

**SURVEILLANCE DE LA CONTAMINATION EN PHTALATES DANS LA  
FILIERE VITIVINICOLE DE REPUBLIQUE DE MOLDOVA**

**Rodica STURZA,  
Dmitri LAZACOVICI,**

***Date despre autori:***



**Rodica STURZA**, doctor habilitat, profesor universitar, șef departament Oenologie și Chimie, Universitatea Tehnică a Moldovei. Membru de onoare al Academiei de Științe Tehnice din România (ASTR), Membru al secției Științe exacte și inginerești, AȘM. Domenii de interes științific: impactul factorilor de mediu asupra siguranței alimentelor, migrarea poluanților organici persistenti din sol și apă în materiile prime vegetale și alimente; noi elemente nutritive funcționale din materii prime tradiționale (produse horticole și deșeuri din industria prelucrătoare); procese de recuperare ecologică a extractelor de plante bogate în antioxidanți și coloranți din surse și deșeuri horticole. Managementul proiectelor de cercetare (11). Publicații – peste 300 de lucrări științifice publicate. Conducător de doctorat – 11 doctoranzi îndrumați și un doctor habilitat susținuți. Laureat al Premiului „Nicolae Gărbălău” pentru Chimie al Academiei de Științe a Moldovei în anul (2017). Doctor Honoris Causa al Universității „Ștefan cel Mare” din Suceava, România (2012).

***e-mail:*** [rodica.sturza@chim.utm.md](mailto:rodica.sturza@chim.utm.md)

***ORCID:*** 0000-0002-2412-5874



**Dmitri LAZACOVICI**, doctor în chimie, specialist coordonator în cadrul I.P. ”Laboratorul central de testare a băuturilor alcoolice/nealcoolice și a produselor conservate”. În anul 2015, sub conducerea acad. Gheorghe Duca și dr. hab. Rodica Sturza și-a susținut lucrarea de doctorat la specialitatea *Protecția mediului ambiant și folosirea rațională a resurselor naturale*. Tema de cercetare: „*Monitoringul reziduurilor de ftalați în produse vitivinicole*”. A publicat peste 20 de lucrări științifice și 10 rapoarte au fost prezentate la conferințe și seminare de nivel național și internațional.

***e-mail:*** [dirigiblesina@gmail.com](mailto:dirigiblesina@gmail.com)

***ORCID:*** 0000-0001-9078-1098

***Abstract***

The use of phthalates in materials likely to come into contact with food and drink is regulated in Europe (European regulation N° 10/2011 EC of January 14, 2011). These regulations pay particular attention to certain phthalates classified as reprotoxic and provide for their outright ban from January 1, 2015. However, contamination of the food chain is possible and by residues from the environment. Unfortunately, there is very little research on this topic in the Eastern European region. In the present study, the level of certain phthalates in water samples from sources, as well as in soils from different regions of the country were evaluated. The research was carried out by the GC/MS method, after an appropriate extraction procedure. The migration dynamics and

the sorption processes of phthalates on natural sorbents: activated carbon, bentonite, diatomaceous earth, silica gel, as well as on synthetic sorbents under the action of biological, physicochemical and physical factors were evaluated.

### Rezumat

Utilizarea ftalaților în materiale susceptibile de a intra în contact cu alimentele și băuturile este reglementată în UE (RE N° 10/2011 CE din 14 ianuarie 2011). Aceste reglementări acordă o atenție deosebită anumitor ftalați clasificați drept toxici pentru reproducere și prevăd interzicerea lor totală de la 1 ianuarie 2015. Cu toate acestea, contaminarea lanțului alimentar este posibilă și prin reziduuri din mediu. Din păcate, există foarte puține cercetări pe această temă în regiunea Europei de Est. În capitolul dat au fost evaluate nivelurile anumitor ftalați în probele de apă din surse, precum și în soluri din diferite regiuni ale țării. Cercetarea a fost efectuată prin metoda GC/MS, după o procedură de extracție adecvată. A fost evaluată dinamica migrației și procesele de sorbție a ftalaților pe sorbenți naturali: cărbune activ, bentonită, pământ de diatomee, silicagel, precum și pe sorbenți sintetici sub acțiunea factorilor biologici, fizico-chimici și fizici.

### Introduction

Aujourd'hui les gens de la société industrialisés peuvent difficilement s'imaginer leur vie sans des appareils ménagers, des systèmes de communication, d'emballage pratique en plastique, parfum et cosmétiques. La plupart de ceux-ci et de nombreux autres produits chimiques ont des propriétés telles que la résistance, la ductilité, la durabilité, incombustibilité en raison d'un certain nombre de produits chimiques organiques synthétiques. Les phtalates sont parmi cette série. Les phtalates (esters d'acide phtalique) sont inclus dans les compositions de presque tous les types de matières plastiques, les peintures et vernis afin de l'imprimer l'élasticité et la résistance [1-3]. Au parfum et cosmétiques phtalates agissent principalement comme solvants et fixateurs de saveur.

La production annuelle de phtalates a été estimée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à environ 8 millions de tonnes (données par rapport à 1992) [4], et 5 milliards de tonnes (tab. 1) [4].

Tab.1.

*Production et consommation annuelle des phtalates dans les pays de l'UE*

<i>Phthalate</i>	<i>Abreviation</i>	<i>Production annuelle</i>	<i>Consommation annuelle</i>
Dimethylphthalate	DMP	-	10 000-20 000 <sup>5</sup>
Diethylphthalate	DEP	-	10 000-20 000 <sup>5</sup>
Dibutylphthalate	DBP	26 000 <sup>1</sup>	18 000 <sup>1</sup>
Benzylbutylphthalate	BBP	45 000 <sup>2</sup>	19 500 <sup>4</sup>
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	DEHP	595 000 <sup>3</sup>	476 000 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> : EU RA DBP 2004; <sup>2</sup> : EU RA BBP 2004; <sup>3</sup> : EU RA DEHP 2001; <sup>4</sup> : EU RA BBP 2007; <sup>5</sup> : Harris et al., 1997

Environ 95% des phtalates sont destiné pour la production de matériaux polymères, dans certains de ceux-ci le taux des phtalates atteint 50% en poids du polymère.

Le niveau de toxicité des phtalates varient selon le type de composé considéré. Le DEHP et DBP possèdent un potentiel de toxicité plus élevé que celui des autres phtalates.

Les êtres humains sont toujours entourés par des matériaux contenant des phtalates, tels que le linoléum, l'isolation des fils, des tuyaux, des boîtiers en plastique des appareils électroménagers, des jouets, des vernis et des peintures. Certains chercheurs suggèrent que, dans la plupart des cas l'influence des phtalates sur l'être humaine est inférieure à la dose journalière tolérable (DJT) [2,5]. Mais il est difficile de déterminer avec précision la dose d'exposition. Selon aux études internationales réalisées par le Centre pour l'évaluation des risques pour la reproduction humaine [6], la dose d'exposition est située dans les fourchettes suivantes (tab. 2). Les femmes et les enfants sont les plus sensibles aux phtalates.

Tab.2.

*Dose quotidienne des phtalates sur les différentes catégories de la population [6]*

<i>Dose quotidienne</i>	<i>Catégories, age</i>				
	<i>enfants 0-1</i>	<i>enfants 1- 3</i>	<i>enfants 4- 10</i>	<i>femmes 18- 20</i>	<i>hommes 18- 80</i>
$\mu\text{g /kg PC}^2$	55- 380	20- 183	5- 54	8- 124	8- 92

<sup>2</sup>-PC- poids corporel

Les molécules de phtalates ne sont pas des éléments de structure des chaînes de polymère et donc pourraient facilement se démarquer dans l'environnement, pénétrant dans le corps humain à travers la nourriture, la peau ou par l'inhalation. Les phtalates s'accumulent dans le corps humain, ce qui affecte négativement les hormones, le foie et les reins, peuvent provoquer des allergies, de l'asthme et le cancer, les troubles du développement neurologique et diverses anomalies dans le développement des enfants [7-11]. Parmi les effets atypiques, une irritation des muqueuses et une dépression du système nerveux central ont été décrits chez les mammifères. L'exposition aux DEHP et DnBP a été associée à une augmentation de l'incidence de carcinome hépatocellulaire chez les Rongeurs. Des perturbations du développement de l'appareil reproducteur mâle (anomalies de certains paramètres de développement postnatal à régulation androgénique) mettent en évidence un effet anti-androgène du DnBP dû à une diminution de la production de testostérone par le fœtus.

Les phtalates sont dispersés dans la masse du produit et sont donc relativement diffusibles dans l'environnement. Leur dispersion peut survenir à différents stades : fabrication, transport, utilisation et enfin, lors de la dégradation et/ou du recyclage des produits finis. A partir des différentes sources d'émission (domestiques et industriels), les phtalates sont susceptibles d'être transférés vers l'atmosphère, le sol, les eaux de surface [12,13].

L'embargo des vins moldaves, imposé par la Russie en 2010 a été motivé par la contamination des vins en résidus des phtalates. Il c'est averé nécessaire de trouver les sources de contamination des produits vitivinicoles moldaves afin de remédier la situation. Alors une étude visant le taux des résidus phtalates dans les sources de l'eau potable et destinée à des fins industrielles, dans les sols et vegetaux provenant des différentes regions vitivinicoles de Moldavie a été mise en place. La migration des phtalates des matériaux polymères, en tant que facteur de contamination de la chaine alimentaire et environnement dans des systemes modèles a été évaluée.

Ensuite, les processus de sorption des phtalates sur les sorbants naturels: charbon activé, bentonite, terre diatomées; silicagel, ainsi que des résines synthétiques ont été étudiés. Le mécanisme de l'interaction des cultures microbiennes avec les phtalates a été examiné.

### ***Matériel et méthodes***

Les objets d'étude étaient des échantillons d'origine naturelle, tels que l'eau de source, sols, raisins, ainsi que de synthèse – matières plastiques, caoutchouc, peintures, des amorces, etc. La partie expérimentale a été effectuée en utilisant des solutions modèle, en plus des échantillons réels.

Le dosage des phtalates a été réalisé par la methode GC/MS, en utilisant le systeme GCMS-QP2010S avec les caractéristiques analytiques suivantes : gamme de masse  $m/z$  de 1,5 à 900; méthode d'ionisation: impact électronique; sensibilité: mode SCAN: 1pg octoflornaphtaline (S/N) = 30/1 ; sur une colonne capillaire (Restek) avec une phase stationnaire liquide de 5% à 95% de diméthylpolysiloxane phényle (5ms). Le dosage de l'acide *o*-phtalique par électrophorèse capillaire avec détection spectrophotométrique a été réalisé par l'instrument CAPEL-105M, d'après la méthodologie approuvée [13].

L'extraction de l'analyte de matrice de l'échantillon a été effectuée en utilisant le multi-agitateur orbital Biosan PSU-20i. Le chloroforme a été utilisé comme agent d'extraction. La quantification des composés a été réalisée par le biais d'une courbe de calibration. Toutes les analyses sont réalisées en duplicates, le résultat étant obtenu en faisant la moyenne des deux analyses.

### ***Analyse des sources naturelles d'alimentation en eau et des sols***

Évaluation analytique des résidus des phtalates dans les ressources en eau à des fins industrielles a été réalisé pour 9 entreprises de l'industrie alimentaire remplacées à Chisinau, Ialoveni, Taraclia, Cantemir, Straseni, Stefan Voda et Orhei. Toutes les données recues par des eaux de sources témoignent que le taux de résidus des phtalates sont en dessous du niveau de limite de détection (LD=0005 ppm). Mais dans les échantillons issus des mêmes sources, après les étapes de traitement d'eau, la teneur totale de dibutyle phtalate (DBP) et bis (2-éthylhexyle) phtalate (DEHP) varie dans l'intervalle de <0,005 - 0.030ppm. Ce fait suggère, que lors de traitement de l'eau il y a une contamination en phtalates, due au contact avec les divers plastiques, caoutchouc, matériels de remplissage, etc [14].

Le sol est l'un des principaux médias d'accumulation de phtalates. La migration de ces substances est influencée par de nombreux facteurs: les propriétés du sol, les types et le nombre de micro-organismes, la teneur en matière organique, etc. Les données obtenues pour les sols agricoles de la région centrale de Moldavie (tab.3.) confirment la présence de contamination de sols en phtalates.

Tab. 3.

Taux de phtalates dans 5 échantillons de sols agricoles de Moldavie

Phtalate <sup>1</sup>	Echantillon/ taux de phtalates, mg/kg				
	S1	S2	S3	S4	S5
DMP	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
DEP	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
DBP	0.115	0.080	0.236	0.279	0.247
BBP	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
DEHP	< 0.01	< 0.01	0.925	0.913	< 0.01
DOP	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01

<sup>1</sup> LOQ - 0.01mg/dm<sup>3</sup>

Le contenu de DBP dans le sol (terres agricoles et vignoble) est de l'ordre de 0,080-0.279 ppm, tandis que pour le DEHP dans certains cas on atteint 0.925 ppm. Surprenant, mais le taux de résidus de phtalates dans les échantillons de sols et eaux de sources provenant de la ville de Chisinau a été toujours en dessous du niveau de LD.

Tenant compte du processus actif de biodégradation des molécules de phtalates par des bactéries du sol [12], on pourrait supposer que les principales sources de pollution en phtalates de l'environnement de République de Moldova sont les traitements associés aux travaux agricoles. Il serait souhaitable que les agriculteurs procèdent à une évaluation de leurs conditions de risque pour mettre en place des solutions de prévention de la pollution.

#### *L'analyse du degré de contamination des matières premières végétales*

Les échantillons de raisin ont été étudiés lors de la récolte [15]. L'information sur le contenu de DBP et le DEHP dans les raisins est présenté dans le tableau 4.

Pendant l'expérience, on a constaté que la contamination en phtalates a lieu notamment à la surface de fruit plutôt que dans le volume. Lavage à l'éthanol (~ 96% vol.) de la surface permet de supprimer jusqu'au 89-100% de phtalates par rapport à l'extraction d'un mélange de baies sans lavage.

Tab.4

Degré de contamination du raisin en résidus des phtalates

Nº	Lieu de prélèvement	Coordonnees geographiques		DBP, mg/kg	DEHP, mg/kg
1	Vignoble, Straseni	47°07'23.27"	28°43'58.98"	0.010	0.045
2	Vignoble, Romanesti	47°14'4.16"	28°43'7.26"	0.011	0.010
3	Vignoble, Cimislia	46°32'53.57"	28°37'11.13"	<0.007	0.023

4	Vignoble, Calarasi	47°19'34.72"	28°23'58.72"	0.008	0.025
5	Vignoble, Cahul	45°55'14.98"	28°13'22.73"	<0.007	0.015

Les principaux contaminants dans le groupe des phtalates sont DEHP et DBP. Autres phtalates homologues ont été détectés, même en quantités infimes.

***Étude de la migration des phtalates des matériaux polymères, en tant que facteur de contamination dans la chaîne alimentaire et environnement***

Pendant la période 2010-2020 ont été examinés plus de 4.000 échantillons des produits alimentaires (boissons) au sujet de la contamination en phtalates. Les résultats statistiques obtenus suggèrent, que la migration des phtalates des matériaux d'emballage est directement ou indirectement dépendante des paramètres physico-chimiques, tels que polarité des solutions, température, durée de contact, etc.

Une étude visant la migration des phtalates des matériaux polymères dans les solutions modèle a été réalisée, afin de mettre en évidence le rôle de la contamination en phtalates via chaîne alimentaire (tab. 5).

Les résultats obtenus montrent, que la principale source de contamination des liquides avec phtalates présente des revêtements polymères, PVC et objets en caoutchouc qui conservent la capacité de libérer des phtalates même après une longue période d'utilisation. Il est évident que la vitesse de diffusion de phtalates des revêtements de polymère décroît avec la durée d'utilisation.

Tab. 5

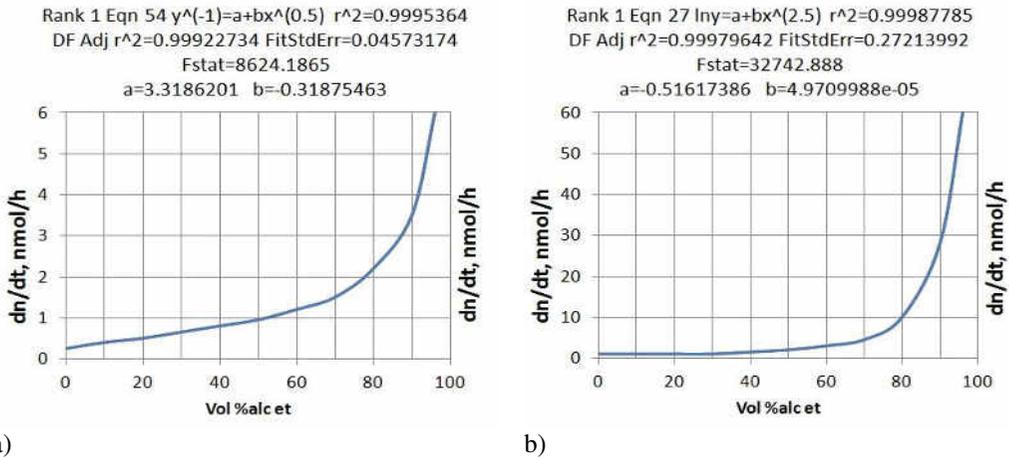
*Vitesse de migration de phtalates à partir de matières plastiques dans les solutions modèles\**

<i>Vitesse de migration</i>	<i>Revêtement polymère</i>	<i>Articles en PVC (tuyaux, etc.)</i>	<i>Articles en caoutchouc</i>
mg DBP/kg polymère/jour	Revêtement fraîche 339 - 867,4	Non utilisé 132-158	Non utilisé 289 - 506
	Revêtement a passé un an en contact avec le liquide 61,2 - 65,7	Utilisé 33,5 – 52,4	Utilisé 31,5 -39,6
	Revêtement a passé trois ans en contact avec le liquide 33,2 - 35,1		
	Revêtement a passé > 5 ans en contact avec le liquide; 0,7 - 6,9		

- *solution modele éthanol/eau (15% vol.) ; 20-22 °C;*
- *ratio polymère : solution = 1:100.*

Afin de mettre en évidence l'influence de la nature du milieu d'extraction et de la température sur la cinétique de migration des phtalates, une étude avec les solutions modèles à une teneur en éthanol de 0 ; 15,0 ; 35,0 ; 50,0 ; 75,0 et 96,4 vol. % a été réalisée. Le choix du milieu d'extraction a été fait en conformité avec le Règlement sur les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires (HG no. 278), qui recommande l'utilisation des solutions éthanol/eau en tant que stimulants alimentaires pour des matériaux et objets en

plastique [16]. Les données obtenues à partir de 7 heures de contact polymère-solution ont servi pour les calculs (fig. 1).

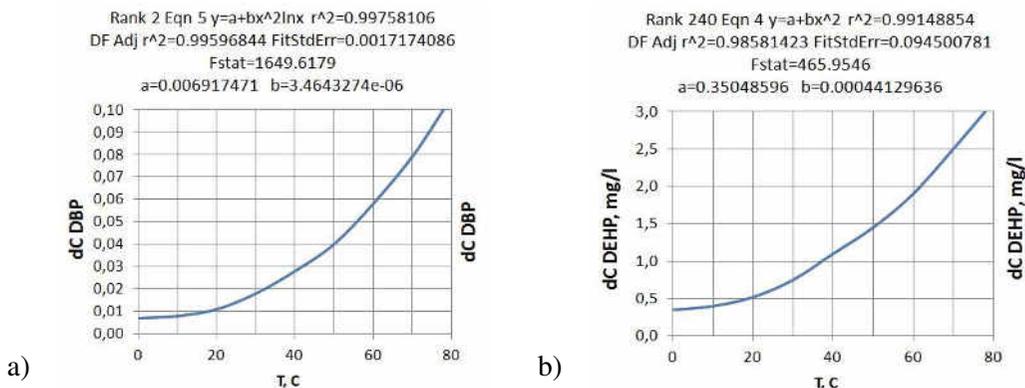


a) b)  
 Figure 1. La dépendance de la vitesse de migration de DBP(a) et DEHP (b) à partir du PVC de la teneur en alcool dans une solution modèle

On constate, que le taux de migration de DBP et DEHP se trouve dans une dépendance non linéaire de la concentration de l'alcool. Ce fait dénote, que plus la polarité d'un aliment est élevée, plus la migration des phtalates est accélérée. A titre d'exemple, une solution de l'éthanol de 50% vol. est recommandée comme solution modèle pour le lait et ses dérivés, ainsi que pour les produits carnés, les boissons spiritueux, etc.

Pour déterminer l'influence du facteur température, la migration de DBP et DEHP de l'échantillon de PVC dans une solution modèle d'éthanol (50% vol.) a été examinée (figure 2).

La température augmente exponentiellement la vitesse de migration des phtalates. On pourrait estimer, que lors de chauffage de l'eau potable et aliments mises en contact avec le PVC (traitement de l'eau, etc), une contamination importante en phtalates pourrait avoir lieu.



a) b)  
 Figure 2. Influence de la température sur la vitesse de migration de DBP (a) et DEHP (b) à partir du PVC dans une solution modèle de l'éthanol ( 50% vol.)

L'absence de linéarité de la variation de la vitesse de migration des phtalates à partir de polymères à des températures différentes est due à la fois à l'augmentation de la solubilité de phtalate, et à la croissance de sa mobilité dans la structure supramoléculaire de polymère. En outre, il est à noter que le taux d'extraction de DBP et DEHP des polymères considérés sous l'action du traitement par ultrasons augmente de 2,5-6 fois. Cet effet est probablement dû à l'augmentation de la mobilité de l'agent plastifiant dans le polymère ce qui assure une migration plus vigoureuse à l'interface (figure 3).

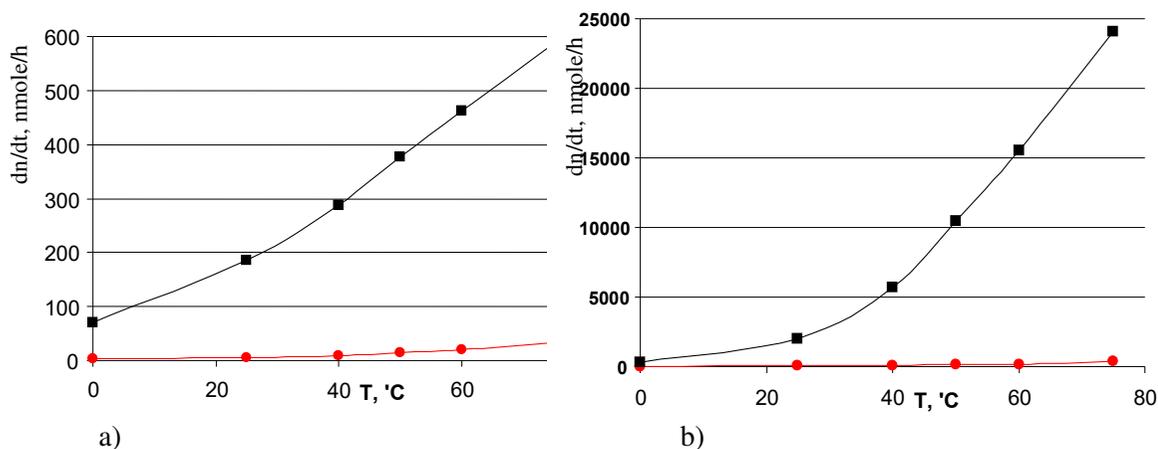


Figure 3. Influence du traitement par ultrasons et de la température sur la vitesse de migration de DBP à partir du PVC (a) et caoutchouc (b) dans une solution modèle de l'éthanol ( 50% vol.)

#### ***Phthalates dans les matériaux utilisés en l'industrie du vin***

Les études de la migration de phtalates dans les produits de l'industrie du vin ont visé l'évaluation des matériaux d'origine naturelle ou synthétique, directement employé dans la production, la transformation, le stockage (vieillesse) et l'emballage du produit final.

Dans le tableau 6 sont présentés les résultats d'enquête de la migration de phtalates en milieu modèle pendant 24 heures à la température ambiante, dans des conditions statiques.

On a constaté, que pour les DMP et DEP les cas de migration à partir des matériaux de contact sont assez rares, tandis que pour les DBP et DEHP, c'est omniprésent. A l'exception de gélatine et perlite, tous les adjuvants impliqués dans l'industrie vinicole présentent des risques plus ou moins importants de contamination du produits [17-20].

Tab. 6.

*La migration des phtalates des matériaux en contact avec le vin\**

no	titre	DMP, ppm	DEP, ppm	DBP, ppm	DEHP, ppm
1	peindre	<LD*	<LD	0 - 867,4	0 - 55,7
2	doublure	<LD	<LD	0 - 94,6	0 - 34,44
3	émail	<LD	<LD	0 - 29,5	0 - 11,589

4	vernis	<LD	<LD	63,7	13,15
5	durcisseur	<LD	<LD	33,2	<LD
6	tuyaux	<LD	<LD	0 - 170,0	0 – 2478,5
7	Filtre feuilles	<LD	0 – 0,020	0,068 – 0,406	0,025 – 0,241
8	perlite	<LD	<LD	<LD	<LD
9	additifs pour levure	<LD	<LD	0 – 0,019	0 – 1,016
10	bentonite	<LD	<LD	0,023	<LD
11	gélatine	<LD	<LD	<LD	<LD
12	terre d'infusoires	0 - 0,082	0 - 0,104	0.05 - 4,204	0 - 0,067

\* - Solution modèle (12% vol. éthanol, pH=3), durée de contact – 24 h.

\*\* - Notation (<LD) indique l'absence d'un phtalate dans un échantillon ou contenu au-dessous de la limite de détection de la méthode d'analyse.

Il s'avère donc très important de gérer ces risques, en considérant la durée de contact, les conditions de production, etc.

### ***Le degré de contamination en phtalates des produits de industrie du vin***

Le suivi des produits de l'industrie du vin à partir de 2010 offre un degré élevé de certitude sur de sujet de contamination des vins en résidus phtalates. Les données statistiques obtenues sont bien corrélées avec les relations établies visant l'influence de la composition de la solution chimique, la température et le taux de migration de phtalate. Dans les tab. 7-10 sont présentées les données statistiques visant le taux de contamination des produits vitivicoles en résidus phtalates.

La présence de DMP dans les produits vitivicoles est assez rarement détectée (tab. 7).

En même temps, les valeurs maximales de concentration sont faibles. C'est la même chose pour le DEP (tab. 8).

Tab. 7.

### ***Delais de contamination en DMP des produits vitivicoles***

<i>intervalles conc.</i> <i>produits</i>	<i>Delais de contamination en DMP</i>		
	<i>&lt;0.01 mg/dm<sup>3</sup></i>	<i>0.01-0.30 mg/dm<sup>3</sup></i>	<i>&gt;0.30 mg/dm<sup>3</sup></i>
moûts de raisins	<b>85.2%</b>	<b>14.8%</b> ( max 0.048 mg/dm <sup>3</sup> )	<b>0%</b>
vin matière première	<b>100%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>
vin	<b>99.8%</b>	<b>0.2%</b> ( max 0.01 mg/dm <sup>3</sup> )	<b>0%</b>
Divin (brandy)	<b>99.7%</b>	<b>0.3%</b> (max 0.03 mg/dm <sup>3</sup> )	<b>0%</b>
distillat de vin	<b>97.0%</b>	<b>4.0%</b>	<b>3.0%</b>

Tab. 8.

### ***Delais de contamination en DEP des produits vitivicoles***

<i>intervalles conc.</i> <i>produits</i>	<i>Delais de contamination en DEP</i>		
	<i>&lt;0.01 mg/dm<sup>3</sup>*</i>	<i>0.01-0.30 mg/dm<sup>3</sup>**</i>	<i>&gt;0.30 mg/dm<sup>3</sup></i>
moûts de raisins	<b>100%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>

## Chimie ecologică: istorie și realizări

vin matière première	<b>100%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>
vin	<b>99.9%</b>	<b>0.1%</b> ( max 0.01 mg/dm <sup>3</sup> )	<b>0%</b>
Divin (brandy)	<b>96.2%</b>	<b>3.8%</b> ( max 0.11 mg/dm <sup>3</sup> )	<b>0%</b>
distillate de vin	<b>97.0%</b>	<b>3.0%</b> ( max 0.03 mg/dm <sup>3</sup> )	<b>0%</b>

Pour le DBP, même si dans le moûts de raisins et vin matière première (vin jeune) le taux des échantillons contaminés ne dépasse 13% (concentration en dessout de LMA), dans les vins on constate un haute présence (74,5% des échantillons, y inclu 3.9% d'échantillons avec un taux qui dépasse LMA) (tab. 9). La contamination de brandy et distillat de vin est presque quasi-totale.

Tab. 9.

### Delais de contamination en DBP des produits vitivinicoles

intervalles conc. produits	Delais de contamination en DBP*			
	<0.01 mg/dm <sup>3</sup>	0.01-0.20 mg/dm <sup>3</sup>	0.20-0.30 mg/dm <sup>3</sup>	>0.30 mg/dm <sup>3</sup>
moûts de raisins	<b>83.8%</b>	<b>13.5%</b>	<b>0%</b>	<b>2.7%</b> (max 0.33 mg/dm <sup>3</sup> )
vin matière première	<b>87.1%</b>	<b>12.9%</b> (max 0.16 mg/dm <sup>3</sup> )	<b>0%</b>	<b>0%</b>
vin	<b>25.5%</b>	<b>67.9%</b>	<b>2.7%</b>	<b>3.9%</b> (max 1.21 mg/dm <sup>3</sup> )
Divin (brandy)	<b>0.8%</b>	<b>28.7%</b>	<b>19.3%</b>	<b>51.2%</b> (max 3.47 mg/dm <sup>3</sup> )
distillat de vin	<b>0%</b>	<b>29.6%</b>	<b>26.6%</b>	<b>43.8%</b> (max 3.71 mg/dm <sup>3</sup> )

\* - limite de migration admissible (LMA) - 0.30 mg/dm<sup>3</sup>

La contamination des produits vitivinicoles en DEHP est considérable pour le brandy et distillat de vin (100%, pour le dernier) (tab. 10). Pour les vins, même si le taux d'échantillons contaminés constitue environ 22%, les concentrations ne sont pas élevées, étant en dessout de la LMA.

Tab. 10.

### Delais de contamination en DEHP des produits vitivinicoles

intervalles conc. produits	Delais de contamination en DEHP*		
	<0.01 mg/dm <sup>3</sup> *	0.01-0.30 mg/dm <sup>3</sup> *	>0.30 mg/dm <sup>3</sup>
moûts de raisins	<b>85.2%</b>	<b>14.8%</b> (max 0.048 mg/dm <sup>3</sup> )	<b>0%</b>

vin matière première	<b>94.2%</b>	<b>5.8%</b> (max 0.016 mg/dm <sup>3</sup> )	<b>0%</b>
vin	<b>77.4%</b>	<b>21.5%</b>	<b>1.1%</b> (max 1.279 mg/dm <sup>3</sup> )
Divin (brandy)	<b>2.4%</b>	<b>4.2%</b>	<b>93.4%</b> (max 4.906 mg/dm <sup>3</sup> )
distillat de vin	<b>0%</b>	<b>0%</b>	<b>100%</b> (max 5.23 mg/dm <sup>3</sup> )

\* - limite de migration admissible (LMA) - 1.50 mg/dm<sup>3</sup>

### *Développement d'une procédures intégrée d'évaluation du taux de résidus phtalates*

L'incohérence dans les normes d'hygiène sur les phtalates, ainsi que la tendance à dégradation par des facteurs physique, chimique et biologiques dans la direction de la formation de métabolites plus toxiques (dont l'acide phtalique), rendent difficile l'analyse de la pollution en phtalates de l'environnement. Afin d'éliminer ces incohérences, une approche unifiée pour l'évaluation analytique des phtalates a été proposée.

La procédure d'analyse consiste en l'hydrolyse des phtalates dans l'échantillon (eau, sol, matière plastique) et la détermination quantitative de l'acide o-phtalique par électrophorèse capillaire avec détection spectrophotométrique. Selon la teneur en l'acide o-phtalique on pourrait estimer la quantité des esters d'acide o-phtalique et de ses métabolites dans la solution, y compris l'acide lui-même. Ainsi, la « charge globale en phtalates » permettra, dans une première approche d'apprécier le niveau de contamination, surtout pour les matrices environnementaux et technogènes.

Par voie empirique a été établie la quantité de l'alcali (NaOH), nécessaire pour la neutralisation et l'estérification des échantillons – 12.5 mmoles NaOH (0,5g/100cm<sup>3</sup>). L'hydrolyse a été effectuée par chauffage sur une bain d'eau à 90-95° C (sans faire bouillir) durant 30 min. Après refroidissement à température ambiante, la solution est neutralisée avec de l'acide acétique à 50% jusqu'à pH = 7,0. L'intégralité de saponification d'esters d'acide o-phtalique dans le hydrolysats a été testé par l'analyse GC/MS (figure 4)

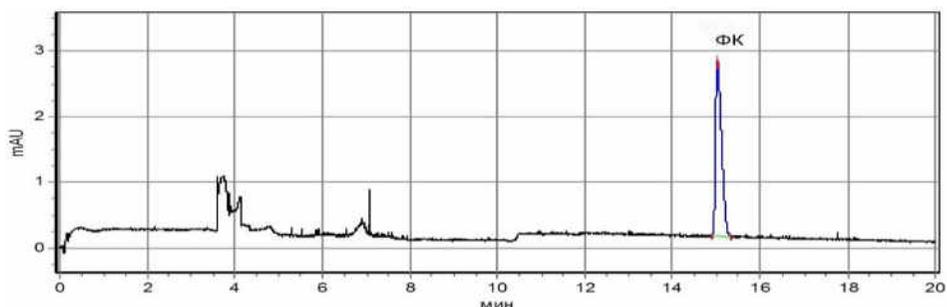


Figure 4. Chromatogrammes obtenus pour l'eau contaminée avec une solution alcoolique contenant 1,082 mg / dm<sup>3</sup> de DMP, 1,075 mg / dm<sup>3</sup> DEP, 1,112 mg / dm<sup>3</sup> DBP ; 1,157 mg / dm<sup>3</sup> DEHP, 1,133 mg / dm<sup>3</sup> DOP et 1,140 mg / dm<sup>3</sup> DPD. a) la solution de départ, b) la solution neutralisée est soumise à un processus d'hydrolyse

Ensuite, le taux de l'acide o-phtalique est déterminé par électrophorèse capillaire avec détection spectrophotométrique (figure 5).

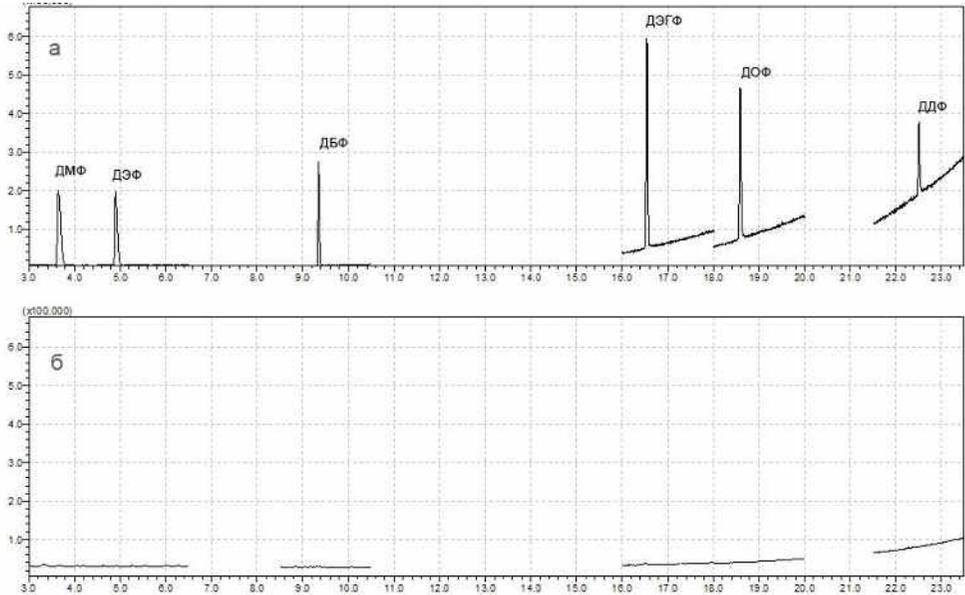


Figure 5. Electrophoregramme de la solution neutralisée est soumise au processus d'hydrolyse

Les paramètres caractéristiques de l'approche proposé sont présentés dans le tableau 11.

Selon la teneur en l'acide o-phtalique on pourrait estimer la quantité des esters d'acide o-phtalique et de ses métabolites dans la solution, y compris l'acide lui-même. Ainsi, la « charge globale en phtalates » permettra, dans une première approche d'apprécier le niveau de contamination, surtout pour les matrices environnementaux et technogènes.

Tab. 11.

Caractéristiques des paramètres et critères de validation de l'approche analytique de dosage de de l'acide o-phtalique dans les echantillons soumis au processus d'hydrolyse

Propriété	Valeur
Plage de linéarité	de 0.1 à 5.0 mg / dm <sup>3</sup>
Récupération	68-82%
Répétabilité: RSD <sub>r</sub>	8%
Répétabilité (interlaboratoires): RSD <sub>L</sub>	15%
Reproductibilité: RSD <sub>R</sub>	18%
Limite de répétabilité: r	0.2X
Limite de reproductibilité: R	0.4X
Limite de détection: LD	0.02
Limite de quantification: LQ	0.07

**Étude de la dynamique de phtalates sous l'action de facteurs biologiques,  
physico-chimiques et physiques**

Les processus de sorption des phtalates sur les sorbants naturels: charbon activé, bentonite, terre diatomées, silicagel, ainsi que sur les sorbents synthétiques - RELITE RAM 1, RELITE SP 411, FIBAN K 1, ont été évalués. La capacité de sorbants a été déterminée individuellement pour chaque phtalates, dans la solution contenant un seul phtalate.

La capacité de sorption d'adsorbants échangeurs d'ions et présentés dans le tableau 12, exprimée en millimoles de phtalate par gramme de sorbant. Ces valeurs sont les valeurs limite de l'adsorption estimées -  $\Gamma_{\infty}$ .

Tableau 12.

*Valeurs de l'adsorption maximale des sorbents étudiés ( $\Gamma_{\infty}$ , mmol / g).*

Sorbent	DMP	DEP	DBP	DEHP	DOP	DDP
charbon activé	3,65	3,59	3,70	3,81	3,80	3,66
bentonite	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$
terre d'infusoires	$8.8 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$
gel de silice	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
Fiban K-1	0.57	0.61	0.67	0.69	0.67	0.67
RELITE RAM 1	0.69	0.74	0.71	0.76	0.77	0.73
RELITE SP 411	3.39	3.58	3.33	3.30	3.21	3.39

En fonction de la polarité de matrice, le charbon activé permet de réduire le taux des phtalates par environ 30% - 85%. L'adsorbant synthétique SP411 a montré des résultats similaires aux données obtenues sur le charbon activé. Pour une matrice complexe des échantillons réels, le taux des phtalates a été réduit de 15 à 85%. La bentonite, terre diatomées, silicagel, ainsi que FIBAN K 1 (cationite) ont montré une très faible activité dans le modèle et l'absence de telle sur les échantillons réels.

Le principe de l'interaction des cultures microbiennes avec les phtalates pendant la fermentation a été établi. Comme cultures expérimentales les levures suivantes ont été étudiées: *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces uvarum* et *Hanseniaspora uvarum* (sauvage).

Les moûts de raisins stérilisés et contaminés par les phtalates dans la présence des cultures expérimentales ci-dessus ont été soumis à un processus de fermentation. A la fin du procédé, le niveau de contamination dans le produit fermenté a été comparé avec le taux initial (défini comme 100%). Une présentation graphique est sur la fig. 6.

Une diminution du taux des phtalates a été détectée dans le lysat cellulaire (14% environ). La diminution la plus importante a été enregistrée pour les levures *Saccharomyces cerevisiae*.

Afin de déterminer l'interaction des levures avec les molécules phtalate (adsorption sur la surface ou dans la masse des cellules), une série d'expériences a été réalisée avec des cellules vivantes et mortes de *Saccharomyces cerevisiae*, notamment pour le DBP.

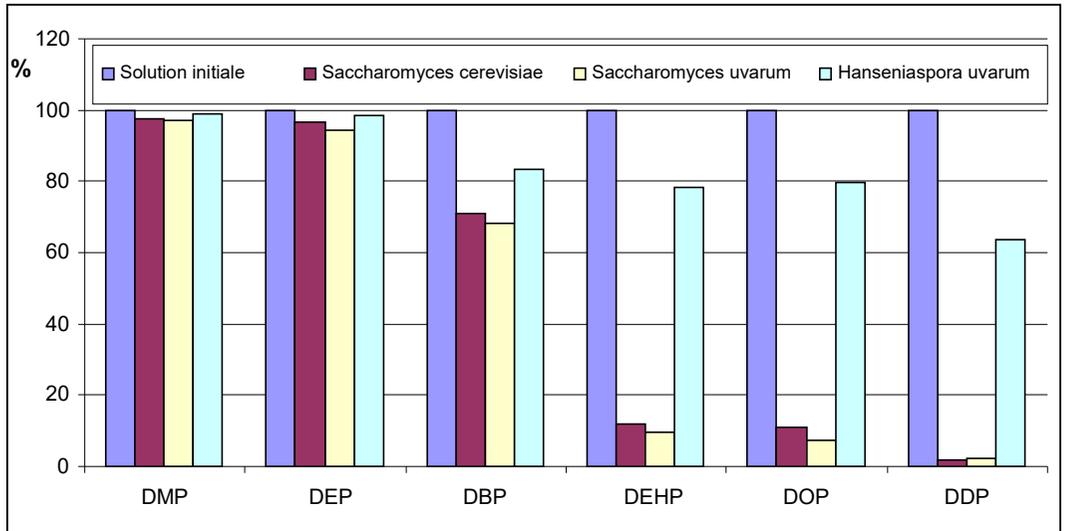


Figure 6. Diminution du taux de phtalates dans le processus de fermentation

Le processus d'adsorption de DBP a été étudiée pour les cellules vivantes et mortes dans des conditions similaires. Il est démontré que l'absorption du DBP sur les cellules mortes de *Saccharomyces cerevisiae* est plus faible par 5-13%, respectivement, par comparaison avec des cellules vivantes (tableau 13).

Tableau 13.  
Interaction des levures *Saccharomyces cerevisiae* avec les molécules de phtalates (exemple – DBP)\*

Système	Concentration DBP dans une série de solutions mg/dm <sup>3</sup>						$\Gamma_{\infty}$ , mmol / g
	0.57	1.13	2.26	5.65	8.48	11.3	
solution initiale	0.57	1.13	2.26	5.65	8.48	11.3	-
Interaction avec levures <i>Saccharomyces cerevisiae</i>							
Vivantes (120 h)	-0.02	-0.06	-0.11	-0.33	-0.44	-0.61	26.7
Mortes (120 h)	-0.09	-0.11	-0.16	-0.61	-0.79	-1.02	9.5

\* - Support: solution aqueuse de saccharose de 1% (100 ml) + 0,5 g de saccharose / 100 ml après chaque 24h. Poids de levure: 1g (poids sec); t - 20° C,  $\tau = 120$  heures.  $\text{NaN}_3$ - pour la stérilisation.

Compte tenu des données expérimentales, on peut supposer que le mécanisme de l'interaction des molécules des phtalates avec les cellules vivantes est identique au mécanisme observé dans le cas des cellules mortes. Il s'ensuit que les molécules des phtalates sont immobilisées sur la paroi cellulaire plutôt que dans le volume de la cellule. Le cycle biochimique des cellules n'est pas affecté de manière significative par le procédé d'adsorption de phtalate sur la paroi cellulaire. On en conclut que le

processus de sorption des phtalates a lieu dans la couche de mannoprotéines de la surface des parois cellulaires.

### Conclusions

L'évaluation analytique des résidus des phtalates dans les ressources en eau à des fins industrielles, sols et matières premières végétales a montré que la pollution existe, surtout dans les cas des terrains agricoles. Lors du traitement de l'eau potable il y a une contamination en phtalates, due au contact avec les divers plastiques, caoutchouc, matériels de remplissage, etc. Les principaux contaminants dans le groupe des phtalates sont DEHP et DBP. Dans le cas de matières premières végétales la contamination en phtalates se produit prépondérément à la surface des fruits plutôt que dans le volume. Ce fait témoigne, que la contamination pourrait être associée aux travaux agricoles et/ou à la pollution atmosphérique (précipitations).

Les études visant détermination de la vitesse de migration des phtalates des revêtements polymères, PVC et objets en caoutchouc dans les solutions modèles simulants les milieux alimentaires ont prouvées qu'ils conservent la capacité de libérer des phtalates même après une longue période d'utilisation. Le taux de migration de phtalates à partir de matériaux en plastique dépende de la composition chimique du milieu d'extraction. Les milieux à haute polarités sont les plus contaminés, surtout quand le facteur thermique intervient.

Pour estimer le niveau de contamination de l'environnement et/ou potentiel de pollution par divers matériaux technogènes, une approche analytique visant la détermination de la « charge globale en phtalates » a été proposée. Les caractéristiques des paramètres analytiques de l'approche ci-dessus: gamme de linéarité - 0.1 - 5,0 mg / dm<sup>3</sup>; degré de récupération - 68-82%; répétabilité (RSDr) - 8%; répétabilité (RSDL) - 15%; reproductibilité: RSDR - 18%; limite de répétabilité (r) - 0,25 H; limite de reproductibilité (R) - 0,4X; LOD - 0,02 mg / dm<sup>3</sup>; LQ - 0,07 mg / dm<sup>3</sup>.

Les processus de sorption des phtalates sur les sorbants naturels: charbon activé, bentonite, terre diatomées, silicagel, ainsi que sur les sorbents synthétiques - RELITE RAM 1, RELITE SP 411, FIBAN K 1, ont été évalués. En fonction de la polarité de matrice, le charbon activé permet de réduire le taux des phtalates par environ 30% - 85%. L'adsorbant synthétique SP411 a montré des résultats similaires aux données obtenues sur le charbon activé. Pour une matrice complexe des échantillons réels, le taux des phtalates a été réduit de 15% à 85%. La bentonite, terre diatomées, silicagel, ainsi que FIBAN K 1 (cationite) ont montré une très faible activité dans le modèle et l'absence de telle sur les échantillons réels.

Le principe de l'interaction des cultures microbiennes avec les phtalates pendant la fermentation a été établi. Une diminution du taux des phtalates a été détectée dans le lysat cellulaire (14% environ). La sorption de cellules de levure mortes est différent de zéro, et leurs isothermes d'adsorption sont similaires aux isothermes obtenus sur les cellules vivantes. On en conclut que le processus de sorption des phtalates a lieu dans la couche de mannoprotéines de la surface des parois cellulaires.

Pendant la période 2010-2020 ont été examiné plus de 4000 échantillons des produits alimentaires (boissons) au sujet de la contamination en phtalates. Les résultats statistiques obtenus suggèrent une tendance générale de diminution des valeurs moyennes de la concentration de résidus phtalates d'environ 50% sur les 4 ans de suivi. Dans le cas de vins, les valeurs moyennes pour les résidus de DBP ont diminué d'environ 25% et de ~ 40% pour le DEHP.

### ***Bibliographie***

1. Vikelsoe, J. et al. Phthalates and Nonylphenols in Soil. A Field Study of Different Soil Profiles. National Environmental Research Institute, Denmark. Technical Report No. 268. 1999, 128pp.
2. Feng Zeng et al. Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China. *Environmental Pollution*, Vol 156, 2, p 425–434.
3. WHO 1992: Diethylhexyl phthalate, *Environmental Health Criteria* 131.
4. Phthalates and Their Alternatives: Health and Environmental Concerns. University of Massachusetts Lowell. 2011, 4.
5. Colin D. Cartwright, Sarah A. Owen, Ian P. Thompson, Richard G. Burns. Biodegradation of diethyl phthalate in soil by a novel pathway. *FEMS Microbiology Letters* 186 (2000) 27-34.
6. CEHRH. Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction. NTPCERHR expert panel
7. CE JRC Institut of health and Consumer protection Toxicology and chemical substance. Phthalates Risk assessment report – 2008.
8. CSTEE. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment. Opinion on the results of a second risk assessment of phthalates in human health part. Brussels: European Commission; 2004.
9. CE : The Scientific Committee on Medicinal Products and Medical Devices : Opinion on Medical Devices Containing DEHP Plasticised PVC
10. EU RA DBP 2004
11. Communication 2006/C 90/04 du 13 avril 2006 de la commission européenne.
12. Barnabé S, Beauchesne I, Cooper DG, Nicell JA. Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. *Water Res* 2008, 42: 153- 162.
13. Komarova N.V., Kamentsev Ya.S. A practical guide to using the "DROP" capillary electrophoresis systems. SPB .: LLC "Veda", 2006. – pp. 212 [in Russian].
14. Montuori P, Jover E, Morgantini M, Bayona JM, Triassi M. Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles. *Food Addit, Contam. Part. a* 2007, 25: 511 - 518.

15. Sturza Rodica, Lazacovici Dmitri. Etude de la contamination en phtalates de l'environnement de la République de Moldova. Séminaire international « Création d'emplois et protection de l'environnement en Europe centrale et orientale et en méditerranée », octobre 2014, BECO- Bucarest , p. 147—160.
16. HG nr. 278 din 24.04.2013 pentru aprobarea Regulamentului sanitar privind materialele și obiectele din plastic destinate să vină în contact cu produsele alimentare. Monitorul Oficial al RM nr.97-103/340 din 03.05.2013.
17. R. Sturza, A. Nejinskii, D.Lozacovici. The analysis of contamination of wine products with phtalates waste. The XXXI-st Romanian Chemistry Conference OLTCHIM: 6-8 october 2010, Râmnicu-Vâlcea: Book of Abstracts, p. 227. ISBN 978-973-750-194-3.
18. Rodica Sturza, Boris Gaină. Innocuité des produits vitivinicoles. Ch.: UTM, 2012.- 226 p.
19. Duca Gheorge, Sturza Rodica, Gaina Boris, Lazakovich Dmitri. MONITORING OF THE PHTHALATE CONTENT LEVELS IN MOLDAVIAN WINE. XXXIV World Congress of Vine and Wine “The Wine Construction”. 20-27 June 2011 – Porto-Portugal.
20. Duca G., Sturza R., Lazakovich D. Investigation of Phthalates Contents in Wine and Other Alcoholic Beverages Using Gas-Chromatography with Mass-Spectrometric Detection. 2011 International conference “Geo-ecological monitoring and Risk of Administrative Region”, 27 – 29 September 2011, Gegharkunik Marz, Armenia.