



CZU: 663.253

# CONȚINUTUL REZIDUULUI DE PESTICIDE ȘI DIMINUAREA ACESTUIA ÎN VINURILE ALBE ȘI ROȘII

*E. RUSU, doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, L. OBADĂ, doctor în tehnică, conferențiar cercetător, S. NEMȚEANU, cercetător științific, IȘPHTA; L. SIREȚEANU, Centrul de Stat pentru Atestarea și Omologarea Produselor de Uz Fitosanitar și a Fertilizanților, G. CASTRAVEȚ, administratorul ÎS Combinatul de Vinuri de Calitate „Mileștii Mici”*

**ABSTRACT.** This article presents the results on the determination of pesticide residues in white and red wine produced by different methods and highlight the more effective preparats for their elimination. In the investigated samples was not identified presence of any multi-residue, detected active substances are metalaxyl and pyrimethanil, attesting in amounts well below the MAL.

**KEYWORDS:** pesticide residue, metalaxyl, pyrimethanil, maximum admissible limits, chitosan, bentonite.

## INTRODUCERE

Monitorizarea reziduurilor de pesticide ce se conțin în struguri și în produsele vinicole comercializate pe piața internă și cea externă este o practică europeană obișnuită, efectuată sub egida organismelor competente [1].

În urma tratamentelor care se aplică viței-de-vie, pe struguri rămân reziduuri de pesticide care, ajungând în must și vin, influențează negativ sănătatea consumatorilor. Toxicitatea reziduurilor de pesticide este cauzată de prezența substanțelor chimice atât în compoziția pesticidelor, cât și a metaboliților prin descompunerea acestora în must și vin. Majoritatea pesticidelor utilizate în viticultură sunt fungicidele pentru combaterea manei, oidiumului, botritismului și a altor boli criptogamice la vita-de-vie. Fungicidele antibotritice reprezintă principala sursă de reziduuri toxice care afectează calitatea vinurilor [2].

În scopul asigurării securității alimentare în UE, din 1 septembrie 2008 este aplicată Reglementarea 396/2005/CE, care stabilește Limitele Maxime Reziduale (LMR) de pesticide pentru numeroase categorii de produse alimentare, inclusiv pentru struguri. Pentru vinuri, LMR de pesticide în UE nu au fost stabilite, cu toate că această problemă constituie o preocupare permanentă a OIV. Totuși este admis ca, în linii generale, LMR stabilite pentru struguri să fie aplicate și pentru vinuri. Însă unele țări (Rusia, spre exemplu) și-au reglementat deja conținutul de reziduuri fitosanitare în vinuri și în alte produse din struguri [3].

În oenologia autohtonă timp îndelungat a persistat ideea precum că datorită limpezirii mustului și cleirii vinurilor cu diferiți adjuvanți ele nu conțin reziduuri de pesticide. Însă cercetările efectuate în diferite țări (Franța, Olanda, Anglia) au constatat contrariul [3]. Conform datelor experților Rețelei Eu-

**Schema de protecție a viței-de-vie, ÎSCVC „Mileștii Mici”, anul 2014**

Nr. d/o	Faza dezvoltării	Denumirea produsului	Norma de consum a produsului
1.	Lăstari 13–15 cm	Patrol 77 Colosal Pro (tebuconazol)	3 kg/ha 0,3 l/ha
2.	Început de înflorire	Metalaxil WP (metalaxil) Colosal Pro (tebuconazol)	3 kg/ha 0,3 l/ha
3.	După înflorire	Metalaxil WP (metalaxil) Scout 700 WP (tiofanat-metil)	3 kg/ha 2 kg/ha
4.	Creșterea boabelor	Tanos (cimoxanil, famoxadon) Fram 50 WG (kresoxim-metil)	0,4 kg/ha 0,3 kg/ha
5.	Creșterea boabelor	Ordan WP (cimocanil) Colosal Pro (tebuconazol) Pyrus 400 SC (pirimetanil)	3 kg/ha 0,3 l/ha 2,5 l/ha
6.	Intrarea în pârgă	Ordan WP (cimocanil) Fram 50 WG (kresoxim-metil) Pyrus 400 SC (pirimetanil)	3 kg/ha 0,3 l/ha 2,5 l/ha

ropene de Acțiuni Împotriva Pesticidelor (PAN-Europe), marea majoritate a vinurilor roșii seci conțin reziduuri de pesticide [4].

Prezența reziduurilor de pesticide în vinuri o invocă și sursele bibliografice semnate de oenologii din Federația Rusă [5, 6]. În ce privește vinurile moldovenești, conform cercetărilor efectuate de R. Sturza și B. Gaița (2012), s-a constatat că dintre cele 384 de vinuri investigate, în 230 de mostre (cea ce constituie 60%) nu au fost depistate reziduuri de pesticide. În restul vinurilor conținutul acestor substanțe a variat între 5 și 30  $\mu\text{g/l}$  [3]. Cât privește reziduurile de pesticide din vin, problema cea mai gravă o constituie lipsa unor adjuvanți cu capacități ridicate de adsorbție și eliminare a lor.

Scopul cercetării este de a determina reziduurile de pesticide în vinurile albe și roșii, obținute prin diferite metode, și utilizarea unor preparate eficiente pentru eliminarea acestora.

**MATERIALE ȘI METODE**

Pentru studiul conținutului de reziduuri de pesticide în vinuri au fost utilizați strugurii de soiurile Riesling de Rhin și Merlot de pe plantațiile Combinatului de Vinuri de Calitate „Mileștii Mici”, în sezonul vitivinicol 2014. Strugurii au fost recoltați la maturarea tehnologică, la un conținut în zahăr de 180  $\text{g/dm}^3$  și acizi titrabili de 7,8  $\text{g/dm}^3$  pentru soiul Riesling de Rhin, și la un conținut în zahăr de 220  $\text{g/dm}^3$  și acizi titrabili de 8,0  $\text{g/dm}^3$  pentru soiul Merlot. Plantațiile de viță-de-vie, de unde s-au prelevat mostrele de struguri, în perioada de vegetație au fost protejate de boli și vătămători, prin aplicarea următoarelor produse de sinteză: Patrol 77, Metalaxil WP, Scout 700 WP, Tanos, Fram 50 WG, Ordan WP și Pyrus 400 SC. În total, au fost realizate 6 stropituri, ultimul tratament fiind efectuat în perioada de intrare în pârgă a strugurilor. Schema tratărilor este prezentată în tabelul 1.

Prelucrarea strugurilor s-a efectuat în condiții de microvinificație în cadrul cramei ÎSPHTA. Pentru fiecare soi de struguri au fost realizate câte 3 variante:

✓ Varianta 1 – apă reziduală de la spălarea strugurilor cu apă fierbinte (65–70°C);

✓ Varianta 2 – vin obținut din struguri spălați cu apă fierbinte (65–70°C) și prelucrați după tehnologia clasică;

✓ Varianta 3 – vin obținut din struguri fără spălare și prelucrați după tehnologia clasică.

Pentru experimentul privind utilizarea adsorbantilor în scopul diminuării reziduurilor de metalaxil a fost folosit vinul Riesling de Rhin de la ÎSCVC „Mileștii Mici”, în care preliminar a fost administrat 1,3  $\text{mg/dm}^3$  de acest preparat. Au fost experimentate următoarele scheme de tratare:

➤ Varianta 1 – tratarea vinului cu bentonită în doză de 0,5  $\text{g/dm}^3$ .

➤ Varianta 2 – tratarea vinului cu bentonită în doză de 1,5  $\text{g/dm}^3$ .

➤ Varianta 3 – tratarea vinului cu chitosan în doză de 100  $\text{mg/dm}^3$ .

➤ Varianta 4 – tratarea vinului cu chitosan în doză de 400  $\text{mg/dm}^3$ .

Determinarea reziduurilor de pesticide a fost efectuată la Centrul de Stat pentru Atestarea și Omologarea Produselor de Uz Fitosanitar și a Fertilizantilor, în cadrul laboratorului de testări „Atestarea și controlul calității pesticidelor”, prin metoda multireziduu gaz-cromatografică cu spectrometria de masă GS/MS, la cromatograful cu gaz „Agilent Technologies” 6890N.

**REZULTATE ȘI DISCUȚII**

După postfermentare în mostrele de vinuri obținute au fost determinați indicii fizico-chimici principali. Conform analizelor, au fost obținute vinuri seci, cu concentrația alcoolică de 10,7% vol. și conținutul în acizi titrabili de 8,2  $\text{g/dm}^3$  pentru soiul Riesling de Rhin și, respectiv, de 13,1% vol. și acizi titrabili de 7,2  $\text{g/dm}^3$  pentru soiul Merlot.

Apoi, în fiecare variantă au fost stabilite cantitățile reziduale de ingrediente active de pesticide clororganice, organofosforice, organoazotate (compuși heterociclici, piretroide) – în total 26 de ingrediente active (inclusiv cei șapte din cadrul schemei de protecție).

În urma analizelor au fost depistate două reziduuri de ingredient activ de metalaxil și pirimetanil. Datele sunt prezentate în tabelul 2.



Tabelul 2

### Valorile indicilor de reziduuri de pesticide depistate în mostrele experimentale

Nr. d/o	Denumirea ingredientului activ	Valoarea indicilor, mg/dm <sup>3</sup>						
		LMA de reziduuri în vin	Riesling de Rhin			Merlot		
			Var. 1	Var. 2	Var. 3	Var. 1	Var. 2	Var. 3
1.	Metalaxil	2,0	-	0,047	0,037	-	0,036	0,039
2.	Pirimetanol	5,0	0,056	0,740	0,640	0,036	0,180	0,210
3.	Acetamiprid	0,01	-	-	-	-	-	-
4.	Tiofanat metil	0,1	-	-	-	-	-	-
5.	Cimoxanil	0,2	-	-	-	-	-	-
6.	Oxiclorura de cupru	50,0	-	-	-	-	-	-
7.	Ciproconazol	0,2	-	-	-	-	-	-
8.	Boscalid	5,0	-	-	-	-	-	-
9.	Procimidon	5,0	-	-	-	-	-	-
10.	Triadimefon	2,0	-	-	-	-	-	-
11.	Triadimenol	2,0	-	-	-	-	-	-
12.	Diazinon	0,01	-	-	-	-	-	-
13.	Dimetoat	0,02	-	-	-	-	-	-
14.	Clorpirifos	0,2	-	-	-	-	-	-
15.	Tebuconazol	2,0	-	-	-	-	-	-
16.	Penconazol	0,2	-	-	-	-	-	-
17.	Ciprodinil	5,0	-	-	-	-	-	-
18.	Kresoxim-metil	1,0	-	-	-	-	-	-
19.	Azoxistrobin	2,0	-	-	-	-	-	-
20.	Famoxadon	2,0	-	-	-	-	-	-
21.	Difenoconazol	0,5	-	-	-	-	-	-
22.	Dimetomorf	3,0	-	-	-	-	-	-
23.	Lamda-cihalotrin	0,2	-	-	-	-	-	-
24.	Cipermetrin	0,5	-	-	-	-	-	-
25.	Deltametrin	0,05	-	-	-	-	-	-
26.	Esfenvalerat	0,02	-	-	-	-	-	-

Analizând rezultatele obținute, observăm că concentrația reziduurilor de pesticide nu depășește limitele maximal admisibile. Apa de după spălarea strugurilor nu conține reziduuri de metalaxil, în cazul soiurilor Riesling și Merlot, dar conține cantități mici de pirimetanol, ceea ce demonstrează că reziduurile de metalaxil rămân pe struguri chiar și după spalarea lor cu apă de 70°C, sau penetrează boabele. În cazul soiului Riesling de Rhin, în vinul obținut din strugurii spălați, cantitatea de reziduuri de

pesticide este mai mare decât în vinul obținut din strugurii ne-spălați, pe când pentru soiul Merlot raportul este invers. Referitor la conținutul de pirimetanol din vinurile experimentale de ambele soiuri, vom menționa că, probabil, o parte din acestea se acumulează pe suprafața boabelor, însă cea mai mare parte penetrează pielea boabelor și se acumulează în must, cu preponderență pentru soiul alb Riesling de Rhin. Totuși, prezența în vinuri a reziduurilor de metalaxil și pirimetanol în cantități cu

Tabelul 3

### Tratarea vinului Riesling de Rhin (ÎSCVC „Mileștii Mici”) cu adsorbanți pentru diminuarea conținutului de metalaxil și pirimetanol

Varianta experimentului	Reziduuri de ingredient activ metalaxil, mg/l			Reziduuri de ingredient activ pirimetanol, mg/l		
	Inițial	După tratare	Diminuarea, %	Inițial	După tratare	Diminuarea, %
Varianta 1 (Bentonită – 0,5 g/dm <sup>3</sup> )	1,638	0,85	48	0,54	0,45	17
Varianta 2 (Bentonita – 1,5 g/dm <sup>3</sup> )	1,638	0,80	51	0,54	0,23	57
Varianta 3 (Chitosan – 100 mg/dm <sup>3</sup> )	1,638	0,70	57	0,54	0,50	7
Varianta 4 (Chitosan – 400 mg/dm <sup>3</sup> )	1,638	0,81	50	0,54	0,52	4



mult mai mici decât LMR, precum și lipsa celorlalți ingrediente activi investigați, denotă că viticultorii au respectat normele de utilizare a pesticidelor și a perioadei de așteptare.

În urma studierii direcțiilor de utilizare a chitosanului, multiple cercetări au confirmat posibila folosire a acestuia ca adsorbant pentru diminuarea reziduurilor de pesticide. Pentru a studia gradul de adsorbție a reziduurilor de pesticide cu utilizarea chitosanului, în vinul produs din strugurii Riesling de Rhin, recolta anului 2014, a fost administrat metalaxil în doză de 1,3 mg/l, iar ulterior vinul a fost tratat cu diverse doze de bentonită și chitosan. Rezultatele investigării reziduurilor de metalaxil și pirimetanil în vinurile tratate conform diferitor scheme sunt prezentate în tabelul 3.

Analizând rezultatele obținute, observăm că la tratarea vinului cu chitosan în doză de 100 mg/dm<sup>3</sup> obținem cele mai bune rezultate, cantitatea de metalaxil fiind diminuată cu 57%, pe când la tratarea cu bentonită în doză de 1,5 g/dm<sup>3</sup> – cu 51%. Reziduurile de pirimetanil practic nu sunt adsorbite de către chitosan (7%), pe când bentonita în doze de 1,5 g/dm<sup>3</sup> adsoarbe 57% din cantitatea inițială. Adsorbția pirimetanilului în cazul utilizării chitosanului este cu mult mai mică, probabil, din cauză că conținutul în acest ingredient în vinul inițial este de zece ori mai mic decât limita maximal admisibilă.

### CONCLUZII

Problema reziduurilor de pesticide în vinuri există, fiind extrem de actuală pentru țările cu o viticultură intensivă. În Republica Moldova, în raport cu principalele țări vitivinicole, se atestă un nivel mai redus de reziduuri de pesticide. Conform cercetărilor, prezența multireziduurilor practic nu s-a depistat, printre substanțele active în doze ce se află cu mult sub LMR se numără metalaxilul și pirimetanilul. În scopul reducerii cantității acestor reziduuri poate fi folosită bentonita sau sorbenții naturali (chitosanul). Tratarea vinului cu chitosan în doze cuprinse între 100 și 400 mg/dm<sup>3</sup> reduce cantitatea de reziduuri cu 50-57%. În cazurile când cantitatea acestora depășește valorile LMA stabilite, recomandăm tratarea cu bentonită în doze de la 0,5 până la 1,5 g/dm<sup>3</sup>.

### BIBLIOGRAFIE



1. Moșoi V., Sirețanu L., Cincilei A., Poleacova N., Țurcan I. Monitorizarea reziduurilor de pesticide în vinuri prin metoda GC/MS. Conferința științifico-practică cu participare internațională „Vinul în mileniul III – probleme actuale în vinificație”. 24-26 noiembrie 2011, p. 128.
2. Cotea V.D., Zănoagă C.V., Cotea V.V. *Tratat de oenochimie*, Vol. II, București, Editura, Academiei Române, 2009.
3. Sturza R., Gaina B. Inofensivitatea produselor uvologice. *Metoda de analiză și prevenire a contaminării*. Chișinău, UTM, 2012, 216 p.
4. [www.vinmoldova.md](http://www.vinmoldova.md)
5. Гугучкина Т.И., Антоненко М. Потребительская безопасность отечественных виноградных соков. В сборн. научн. трудов «Разработка, формирующие современный уровень развития виноделия». Краснодар, 2011, с. 170-174.
6. Косенко М.М., Агеева Н.М. Современные технологии повышения потребительской безопасности винодельческой продукции. В сборн. научн. трудов «Высокоточные технологии производства, хранения и переработки винограда», том 2. Краснодар, 2010, с. 66-71.

RECENZIE ȘTIINȚIFICĂ – *Elena Scorbanov, doctor în tehnică.*

Materialul a fost prezentat la 19.01.2016.