984 *Eléments de physiologie de la vigne et de viticulture générale*. Publié par l'auteur, Montpellier, 351p.
- [94] PILLET, J. Impact du microclimate sur le metabolisme de la baie de raisin. These pour le doctorat de l'Université Bordeaux 2. 244 p. 2011..
- [95] IRIMIA, L.M. Biologia viței de vie. Ion Ionescu de la Brad University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine of Iasi. 2012 DOI: 10.13140/2.1.3909.9205.
- [96] RAPCEA, M., CHISILI, M. Influența condițiilor naturale asupra recoltei și calității strugurilor. *Intelectus*. nr.1. 2003. p. 44-48. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/Influenta%20conditiilor_0.pdf.
- [97] NICOLAESCU, GH, APRUDA, P., PERSTNICOV, N., TEREȘCENCO, A. Ghid pentru

producători de struguri de masă. Chișinău, 2007. “Iunie Prim” SRL, 128 p.
http://www.acsa.md/public/files/produse/struguri/ghid_pentru_producatorii_de_struguri_de_masa.pdf.

- [98] VELIKSAR, S., TUDORACHE, GH. Rolul microîngrășămintelor în realizarea potențialului de rezistență la iernare a viței de vie. Culegere de articole științifice. Solul și îngrășămintele în agricultura contemporană. 6 - 7 septembrie, 2017. Chișinău, Republica.
- [99] SOLDATENCO, E., ROȘCA, O., CUHARSCHI, M., TARAN, N. Impactul factorilor agrotehnici și agrobiologici asupra calității vinurilor materie primă pentru spumante. Pomicultura, Viticultura și Vinificația, 2016, nr. 1 (61), pp.26-29. <http://www.isphta.md/wp-con>.
- [100] CUHARSCHI, M., TARAN, N., GROSU, O. Particularitățile de cultivare și evaluarea potențialului oenologic al soiului Codrinschii (soi autohton de selecție moldovenească pentru vinuri roșii). Pomicultura, Viticultura și Vinificația, 2018, nr. 1-2 (73-74), pp.
- [101] CHIRCU, I. C. Trasabilitatea unor parametri de calitate ai strugurilor pentru obținerea vinurilor spumante. Rezumat al tezei de doctorat. Cluj-Napoca. 2014. p.21. <https://www.usamvcluj.ro/files/teze/2014/chircu.pdf>.
- [102] РОДОПУЛЮ, А.К. Биохимия виноделия. М.: Пищевая промышленность, 1971, с. 373..
- [103] TARAN, N., SOLDATENCO, E. Tehnologia vinurilor spumante. Aspecte moderne. Chișinău, 2011, 302 p..
- [104] FUENTES, S., TONGSON, E., TORRICO, D., GONZALEZ, C. Modeling pinot noir aroma profiles based on weather and water management information using machine learning algorithms: A vertical vintage analysis. Foods 2020, 9(1), 33; <https://doi.org/10.3390/foods901>.
- [105] МАКАРОВ, А.С. Производство шампанского. Под ред. Валуйко Г.Г., Симферополь, «Таврия», 2008, с. 416..
- [106] ПРИДА, И.А. Совершенствование производства игристых вин. Кишинев, SOLO EIDUKAITIS, 2000, с. 72..
- [107] COTEA, V. Tehnologia vinurilor efervescente. București, Ed. Cereș, 2005, 250 p.
- [108] ЦАКОВ, Д. Производство на шампански виноматериали от сортовете Ркацител и Юни блан. Лозарство и винарство, 1980, № 3, с. 13-17..
- [109] Metodele de analiză în domeniul fabricării vinurilor. HG no. 708 din 20.09.2011. https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=72491&lang=ro.
- [110] KIEKENS, L., CAMERLYNCK, R. (1982) Transfer characteristics for uptake of heavy metals by plants. Landwirtsch Forsch 39:255–261.

- [111] Tack FMG (2010) Trace elements: general soil chemistry, principles and processes. In: Hooda PS (ed) Trace elements in soils, Blackwell Publishing Ltd, pp 9–38.
- [112] Soil map of moldavskoi SSR (Moldava) (Title in Russian). Joint research center, european soil data center (ESDAC), 1969. <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/content/title-russian-soil-map-moldavskoi-ssr-moldova..>
- [113] GRINDLAY, G., MORA, J., GRAS, L. Atomic spectrometry methods for wine analysis: a critical evaluation and discussion of recent applications. *Anal Chim Acta* 691:8–32. doi:10.1016/j.aca.2011.02.050.
- [114] FABANI, M.P., ARRÚA, R.C., VÁZQUEZ, F., DIAZ, M.P., BARONI, M.V., WUNDERLIN, D.A. (2010) Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chem* 119:372–379. doi:10.1016/j.foodchem.2009.05..
- [115] MORENO, IM, GONZÁLEZ-WELLER, D, GUTIERREZ, V, MARINO, M, CAMEÁN, AM, GONZÁLEZ, A, HARDISSON, A (2007) Differentiation of two canary DO red wines according to their metal content from inductively coupled plasma optical emission spectrometry and graphite fu.
- [116] SPERKOVA, J., SUCHANEK, M. (2005) Multivariate classification of wines from different bohemian regions (Czech Republic). *Food Chem* 93:659– 663. doi:10.1016/j. foodchem. 2004.10.044.
- [117] CASTINEIRA, M., BRANDT, R., VON BOHLEN, A. et al. Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP–MS. *Fresenius Anal Chem* 370, 553–558 (2001). <https://doi.org/10.1007/s002160100862>.
- [118] CASTIÑEIRA, GOMEZ MI, FELDMANN, I., JAKUBOWSKI, N., ANDERSSON, JT. (2004) Classification of German white wines with certified brand of origin by multielement quantitation and pattern recognition techniques. *Agric Food Chem* 52:2962–2974. doi:10.1021/jf035.
- [119] PEREZ-JORDAN, MY., SOLDEVILA, J., SALVADOR, A., PASTOR, A., DE LA GUARDIA, M. (1998) Inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of wines. *Anal At Spectrom* 13:33–39. doi:10.1039/A803476A.
- [120] ŠELIH, VS., ŠALA, M., DRGAN, V.. (2014) Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia. *Food Chem* 153:414–423. doi:10. 1016/j.foodchem.2013.12.081.
- [121] TAYLOR, VF., LONGERICH, HP., GREENOUGH, JD. (2003) Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and multivariate statistics. *Agric Food Chem* 51:856– 860. doi:10.1021/jf025761v.
- [122] SHINOHARA, T., WATANABE, M. Gas Chromatographic Analysis of Volatile Esters in Wines. Central Research Laboratories, Japan(1981). *Agric. Bioi. Chern.*, 45 (12), p.2903-2905, 1982.

<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00021369.1981.10864982>..

- [123] LARA, R., CERUTTI, S., SALONIA, JA., OLSINA, RA., MARTINEZ, LD. (2005). Trace element determination of argentine wines using ETAAS and USN-ICPOES. *Food Chem Toxicol* 43:293–297. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2004.10.004>.
- [124] DALIPI, R., BORGESSE, L., ZACCO, A., TSUJI, K., SANGIORGI, E., PIRO, R., BONTEMPI, E., DEPERO, LE. (2015) Determination of trace elements in Italian wines by means of total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. *Int J Environ Anal Chem* 95:2008–2018. d.
- [125] DALIPI, R., MARGUÍ, E., BORGESSE, L., BILO, F., DEPERO, LE (2016) Analytical performance of benchtop total reflection X-ray fluorescence instrumentation for multielemental analysis of wine samples. *Spectrochim Acta B* 120:37–43. doi:10.1016/j.sab.2016.04.00.
- [126] FRONTASYEVA, M.V. (2011) Neutron activation analysis in the life sciences. *PEPAN* 42:332–378. doi:10.1134/S1063779611020043.
- [127] CVETKOVIC, J., JACIMOVIC, R., STAFILOV, T., ARPADJAN, S, KARADJOVA, I. Determination of major and trace elements in wine by k0-instrumental neutron activation analysis. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, Vol. 21, No. 2, pp. 187–192..
- [128] GALGANO, F., FAVATI, F., CARUSO, M., SCARPA, T., PALMA, A.. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. *LWT - Food Science and Technology* vol. 41. 2008. 1808-1815..
- [129] KOREŇOVSKÁ, M., SUHAJ, M. (2005) Identification of some Slovakian and European wines origin by the use of factor analysis of elemental data. *Eur Food Res Technol* 221:550–558. doi:10.1007/s00217-005-1193-5.
- [130] ZIÓŁKOWSKA, A., WASOWICZ, E., JELEN, HH. (2016) Differentiation of wines according to grape variety and geographical origin based on volatiles profiling using SPME-MS and SPME-GC/MS methods. *Food Chem* 213:714–720. doi:10.1016/j.foodchem.2016.06.120.
- [131] СТУРЗА, Р., МАРКОЧ, Л., НЕЖИНСКИЙ, А., БЫЛИЧ, К. Мультиэлементный анализ для подтверждения географического наименования вин. În *mater.conf. științifico-practică cu participare internațională „Vinul în mileniul III- probleme actuale în vinificație”*, 24-26 n.
- [132] FRONTASIEVA, M.V., STEINNES, E. Distribution of 35 elements in peat cores from ombrotrophic bogs studied by epithermal neutron analysis. *J. Rad. Nucl. Chem.* 2005/ v. 265., no. 1 p.11-15..
- [133] PAVLOV, S.S, DMITRIEV, A.Y, FRONTASYEVA, M.V. (2016) Automation system for neutron activation analysis at the reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia. *J Radioanal Nucl Chem* 309:27–38. doi:10..

- [134] EIJGENRAAM, A. International plant-analytical exchange. Wageningen: Wageningen Evaluating Programmes for Analytical Laboratories (WEPAL), (Quarterly report / IPE; 2013.3) Environmental Sciences, Wageningen Agricultural University, the Netherlands 2013. 76.
- [135] MOHAMED, A., MENNO, B., HANS-ULRICH, B., RENE, J.J. VREULS, BRINCKMAN UDO A.TH., Comprehensive TwoDimensional Gas Chromatography coupled to rapid-scanning Quadrupole Mass Spectrometer (GC×GC–qMS): Principles and Applications. Journal of Chromatography A,.
- [136] STURZA, R., SÎRGHI, C., VRÎNCEAN, M., BÖHME, S. Comparison of sensitivity of analytical methods for samples injection in the detection of compounds with flavouring potential of wines. Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemis.
- [137] Recueil methodes internationales d'analyses-OIV Analyse multi- élémentaire par ICP-MS. OIV-Oeno 344-2010. <http://www.oiv.int/public/medias/2434/oiv-ma-as323-07.pdf>.
- [138] HAMMER, O, HARPER, DAT, RYAN, PD (2001) Past: paleontological statistics software package for education and data analysis. Palaeontol Electron 4: 9 http://palaeo-electronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm. (last accessed 05.06.2016).
- [139] GRINDLAY, G., MORA, J., MAESTRE, S., GRAS, L.. Application of a microwave-based desolvation system for multi-elemental analysis of wine by inductively coupled plasma based techniques. Analytica Chimica Acta, Volume 629, Issues 1–2, 2008, Pages 24-37.
- [140] JOSA, A., MORENOA, A., GONZÁLEZ, G., REPETTOC, A. Differentiation of sparkling wines (cava and champagne) according to their mineral content. Talanta, Volume 63, Issue 2, 2004, Pages 377-382..
- [141] ACETOA, M., ROBOTIA, E., ODDONEB, M., et al. A traceability study on the Moscato wine chain. Food Chemistry, Volume 138, Issues 2–3, 1 June 2013, Pages 1914-1922..
- [142] SPIROS, A., CONSTANTINOS, D., GEORGIU, A. Multi-element and multi-isotope-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union. TrAC Trends in Analytical Chemistry. Volume 40, November 2012, Pages 38-51..
- [143] MCKINNON, A., CATTRALL, R., SCOLLARY, G.. Aluminum in Wine - Its Measurement and Identification of Major Sources. Am J Enol Vitic. 1992, 43: 166-70.
- [144] TRELA, B.. Iron stabilization with phytic acid in model wine and wine. January 2010, American Journal of Enology and Viticulture 61(2):253-259.
- [145] COTEA, V.D., ZANOAGA, C.V., COTEA, V.V. Tratat de Oenochimie. București: Editura Academiei Române, 2009, Volumul I, 686 p..
- [146] STASIEV, G., TOMA, S. Conținutul și evaluarea ecologică a microelementelor în sol. În:

Microelementele în componentele biosferei Republicii Moldova și aplicarea în agricultură și medicină. Monografia colectivă AȘM, Academician Simion Toma – coordonator, C.

- [147] GALANI-NIKOLAKAKI S., KALLITHRAKAS-KONTOS, N., KATSANOS, A. Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *The Science of the Total Environment* 285 .2002. 155-163.
- [148] KOSTOC, D., MITIC, S., MILETIC, G., DESPOTOVIC, S., ZARUBICA, A. The concentrations of Fe, Cu and Zn in selected wines from South-East Serbia. *J. Serb. Chem. Soc.* 75 (12) 1701–1709 (2010).
- [149] STAFILOV, T., KARADJOVA, I. Atomic absorption spectrometry in wine analysis. A review. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 28, No. 1, pp. 17–31 (2009).
- [150] BERNA, A., TROWELL, S., CLIFFORD, D., CYNKAR, W., COZZOLINO, D. Geographical origin of Sauvignon Blanc wines predicted by mass spectrometry and metal oxide based electronic nose. *Analytica Chimica Acta.* 648 (2009) 146–152.
- [151] AJTONY, Z., SZOBOSZLAI, N., SUSKO E.C., MEZEI, P., GYORGY, K., BENCS, L. Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content. *Talanta* 76 (20).
- [152] SAUVAGE, L., FRANK, D., STEARNE, J., MILLIKAN, M. B. (2002). Trace metal studies of selected evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chemistry* 119 (2010) 372–379.
- [153] VOLPEA, M.G., LA CARA, F., VOLPE, F., DE MATTIA, A., SERINO, V., PETITTO, F., ZAVALLONI, C., LIMONE, F., PELLECCIA, R., DE PRISCO, P., DI STASIO, M. Heavy metal uptake in the enological food chain. *Food Chemistry* 117 (2009) 553–56..
- [154] ESCHNAUER, H., LUDWIG, JAKOB , MEIERER, H., NEEB, R. Use and Limitations of ICP-OES in Wine Analysis/ *Mikrochim. Acta Wien* 1989, tli, 291-298 rvlikrochimica Acta..
- [155] BRAININA, KH.Z., STOZHKO, N., BELYSHEVA, G., INZHEVATOVA, O., KOLYADINA O., CREMISINI S, GALLETTI, M. Determination of heavy metals in wines by anodic stripping voltammetry with thick-film modified electrode. *Analytica Chimica Acta* 514 (2004) 227–234.
- [156] STURZA, R., BÎLICI, C., PRIDA, I. Autentification of geographical origin of wines by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). "Modern technology in the food industry 2012", UTM, 2012..
- [157] STURZA. R., BÎLICI, C., ZINICOVSCHIA, I., CULICOV, O., GUNDORINA, S. and DUCA, GH. Moldavian wine analysis by ICP-AES and NAA techniques: comparison study. *Revue roumaine de chimie*, 2015, 60 (11-12), pp.1065-1071 (<https://www.researchgate.net/publication/>).

- [158] LUCIA S.P., MARJORIE, L., M.P.H. Dietary Sodium and Potassium In California Wines. New Series , VOL 2, NO. 1, 1957, 26-30.
- [159] INTERESSE, F.S. , D'AVELLA, G., ALLOGGIO, V., LAMPARELLI, F. Mineral Contents of Some Southern Italian Wines II. Determination of Li, Na, Mg, K, Ca, Co, As, Rb, Sr, Ag, Sb, Ba. Z. Lebensm Unters Forsch. 1985 Dec;181(6):470-4.
- [160] KETNEY O., LENGYEL, E., TITA, O, ȚIFREA, A. Content variation of iron and copper in wine obtained from wine vineyards Recas. Acta Universitatis Cibiniensis Series E: FOOD TECHNOLOGY Vol. XVII (2013), no. 1, pp. 39-45..
- [161] GALANI-NIKOLAKAKI, S., KALLITHRAKAS-KONTOS, N. Elemental Content of Wines. In: Mineral components in foods. Eds. P. Szefer, J.O.Nriagu, 323-338, 2007..
- [162] MACIEL, J.M., SOUZA, M. M., SILVA, L. O., DIAS, D. Direct Determination of Zn, Cd, Pb and Cu in Wine by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. Itália. Beverages 2019, 5(1), 6. <https://www.mdpi.com/2306-5710/5/1/6/htm>.
- [163] DUGO G., LA PERA, L., PELLICANO, TM., DI BELLA, G., D'IMPERIO, M. Determination of some inorganic anions and heavy metals in D.O.C. Golden and Amber Marsala wines: statistical study of the influence of ageing period, color and sugar content. Food Chemistr.
- [164] MARENGO, E., ACETO, M. Statistical investigation of the differences in the distribution of metals in Nebbiolo-based wines. Food Chemistry, 81(4), p. 621-630.
- [165] RUDNICK, R.L, GAO, S. (2003) Composition of the continental crust. In: Turekian HDHK (ed) Treatise on geochemistry. Elsevier, Oxford, pp 1–64. doi:10.1016/B0-08-043751-6/03016-4.
- [166] VINOGRADOV, A. (1959) The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. Consultants Bureau, New York, 2009.
- [167] JIGAU, G., MOTELICA, M., LESANU, M., TOFAN, E., GEORGESCU, L., ITICESCU, C., ROGUT, V., NEDEALCOV, S. (2013). Heavy metals in the anthropogenic cycle of elements. In: Dent D (ed) Soil as world heritage. Springer, Dordrecht, pp 61–68.
- [168] ZINICOVSCAIA, I., DULIU, O.G., CULICOV, O.A., STURZA, R., BILICI, C., GUNDORINA, S. Geographical Origin Identification of Moldavian Wines by Neutron Activation Analysis. Food Anal. Methods (2017) 10: 3523. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-0913-3> . Impac.
- [169] Regulamentul CE nr. 606/2009 al Comisiei din 10 iulie 2009 de stabilire a anumitor norme de aplicare a Regulamentului (CE) nr. 479/2008 al Consiliului în privința categoriilor de produse viticole, a practicilor oenologice și a restricțiilor, care se aplic.
- [170] SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst,1976, A32:751–767..

- [171] **BILICI, C., PRIDA, I., STURZA, R., Production de mouts de raisins sulfites pour les vins mousseux a l'appellation d'origine "CRICOVA". Modern Technologies, in the Food Industry-2018, p.315-318. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/Materialele.**
- [172] Caracterizarea condițiilor meteorologice și agrometeorologice din anul 2019 http://www.meteo.md/images/uploads/clima/year_rom.pdf.
- [173] PEYNAUD, E. Knowing and Making Wine. Translated from the French by Alan Spencer. Originally published in French. 1981. Bordas, Paris. p. 416..
- [174] FOWLES, G. Acid in grapes and wines. A review. J. Wine Res. 3(1), pp. 25-41.
- [175] RIBEREAU, GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEAN, A., DUBOURDIEU, D. Vol. II. Traite d'oenologie. Chimie du vin. Stabilisation et traitements. Dunod, Paris, 1998, 426 p..
- [176] DUMANOV, V. Elaborarea tehnologiei de producere a vinurilor albe din soiuri noi de selecție moldovenească. Teza de doctor în tehnică. Chișinău, 2013. 2016 p. <https://www.scribd.com/doc/229252353/Veronica-Dumanov-Thesis-1..>
- [177] RIBEREAU, GAYON P. Wine flavor. In. Flavour of Food and Beverages (eds. G. Charalambous, G.E. Inglett), Academic Press, New York. p. 370..
- [178] OKAMURA, S., WATANABE, M. Purification and Properties of Hydroxycinnamic Acid Ester Hydrolase from Aspergillus japonicus. Central Research Laboratories, Japan(1981). Agric. Bioi. Chern., 46 (7), p.1839-1848, 1982. <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/..>
- [179] Regulamentul de producere a vinurilor și altor produse vinicole cu denumire de origine. Hotărîrea Guvernului nr. 760 din 10.11.2095, [https://www.legis.md/cautare/..](https://www.legis.md/cautare/)
- [180] Anuarul Statistic al Moldovei 2019. Biroul Național de Statistică al Republicii Moldova. Chișinău, 2019. "MS Logo". 472 p. https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Anuarul_statistic_2019.pdf.
- [181] **BÎLICI, C.. Gi And Doc Sparkling Wines - The Influence Of Agro-Technical Factors And Geographical Area. Journal of Social Sciences, Vol. III (2) 2020. DOI: 10.5281/zenodo.3871399..**
- [182] **BILICI, C., PRIDA, I., STURZA, R. Mouts de raisins sulfites pour la production de vins mousseux à l'appellation d'origine. Lucrări științifice, seria horticultură, 61 (2) / 2018, USAMV IAȘI, pp. 445-450. http://www.uaiasi.ro/revista_horti/files/arhiva/Vol.**
- [183] **BÎLICI, C.. L'ARGUMENT EN FAVEUR DE LA PRODUCTION DE VINS MOUSSEUX CLASSIQUES AVEC UNE APPELLATION D'ORIGINE "CRICOVA". In: Works of the Int. Conf. Modern Technologies in the Food Industry, MTFI-2018. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/prog.**

- [184] OBADĂ, L. Compoziția fizico-chimică a vinurilor roșii produse în aria delimitată pentru Indicația Geografică Protejată „VALUL LUI TRAIAN”. Pomicultura, Viticultura, Vinificație nr.4 (64) 2016 pp.26-31. <http://www.isphta.md/wp-content/uploads/2017/05/Pomic>.
- [185] OBADA, L., RUSU, E., ARPENTIN, GH. Profilul vinurilor albe seci din aria delimitată pentru producerea vinurilor cu indicație geografică protejată „VALUL LUI TRAIAN”. Pomicultura, Viticultura, Vinificație, 2016, nr. 3 (63), pp.18-24. <https://www.isphta.md/>.
- [186] BREYER, M. Food fraud: 10 counterfeit products we commonly consume. 2013. <https://www.mnn.com/food/healthy-eating/stories/food-fraud-10-counterfeit-products-we-commonly-consume>.
- [187] Study on economic value of EU quality schemes, geographical indications (GIs) and traditional specialities guaranteed (TSGs). EU publications. 2020. p.130. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/a7281794-7ebe-11ea-aea8-01aa75ed71a1>.
- [188] Raport privind utilizarea mijloacelor financiare ale fondului viei și vinului. Elaborat ONVV&MADRM. 2019. Ministerul Agriculturii, Dezvoltării Regionale și Mediului. <http://madr.gov.md/sites/default/files/Documente%20atasate%20Advance%20Pagines/Raport%20>.
- [189] BLAKENEY, M. EC-ASEAN Intellectual Property Rights Co-operation Programme, Unit 4. Trademarks and Geographical Indications. Wayback Machine. October, 2007, p. 52 <https://web.archive.org/web/20111003073312/http://www.ecap-project.org/archive/fileadmin/ecap>.
- [190] BOBOC, G. Cercetări privind vinurile cu Indicație Geografică Protejată din Republica Moldova. Lucrările științifice ale Simpozionului Științific al Tinerilor Cercetători, Ediția a XVIII-a. 19-20 iunie 2020, Chișinău. ISBN 978-9975-75-975-5. <https://ibn.id>.
- [191] STURZA, R., SCUTARU, Iu. and DUCA Gh. (2020). Quality Management of Wines and Redox Processes. In: *Advances in Intelligent Systems and Computing. Proceedings of the Fourteenth International Conference on Management Science and Engineering Management*. Volume 2/ 1191, 978-3-030-49889-4 (eBook) <https://doi.org/10.1007/978-3-030-49889-4>, pp.583-591.
- [192] TARANU, L. și col. Vulnerability Assessment and Climate Change Impacts in the Republic of Moldova: Researches, Studies, Solutions; Climate Change Office, Min. of Agriculture, Regional Development and Environment of the Rep. of Moldova, United Nations Envi.
- [193] **BILICI, C., STRATAN, S., CIUVAGA, A., BOLOCAN, C. L'interdependance entre le cepage-terroir-qualite du vin (Resursă electronică). In: Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Universitatea Tehnică a Moldovei, 1-14 de.**
- [194] STURZA, R., SÎRGHI, C., BÖHME. S. (2009). Comparison of sensitivity of analytical methods for samples injection in the detection of compounds with flavouring potential of wines. Chemistry

- [195] **STURZA, R., BYLICI, K. (2013) Confirmation of the geographical origin of products by multi-element analysis. Collection of works Don.TU, Donetsk, vol. 3, pp.61-65. http://konf-sev.donntu.org/arhiv/tom3_2013.pdf [in Russian].**
- [196] FIKET, Z., MIKAC, N., KNIEWALD, G. Determination of Trace Elements in Wines by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. 2010. Atomic Spectroscopy 31(2):44-55. https://www.researchgate.net/publication/287437574_Determination_of_Trace_E.
- [197] BOSCHETTI, W., DESSUY, M., RAMPAZZO, R., GORETI VALE, M. Detection of the origin of Brazilian wines based on the determination of only four elements using high-resolution continuum source flame AAS. Talanta Vol. 111, 15 July 2013, Pages 147-155. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.011>.
- [198] LÓPEZ-ARTÍGUEZ, M., CAMEAN, A., REPETTO, M. Determination of Nine Elements in Sherry Wine by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. Journal of AOAC International 79(5):1191-1197. 1996. <https://doi.org/10.1093/jaoac/79.5.1191>.
- [199] ALKIŞ, I.M., OY, S., ATAKOL, A., YILMAZ, N., ANLI, E., ATAKOL, O. Investigation of heavy metal concentrations in some Turkish wines. J. Of Food Composition and Analzsis. 2014. Vol. 33(1). Pag.105-110. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.11.006>.
- [200] JACOBSON, JEAN L. Introduction to Wine Laboratory Practices and Procedures. Springer Science, 2006. p. 165 <https://www.tau.ac.il/~chemlaba/Files/jean-l-jacobson-introduction-to-wine-laboratory-practices-and-procedures.pdf>.
- [201] ŠELIH, VS., ŠALA, M., DRGAN, V.. (2014) Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia. Food Chem 153:414–423. doi:10. 1016/j.foodchem.2013.12.081.
- [202] VALUIKO, G.G. (2001). Grape wine technology. Tavrida. pp.624. ISBN:966-584-166-6. [in Russian].
- [203] MAKAROV, A., ZAGORUIKO, V., KHODAKOV, A. (2012). Influence of the degree of ripeness of grapes on the quality of wine materials for champagne and sparkling wines. Viticulture and Winemaking. Magarach. .vol42. pp.60-64. ISSN:2312-3680. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25088245>.
- [204] LIN, J., MASSONNET, M. et al.: The genetic basis of grape and wine aroma. Horticult. Res. 41 (2019). 438–019–0163–1.
- [205] SOARE, M. Curs de oenologie. p.183. <https://ru.scribd.com/doc/47102928/CURS-DE-OENOLOGIE-de-Mirela-Soare>.
- [206] LAGO, L.O., WELKE, J.E. (2019). Carbonyl compounds in wine: factors related to presence and toxic effects. Ciencia Rural 49(8).

- [207] BORDEA, I.A. Cercetări privind asigurarea trasabilității într-o unitate de fabricare a produselor din carne. Studiul de caz AGIL S.R.L. Rezumat la teza de doctorat. P.12. https://www.usab-tm.ro/utilizatori/universitate/file/doctorat/sustinere_td/2017/bord.
- [208] SYTOVA, M. (2017). Safety and information support of traceability of aquaculture products. Moscow: VNIRO Publishing House, pp.156 .[in Russian]
- [209] CANIZO, B.V., ESCUDERO, L.B. et al. (2019). Quality monitoring and authenticity assessment of wines: analytical and chemometric methods. In: Quality Control in the Beverage Industry, pp. 335–384 .
- [210] Studiu de caz Servicii in gestiunea lanturilor de aprovizionare. 2007-2013. p.76. http://inseed.cimr.pub.ro/documents/Cerere_rambursare_2/WP1-2%20RA_2_%20Anexa%202.pdf.
- [211] ȚARȚU, V., ȘTEFANESCU, M., PETRACHE, A., GURAU, C. Tranziția către o economie circulară. De la managementul deșeurilor la o economie verde în România. București, 2019. 115 p. http://ier.gov.ro/wp-content/uploads/2019/03/Final_Studiul-3_Spos-2018_Economie-.
- [212] SAMANFAR B, SHOSTAK K, MOTESHAREIE H. et al. (2017). The sensitivity of the yeast, *Saccharomyces cerevisiae*, to acetic acid is influenced by *DOM34* and *RPL36A*. *PeerJ* 5:e4037 <https://doi.org/10.7717/peerj.4037>.
- [213] ISO 8402: 1994 - Managementul calității și asigurarea calității. Standard internațional. 1994. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294850/4294850887.htm>.
- [214] GEANA, I., și al. Differentiation of Romanian Wines on Geographical Origin and Wine Variety by Elemental Composition and Phenolic Components. *Food Anal. Methods*. 2014. https://www.academia.edu/22673245/Differentiation_of_Romanian_Wines_on_GeographicalOri.
- [215] Proteomics. 2015. Vol. 113. Pages 206-225. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187439191400445X?via%3Dihub>.
- [216] FRAIGE, K. și al. Metabolite and proteome changes during the ripening of Syrah and Cabernet Sauvignon grape varieties cultured in a nontraditional wine region in Brazil. *Journal of..*
- [217] DOVDEVIC, N., POSTMA, G., CAMIN, F. Statistical methods for improving verification of claims of origin for Italian wines based on stable isotope ratios. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 757, 2012, pp. 19-25. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/p>.
- [218] CHARLTON, AJ, WROBEL, MS, STANIMIROVA, I, et al. Multivariate discrimination of wines with respect to their grapevarieties and vintages. (2010), *European Food Research and Technology* 231:733–743. https://www.academia.edu/17922350/Multivariate_discriminati.
- [219] MUNCCILLO, L., și al. Biochemical features of native red wines and genetic diversity of the

corresponding grape varieties from Campania region. Food Chemistry, 2013, vol. 143. p.506-513. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814613010>.

- [220] VERSINI, G. CAMIN, F., RAMPONI, M., DELLACASSA, E. Stable isotope analysis in grape products: ¹³C-based internal standardization methods to improve the detection of some types of adulterations. *Analytica Chimica Acta*. 2006. V. 563. p. 325-330. <https://doi>.
- [221] CAMIN, F., BONER, M., BONTEMPO, L., FAUHL-HASSEK, C., D.KELLY, S., RIEDL, J., ROSSMANN, A. Stable isotope techniques for verifying the declared geographical origin of food in legal cases. *Trends in Food Science & Technology*. Vol. 61, March 2017, Pages 176-.
- [222] https://www.researchgate.net/publication/303594629_Elemental_Profile_and_87Sr86Sr_Isotope_Ratio_as_Fingerprints_for_Geographical_Traceability_of_Wines_an_Approach_on_Romanian_Wines.
- [223] MINNAAR, P, ROHWER, E., BOOYSE, M. Investigating the use of element analysis for differentiation between the geographic origins of Western Capa wines. *S. Afr. J. Enol.Vitic*. 2005. Vol.26. pp.95-105. <https://www.journals.ac.za/index.php/sajev/article/view/>.
- [224] SM 84-2015. Struguri proaspeți destinați prelucrării industriale. Specificații.
- [225] BOULTON, R.B., SINGLETON, V. L., BISSON, L. F., KUNKEE, R. E. Principles and Practices of Winemaking. University of California, Davis. Springer Science & Business Media, 17 apr. 2013. p. 604.
- [226] FLEET, G.H. Wine Microbiology and Biotechnology. Department of Food Science and Tehnology. The University of New South Wales Sydney, Australia. Taylor & Francis, 1993, p. 510..
- [227] HUGLIN, P. Recherches sur les bourgeons de la vigne: initiation florale et developpement vegetatif. *Anales de L'Institut National de la Recherche Agronomique. Seria B. Anales de L'amelioration des plantes*, 1958, nr. 2, București, 1980.
- [228] МАЛТАБАР, Л., МЕЛНИК, Н. Влияние подвоев на рост, плодоношение и качество привоев винограда и вина в Анапо-Томанской зоне. *Журнал «Виноделие и виноградарство»*, №1, 2012, с. 35–37..
- [229] UNGUREANU, S., OBADA, E., CRAVEȚ, N. Contribuții privind afinitatea de producție a soiului Cabernet Sauvignon în interacțiune cu soiurile de portaltoi recomandate pentru R. Moldova. *Lucrări științifice. Universitatea Agrară de stat din Modova. Fac. De Agr.*
- [230] GRECU, V. Studiul afinității de altoire la unele soiuri de portaltoi nou introduse în țara noastră. *Analele Institutului de Cercetări pentru Viticultură și Vinificație Valea Călugărească*. Vol. VII, 1976, pp. 109–123..

- [231] UNGUREANU, S., OBADA, E., CRAVEȚ, N. Potențialul productiv și oenologic al soiului Sauvignon altoit pe soiurile de portaltoi raionale în R. Moldova. Pomicultura, viticultura și vinificație, 2017, nr. 4, pp.12-15..
- [232] UNGUREANU, S. Selectarea celor mai bune soiuri de portaltoi. Viticultura și Vinificația în Moldova, 2007, nr. 1, 2007, pp.8-9..
- [233] Directiva consiliului comunităților europene din 9 aprilie 1968 privind comercializarea materialului pentru înmulțirea vegetativă a viței de vie (68/193/CEE) JO L 93, 17.4.1968, p. 15. <http://www.justice.gov.md/>.
- [234] Programului de restabilire și dezvoltare a viticulturii și vinificației în anii 2002-2020. Hotărîre Guvernului nr.1313 din 07.10.2002. <https://www.legis.md/> ..
- [235] CAZAC, T., MIȚU, A. Etapele selecției clonale la vița-de-vie în Republica Moldova. Pomicultura, Viticultura și Vinificația, 2013, nr. 5 (47), pp.31-33. https://www.isphta.md/wp-content/uploads/2017/05/Pomicultura-ViticulturaVinificatia-nr-5_2013.pdf.
- [236] REGNER, F., STADLBAUER, A., EISENHELD, C., KASERER, H. Genetic Relationships Among Pinots and Related Cultivars. Am J Enol Vitic. January 2000 51: p7-14. <https://www.ajevonline.org/content/51/1/7..>
- [237] CUHARSCHI, M., CEBANU, V., BOTNARENCO, A., ANTOCI, A., OBADA, L., CRAVEȚ, N. Generalizarea cercetărilor multianuale privind cultivarea clonelor din soiurile europene în condițiile Republicii Moldova. Lucrări științifice: vol.42 Facultatea de Horticultură;
- [238] **BÎLICI, C. L'argument en faveur de la production de vins mousseux classiques avec une appellation d'origine „Cricova“. Modern Technologies in the Food Industry. 2018. Chișinău, Republica Moldova. pp.139-144. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_f.**
- [239] Metode de testare a vinurilor materie primă și vinurilor tratate la tulburări fizico-chimice. Red. Sturza R.Agenția Agroindustrială „Moldova-vin”, Chișinău, 2007,p.26. aprobat prin ordin nr. 66 din 15.08.2007..
- [240] **BILICI, C., STURZA, R., SÎRGHI, C.. Analyse du profile microelement des vins moldaves d'appellation d'origine par la spectroscopie ICP-OES. International Conference of Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering. Bacău, Romania, Mai 09-10, 2014.**
- [241] **PRIDA, I., BALANUȚA, A., BODIUL, V., ȚIRA, V. BÎLICI, C., LUCA, V., TIRON, N. Procedeu de fabricare a vinului roșu de elită. S2015 0137, nr. 1051.2015. <http://www.db.agepi.md/Inventions/details/s%202015%200137/brevet~Acordare~s%202015%200137..>**
- [242] CONSTANTINESCU, GH., OSLOBEANU, M., POENARUL, I., VODARICI, E., MUJDOBA, F. Studiul comparativ al caracteristicilor de productivitate la principalele soiuri de viță roditoare din

podgoria Murfatlar. Alanele Institutului de Cercetări Agronomice, XXVI, 1958.

- [243] Anuarul Statistic al Moldovei 2019. Biroul Național de Statistică al Republicii Moldova. Chișinău, 2019. "MS Logo". 472 p. https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice.
- [244] UNGUREANU, S. Recomandări privind alegerea soiurilor de portaltoi pentru 8 soiuri clasice și 10 soiuri de selecție nouă. *Viticultura și Vinificația în Moldova*, 2015, nr. 3(57), pp.26-30
- [245] EVRANUZ, O., HUI Y.,H. Handbook of Plant-Based Fermented Food and Beverage Tehnology, Second Edition. CRC Press, Taylor & Francis, p.821.
- [246] RIBEREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEAN, A., DUBOURDIEU, D. Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine - Stabilization and Treatments, 2nd Edition, 2006. p. 450..
- [247] SALIH, BEKIR, ÇELIKBIÇAK, ÖMÜR. - Gas Chromatography in Plant Science, Wine Technology, Toxicology and Some Specific Applications.BoD-Books on Demand. 2012. p. 360.
- [248] VOLSCHENK, H., VUUREN, H.J., VILJOEN-BLOOM, M. Malic Acid in Wine: Origin, Function and Metabolism during Vinification. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 2006, Vol. 27, No. 2.
- [249] DURANTE, C., BERTACCHINI, L., BONTEMPO, L., CAMIN, F., MANZINI, D., LAMBERTINI, P., MARCHETTI, A., PAOLINI, M. From soil to grape and wine: Variation of light and heavy elements isotope ratios 2016/04/01. Vol. 210. *Food Chemistry*. <https://www.researchgat>.
- [250] PERINI, M., GUZZON, R., SIMONI, M. The effect of stopping alcoholic fermentation on the variability of H, C and O stable isotope ratios of ethanol. *Food Control*.-2014.-N 40.-P. 368-373. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.12.015>.
- [251] CALDERONE, G, GUILLOU, C. Analysis of isotopic ratios for the detection of illegal watering of beverages (2008), *Food Chemistry* 106:1399–1405.
- [252] BUZEK, F., ČEJKOVÁ, B., JACKOVÁ, I. LNĚNIČKOVÁ, Z. The 18O/16O Ratio of Retail Moravian Wines from the Czech Republic in Comparison with European Wines. *Czech J. Food Sci.*, 35, 2017 (3): 200–207. Disponibil: <https://www.agriculturejournals.cz/publicFil>.
- [253] COSME, F., GONÇALVES, B., INÊS, A., JORDÃO, A., VILELA, A. Grape and Wine Metabolites: Biotechnological Approaches to Improve Wine Quality. *Grape and Wine Biotechnology*. Chapter 9. p. 187-224. Disponibil: <https://api.intechopen.com/chapter/pdf-previ>.

ANEXE

**ANEXA1. International Tasting Competition Jury Eurasia Wine&Stpirits Competition
2020, Gold Medal for “Blanc de Noir”, 2016**



SILVER MEDAL

'19
MONDIAL
DES PINOTS
SUISE - SWITZERLAND

CRICOVA PINOT NOIR 2016
REPUBLIC OF MOLDOVA
C.V. "CRICOVA" S.A
CHISINAU

David Geroldet
President Suisse

Michael Bärner
Competitionhead

by vinea
www.swisswine.ch

Switzerland. Naturally.

Enjoy with moderation

VINFEED

OENOCOLOGIA

SWISS WINE | OF COURSE

ANEXA3. Korea Wine Challenge.2019 . For “CRICOVA PINOT NOIR” extra brut,
Gold Medal



ANEXA4. Effervescents du Monde. 2015.

For “CRICOVA PINOT NOIR” extra brut, Silver Medal



Effervescents du Monde®

International competition between the Best Sparkling Wines in the World.

infos@effervescents-du-monde.com

FRANCAIS

THÈME 2015
L'ÉNERGIE DE LA TERRE :
FER, FEU, VERRE DE LA VIGNE AU VIN

<< Result page 2015



Silver



ALL COUNTRIES

Year 2015 | Award Silver | Country REPUBLIC OF MOLDOVA | Number 1

Countries	Name	Wine	Year
	COMBINATUL DE VINURI "CRICOVA" SA Mr. LUCIA Vasile Web Site	Cricova Blanc de Noirs Pinot Noir Extra Brut	

- HOME PAGE
- THE TASTING
- THE RESULTS
- HOW TO PARTICIPATE
- EFFERVESCENTS DU MONDE
- WHO WE ARE
- PARTNERSHIP
- PRESS AREA
- SPARKLING WINE



DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, Bîlici Constantin, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Bîlici Constantin

Data



CURICULUM VITAE



INFORMAȚII PERSONALE **BÎLICI Constantin**

Mircea cel Bătrîn 19/1 ap 51, MD 2075
Chișinău (Republica Moldova)

+373 697 999 69

bilici.constantin@gmail.com

Sexul **Masculin** | Data nașterii **17/09/1980** | Naționalitatea **moldoveană**

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

2020-prezent-	Vice Director general, director de producție, SA „Cricova” CV
2019- 2020	Director general interimar, SA „Cricova” CV
2015–2019	Vicedirector general, director de producere și dezvoltare Combinatul de vinuri "Cricova" S.A., Cricova (Republica Moldova)
2010–2015	Șef secție "Vinuri spumante clasice" Combinatul de vinuri "Cricova" S.A., Cricova (Republica Moldova)
2002–2010	Inginer tehnolog vinificația primară Combinatul de vinuri "Cricova" S.A., Cricova (Republica Moldova)

EDUCAȚIE ȘI FORMARE

2016	Expert degustător în băuturi alcoolice Universitatea Tehnică din Moldova, Chișinău
2009–2011	Masterat "Managementul în industria viti-vinicola" Universitatea Tehnică din Moldova, Chișinău
1997–2002	Diplomă de studii superioare "Tehnologii industriei alimentare" (filiera francofonă) Universitatea Tehnică din Moldova, Chișinău
1992–1997	Diplomă de studii medii și Diplomă de bacalaureat Liceul român-francez "Gh Asachi", Chișinău

COMPETENȚE PERSONALE

Limba maternă : română
Limbile străine:

rusă
franceză
engleză

ÎNȚELEGERE		VORBIRE		SCRIERE
Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
C2	C2	C2	C2	C1
C1	C1	B2	B2	B1
B2	B1	B1	B1	B1

Niveluri: A1 și A2: utilizator elementar - B1 și B2: Utilizator independent - C1 și C2: Utilizator experimentat Cadrul european comun de referință pentru limbi străine

Competențele digitale: utilizator independent

Publicații: 14 publicații ,inclusiv 1 brevet de invenție

LISTA PUBLICAȚIILOR ȘTIINȚIFICE

Doctorand FTA Constantin Bîlici

I. Articole în reviste cu factor de impact (IF)

1. Zinicovscaia, I., Dului, O.G., Culicov, O.A., Rodica Sturza, **Constantin BÎLICI**, Svetlana Gundorina. *Geographical Origin Identification of Moldavian Wines by Neutron Activation Analysis*. Food Anal. Methods (2017) 10: 3523. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-0913-3>. Impact factor: 2.038.
2. Rodica Sturza, **Constantin BÎLICI**, Inga Zinicovschia, Otilia Ana Culicov, Svetlana Gundorina and Gheorghe Duca. *Moldavian wine analysis by ICP-AES and NAA techniques: comparison study*. *Revue roumaine de chimie*, 2015, 60 (11-12), pp.1065-1071 (https://www.researchgate.net/publication/305424852_Moldavian_wine_analysis_by_ICP-AES_and_NAA_techniques_Comparison_study). Impact factor: 0,26

II. Articole în reviste indexate în baze de date internaționale (BDI)

1. **Constantin BÎLICI**. *GI AND DOC SPARKLING WINES - THE INFLUENCE OF AGRO-TECHNICAL FACTORS AND GEOGRAPHICAL AREA*. Journal of Social Sciences, Vol. III (2) 2020. DOI: <https://zenodo.org/record/3871399#.X3RgN9kzaUk>
2. **Constantin BÎLICI**, I. Prida, R. Sturza. *MOULTS DE RAISINS SULFITES POUR LA PRODUCTION DE VINS MOUSSEUX À L'APPELLATION D'ORIGINE. LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE SERIA HORTICULTURĂ*, 61 (2) / 2018, USAMV IAȘI, pp. 445-450. http://www.uaiasi.ro/revista_horti/files/arhiva/Vol-61-2_2018.pdf

III. Articole în culegeri științifice

1. **BÎLICI C.**, Prida I., Sturza R., Production de mouts de raisins sulfites pour les vins mousseux a l'appellation d'origine "CRICOVA". Modern Technologies, in the Food Industry-2018. p.315-318. http://repository.utm.md/bitstream/handle/5014/5153/MTFI_2018_pg315-318.pdf?sequence=1&isAllowed=y
2. **BÎLICI C.** L'argument en faveur de la production de vins mousseux classiques avec une appellation d'origine „Cricova“. Modern Technologies in the Food Industry. 2018. Chișinău, Republica Moldova. pp.139-144. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/139-144_4.pdf
3. Стурза Р., **БЫЛИЧ К.** Подтверждение географического происхождения продуктов методом мультиэлементного анализа. Сборник трудов Дон.ТУ, Донецк, 2013, том 3, pp.61-65. http://konf-sev.donntu.org/arhiv/tom3_2013.pdf

IV. Materiale și teze la conferințe științifice

1. **BÎLICI Constantin**. L'ARGUMENT EN FAVEUR DE LA PRODUCTION DE VINS MOUSSEUX CLASSIQUES AVEC UNE APPELLATION D'ORIGINE "CRICOVA". In :

- Works of the Int. Conf. Modern Technologies in the Food Industry, MTFI-2018. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/program-mfti-2018.pdf
2. Sturza R., **BÎLICI C.** Techniques analytiques pour établir l'authenticité des vins. In : Works of the Int. Conf. Modern Technologies in the Food Industry. 2018. Chişinău, Republica Moldova. p. 338. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/338-338_0.pdf
 3. **BÎLICI, Constantin**, STRATAN, Stefan, CIUVAGA, Alexandru, BOLOCAN, Cătălin. L'interdependance entre le cepage-terroir-qualite du vin (Resursă electronică). In: Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Universitatea Tehnică a Moldovei, 1-14 decembrie, 2016. Chişinău, 2017, vol. 1, pp. 429-432. ISBN 978-9975-45-500-8. ISBN 978-9975-45-501-5 (Vol.1). http://repository.utm.md/bitstream/handle/5014/1586/Conf_UTM_2016_I_pg429_432.pdf?sequence=1&isAllowed=y
 4. **BÎLICI Constantin**, Sturza Rodica, Sîrghi Constantin. Analyse du profile microelement des vins moldaves d'appellation d'origine par la spectroscopie ICP-OES. International Conference of Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering. Bacău, Romania, Mai 09-10, 2014.
 5. Sturza Rodica, **BÎLICI Constantin**, Prida Ion. Autentification of geografilical origin of wines by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). "Modern technology in the food industry 2012", UTM, 2012. HTTP://REPOSITORY.UTM.MD/BITSTREAM/HANDLE/5014/6269/CONF_MTFI_2012_VOL_2_PG165-166.PDF?SEQUENCE=1&ISALLOWED=Y
 6. Стурза Р., Маркоч Л., Нежинский А., **Былич К.** Мультиэлементный анализ для подтверждения географического наименования вин. În mater.conf. științifico-practică cu participare internațională „Vinul în mileniul III- probleme actuale în vinificație”, 24-26 noiembrie 2011, Chişinău.p.119-125. ISBN 978-9975-45-182-6.

V. Brevete de invenție:

1. Prida I., Bălănuța A., Bodiul V., Țîra V. **BÎLICI C.**, Luca V., Tiron N. Procedeu de fabricare a vinului roșu de elită. s2015 0137, nr. 1051.2015. <http://www.db.agepi.md/Inventions/details/s%202015%200137/brevet~Acordare~s%202015%200137>