

ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI
INSTITUTUL DE CHIMIE

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 543.064+663.258.39+504.05

LAZACOVICI DMITRI

MONITORINGUL REZIDURILOR DE FTALAȚI ÎN PRODUSE
VITIVINICOLE

166.02. PROTECȚIA MEDIULUI AMBIANT ȘI FOLOSIREA
RAȚIONALĂ A RESURSELOR NATURALE

Autoreferatul tezei de doctor în chimie

CHIȘINĂU, 2015

Teza de doctor a fost realizată în laborator Centrului Național de Verificare a Calității Producției Alcoolice.

Conducător științific:

DUCA Gheorghe, D. H., în chimie, prof. univ., academician, A.Ș.M;

Consultant științific:

STURZA Rodica, D. H. în științe tehnice, prof. univ., UTM;

Referenți oficiali:

GONȚA Maria, D. H. în chimie, conf. univ., USM;

MEREUȚA Aliona, dr. în chimie, ICh. A.Ș.M.;

Membrii Consiliului științific specializat:

LUPAȘCU Tudor, M. Cor., D. H., prof. (președinte), ICh. A.Ș.M.;

ȚÎMBALIUC Nina, dr. în chimie (secretar științific), ICh. A.Ș.M.;

RUSU Vasile, D. H., în chimie, confer. cercet., ICh. A.Ș.M.;

SUBOTIN Iurie, dr. în chimie, confer. univ., UTM;

GLADCHI Viorica, dr. în chimie, confer. univ., USM;

TARAN Nicolae, D. H. în științe tehnice, prof. univ., IȘPHTA;

SOLDATENCO Eugenia, D. H. în științe tehnice, confer. cerc., IȘPHTA;

Susținerea va avea loc la «22» mai 2015 ora 10:00, în ședința Consiliului științific Specializat ad-hoc D 05.166.02-02, din cadrul Institutului de Chimie al A.Ș.M. (sala mică, Institutul de Chimie al A.Ș.M., etajul 3, str. Academiei 3, Chișinău, Republica Moldova MD-2028).

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca Institutului de Chimie al A.Ș.M. și la pagina web a C.N.A.A. (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la «17» aprilie 2015

Secretar științific: al Consiliului științific specializat, dr. în chimie

Țîmbaliuc Nina

Conducător științific: doctor habilitat în chimie, profesor universitar, academician

Duca Gheorghe

Consultant științific: doctor habilitat în științe tehnice, profesor universitar

Sturza Rodica

Autor

Lazacovici Dmitri

© Lazacovici Dmitri, 2015

CARACTERISTICA GENERALĂ A LUCRĂRII

Actualitatea lucrării. Cercetările efectuate în laboratorul de încercări al Centrului Național de Verificare a Calității Produselor Alcoolice (Chișinău, RM) în perioada 2010-2014, inițiate de verificările produselor moldovenești de către Rospotrebnadzor, au relevat faptul că problema contaminării cu ftalați a produselor vinicole moldovenești este actuală pentru întreaga ramură. Interesul deosebit manifestat față de ftalații prezenți în materialele ce contactează cu produsele alimentare și, ca urmare, în alimente, este determinat de activitatea lor toxigenă [1, 2]. În acest sens, conținutul de ftalați este reglementat de documentele normative corespunzătoare [3-5]. Dar deoarece ftalații sunt omniprezenți, este destul de dificil de a determina cu exactitate doza expunerii și căile de contaminare. Problema reziduurilor de ftalați în produse alimentare este extrem de actuală în special pentru vinuri și băuturi alcoolice, fapt cauzat de liposolubilitatea ftalaților, dar și de specificul tratamentelor tehnologice aplicare (posibilitatea contactului cu materiale și detalii PVC), precum și de ambalaje.

Descrierea situației din domeniul de studiu și identificarea problemelor științifice. La începutul studiului (anul 2010) s-a constatat lipsa vre-unei proceduri formalizate și aprobate pentru estimarea cantitativă a conținutului de ftalați în produsele vinicole. În perioada anilor 2010-2014, au fost constatate cazuri de contaminări cu ftalați, prezenți într-un diapazon larg de concentrații în produsele alcoolice fabricate de producători din Republica Moldova, din țările UE și SUA. În perioada 2010-2013 a apărut necesitatea elaborării unei abordări metodice unice de monitorizare a gradului de poluare cu ftalați a produselor ramurii vitivinicole și a industriei alimentare. În plus, lipsa consensului dintre documentele normative ale CSI, Europei, SUA și Chinei în ceea ce privește limitarea conținutului diferitor ftalați în produse alimentare, creea anumite dificultăți în dezvoltarea exportului de produse vinicole moldovenești.

Scopul lucrării constă în elaborarea unei proceduri eficiente, accesibile și viabile economic de analiză a ftalaților în vinuri și băuturi alcoolice; controlul materialelor ce vin în contact cu produsele alcoolice la toate etapele de producere; identificarea tuturor surselor posibile de contaminare; cercetarea dinamicii conținutului de ftalați în mediile hidro-alcoolice sub acțiunea factorilor fizici, fizico-chimici și biologici, menit să identifice posibilele modalități de diminuare sau eliminare a cauzelor/surselor de contaminare cu ftalați.

Noutatea științifică constă în următoarele:

- au fost studiate procesele de migrare a esterilor acidului *o*-ftalic în soluțiile hidro-alcoolice, în condițiile unor factori variabili, cum ar fi temperatura, timpul, acțiunea mecanică, raportul dintre componentele sistemului binar apă-alcool, precum și impactul acestor factori;

- au fost stabilite modificările dinamice ale conținutului de ftalați în medii hidro-alcoolice în procesele de sorbție biologică și abiotică;

Semnificația practică constă în elaborarea, validarea și punerea în aplicare a procedurii de analiză a conținutului de ftalați în produsele vinicole și în materialele ce intră în contact cu ele. Au fost evaluate riscurile de contaminare cu ftalați la toate etapele de producere. În urma lucrărilor îndeplinite au fost alcătuite recomandări practice pentru producători, cu scopul lichidării ulterioare a problemei contaminării cu ftalați.

Semnificația teoretică. A fost prezentată o metodă eficientă, economă și relativ accesibilă de determinare a nivelului de contaminare cu ftalați a soluțiilor hidro-alcoolice. În baza datelor statistice a fost propus un model matematic de corelare a gradului de extracție a ftalaților din mediile hidro-alcoolice, în funcție de parametri tehnologici și de mediu. Au fost stabiliți factorii ce contribuie la diminuarea nivelului existent de poluare cu ftalați a produselor alcoolice din ramura industriei vinicole.

Problema științifică soluționată. În mod experimental, au fost stabiliți factorii ce influențează viteza de migrare a ftalaților din polimeri în soluțiile hidro-alcoolice; au fost elucidate aspectele ce contribuie la procesul natural de decontaminare a probelor contaminate cu ftalați.

Postulate științifice înaintate spre susținere:

1. Procedura specifică de analiză a ftalaților în produsele industriei vinicole.
2. Rezultatele cercetărilor experimentale ce vizează sursele principale de contaminare cu ftalați a produselor industriei vinicole.
3. Rezultatele studiului dinamicii conținutului de ftalați în mediile hidro-alcoolice sub influența unor sorbenți naturali și sintetici și a unui șir de culturi fungice.
4. Dinamica transferului ftalaților în procesul de distilare a soluțiilor hidro-alcoolice.
5. Principiile de bază ale analizei complexe a ftalaților și a metaboliților acestora în formă de acid *o*-ftalic din soluții hidro-alcoolice cu matrice complexă – organică și minerală.

Aprobarea rezultatelor științifice. Materialele de bază au fost prezentate la conferințe naționale și internaționale: Conferința tehnico-științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților. UTM. Chișinău. Moldova. (2010); 34th World congress of the international organization of vine and wine. Porto. Portugal. (2011); Scientific conference with international participation “Food science, engineering and technologies 2011”. University of Food Technologies. Plovdiv. Bulgaria. (2011); Conferința științifico-practică cu participare internațională. CNVCPA. „Vinul în mileniul III – probleme actuale în vinificație” Chișinău.

Moldova. (2011); International conference “Geo-ecological monitoring and risk of administrative region” Yerevan-Sevan. Armenia. (2011); The 5th International Conference “Ecological Chemistry 2012”. Chişinău. Moldova. (2012); International conference of applied sciences, chemistry and chemical engineering. Bacău. Romania. (2012); The 1st International conference “Modern technology in the food industry”. Chişinău. Moldova. (2012); Международная научно-практическая конференция «Использование электрофизических методов исследования для производства и оценки качества пищевых продуктов» СПбГТЭУ. Санкт-Петербург. Россия. (2012); The 36th World Congress of Vine and Wine and the 11th General Assembly of the International Organization of Vine and Wine. Bucharest. Romania. (2013). Partea experimentală a acestei teze, precum și colectarea datelor statistice și elaborarea unui număr de recomandări practice au fost efectuate pe baza laboratorului de încercări al Centrului Național de Verificare a Calității Produselor Alcoolice, R. Moldova, or. Chişinău, str. Grenoble 128U.

Structura și volumul tezei. Teza este scrisă în limba rusă, constă din introducere, cinci capitole, concluzii și recomandări, lista cu referințe bibliografice, alcătuită din 176 de surse, 57 de figuri, 30 de tabele, lista de abrevieri și 9 anexe. Lucrarea cuprinde 118 pagini de text.

Publicații pe tema tezei. Rezultatele obținute sunt publicate în 13 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: contaminare cu ftalați, migrația ftalaților, sorbția ftalaților, produse din industria vinicolă, procedura de analiză.

STRUCTURA LUCRĂRII

1. PROPRIETĂȚILE ȘI ANALIZA ESTERILOR ACIDULUI ORTOFTALIC

Capitolul dat este o revizuire a publicațiilor asupra temei de cercetare și conține o analiză detaliată a literaturii dedicată proprietăților fizico-chimice ale ftalaților, interacțiunea lor cu obiectele mediului ambiant (sorbție, metabolism), impactul asupra sănătății, căile de contaminare. În plus, capitolul oferă o imagine de ansamblu asupra rezultatelor generalizate și sistematizate în domeniul analizei ftalaților în obiecte biologice și de mediu. În baza acestor date, ce indică o activitate toxigenă ridicată a ftalaților și a metaboliților lor, precum și utilizarea lor pe scară industrială, s-a constatat necesitatea unui control riguros al conținutului de ftalați în produsele alcoolice, industria vinicolă fiind una din principalele ramuri ale economiei naționale. Analiza efectuată a permis identificarea obiectivelor și direcțiilor principale, precum și căile de soluționare a problemei legate de contaminarea cu ftalați a produselor industriei vinicole.

2. OBIECTELE ȘI METODOLOGIA DE CERCETARE

Capitolul dat descrie obiectele de cercetare, metodele și tehnicile de analiză implementate în lucrare. Sunt prezentate caracteristicile analitice ale aparatelor și reactivilor utilizate.

Studiul a fost realizat pe probe reale de sol, apă și obiecte biologice, cum ar fi strugurii. Prelevarea probelor a fost efectuată de către cercetător sau de către persoane responsabile, colaboratori ai întreprinderilor viticole. În studiul de migrație și de sorbție a ftalaților au fost utilizate pe larg soluții model ce imită vinurile (soluție de alcool etilic de 15 % vol. și acid tartric, pH=3) și divinurile (soluție de alcool etilic, 50 % vol.).

A fost studiată cercetată cinetica proceselor de migrare a ftalaților din polimerii utilizați în industria vinicolă în diverse medii (apă, cloroform, soluții de etanol de 15, 35, 50, 75 și 96 % vol.) și în diferite condiții (T= 0, 25, 40, 50, 60, 75 °C, ultrasunet). În timpul experimentelor, a fost urmărită dinamica schimbării concentrației de ftalați în soluții, în intervalul de timp cuprins între 0 și 7 ore.

Cinetica proceselor de sorbție a ftalaților care eventual pot decurge în etapa de tratare a vinurilor materie primă a fost studiată pe materiale naturale și sintetice: cărbune activ, bentonită, diatomită, silicagel, cationit Fiban K-1, anionit RAM1 și sorbent SP411. Din sorbenții enumerați unii au fost selectați datorită utilizării lor reale în vinificație, alții – datorită activității potențiale de sorbție a ftalaților [6, 7].

Evaluarea conținutului de ftalați în soluțiile model și în soluții reale a fost efectuată prin metoda gaz-cromatografie-spectroscopie de masă (GC-MS) a extractelor în cloroform. Aceeași metodă a fost folosită pentru determinarea componentelor complexului aromatic nativ al vinurilor și divinurilor. Pentru investigarea decurgerii reacțiilor secundare dintre probele reale de produse vitivinicole și sorbenți au fost utilizate proceduri și metode cunoscute: metoda de absorbție atomică (AAS) – pentru determinarea compoziției minerale a soluțiilor; gaz-cromatografia (GC) cu ionizare în flacără – pentru studiul conținutului microimpurităților volatile; cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) – pentru studiul profilurilor antocianelor; determinarea aldehydelor aromatice a fost realizată cu ajutorul electroforezei capilare, iar prin metoda densimetriei electronice au fost determinați un șir de indici fizico-chimici.

Pentru modelarea grafică a fost folosit programul Microsoft Excel 2003 din pachetul de programe Microsoft Office, precum și programele TableCurve 2D v5.01 și ISISDraw v2.4.

3. ELABORAREA PROCEDURILOR DE ANALIZĂ A FTALAȚILOR ÎN PRODUSE ALE INDUSTRIEI VINIVOLE

3.1 Elaborarea procedurii de analiză a ftalaților în produsele industriei vinicole

Obiectivul principal în elaborarea procedurii de determinare cantitativă a ftalaților în produsele industriei vinicole a inclus eficiența și accesibilitatea metodei analitice.

Metoda de analiză gaz-cromatografie-spectrometrie de masă (GC-MS) posedă caracteristici necesare și suficiente, cum ar fi selectivitate, sensibilitate și productivitate pentru determinarea calitativă și cantitativă a ftalaților în diapazonul de concentrații de ordinul $\mu\text{g/l}$ (ppb).

Marea majoritate din partea experimentală a tezei a fost realizată pe seria omoloagă de ftalați: dimetilftalat (DMP), dietilftalat (DEP), dibutilftalat (DBP), bis(2-etilhexil)ftalat (DEHP), dioctilftalat (DOP) și didecilftalat (DDP).

Metoda analitică aleasă (GC-MS) este foarte exigentă față de puritatea probei analizate, ceea ce presupune în mod automat existența unei pregătiri preliminare a probelor. În urma studiului bibliografic s-a ajuns la concluzia că cel mai simplu, fiabil și rentabil, este de a folosi extracția cu solvent. Alegerea agentului de extracție a fost efectuată dintre solvenții organici disponibili, nemiscibili cu apa. În acest sens, au fost examinați cloroformul, tetraclorura de carbon, benzenul, eterul dietilic, hexanul și alcoolul izoamilic. Criteriile de selecție au fost următoarele: gradul de extracție al analitului, abaterea standard relativă dintre măsurările paralele, costul și securitatea analizei. S-a demonstrat, că cel mai accesibil, sigur și eficient agent de extracție este cloroformul. Timpul de extracție cu ajutorul agitatorului de laborator a fost stabilit experimental și constituie 20 de minute, fiind suficient pentru o extracție maximă. Raportul dintre volumul probei analizate și agentul de extracție a fost selectat în mod empiric, respectiv, de 100 ml/10 ml.

A fost studiată influența principalelor caracteristici chimice ale probelor reale de vinuri asupra gradului de extracție a ftalaților. În baza rezultatelor obținute a fost propusă o formulă de calcul a valorii reale a concentrației de ftalați în probe. Au fost stabilite caracteristicile parametrilor și criteriilor de validare a procedurii propuse: intervalul de liniaritate – 0÷1,00 mg/l; repetabilitatea (RSD_r) – 5 %; repetabilitatea (RSD_L) – 13 %; reproductibilitatea (RSD_R) – 15 %; limita de repetabilitate (r) – 0,10X; limita de reproductivitate (R) – 0,25X; limita de detecție (LOD) – 0,01 mg/l; limita de cuantificare (LOQ) – 0,03 mg/l.

Datele experimentale obținute la cererea Organizației Internaționale a Viei și Vinului (OIV) în 2013 au fost prezentate grupului de lucru EC-JRC-IRMM pentru elaborarea procedurii unice de analiză a ftalaților în băuturi alcoolice [8].

Au fost prezentate datele analizei comparative dintre procedura propusă și omologii abordați în cadrul studiului nivelului de poluare cu ftalați a produselor alcoolice [9].

3.2. Elaborarea procedurii de evaluare complexă a conținutului de ftalați în produsele industriei vinicole

Lipsa de conciliere în indicarea CLA pentru ftalați în normativele igienice ale diferitor sisteme de standarde, precum și tendința ftalaților spre degradare sub acțiunea factorilor fizico-chimici și biologici în direcția formării metaboliților mai toxici (inclusiv a acidului ftalic), face analiza poluării cu ftalați dificilă și inefficientă.

Pentru înlăturarea acestor neconcordanțe a fost propusă o abordare specifică pentru evaluarea analitică a conținutului de ftalați în produsele alcoolice.

Esența procedurii constă în hidroliza ftalaților în proba analizată și determinarea cantitativă a acidului *o*-ftalic prin metoda electroforezei capilare cu detector spectrofotometric. După conținutul de acid *o*-ftalic se poate estima suma concentrațiilor esterilor acidului *o*-ftalic, și a tuturor metaboliților în soluție, inclusiv a acidului *o*-ftalic.

Pe cale experimentală a fost stabilită concentrația de NaOH necesară pentru neutralizarea acidității vinurilor/vinurilor materie primă, precum și a divinurilor și a distilatelor de vin. Datele obținute arată, că pentru neutralizarea a 100 ml de vin se consumă 4,1÷6,3 mmol de NaOH, iar pentru vinurile materie primă – 4,4÷6,9 mmol de NaOH. Pentru neutralizarea divinurilor și distilatelor de vin se consumă 2,1÷2,5 mmol de NaOH.

Luând în considerație datele despre conținutul esterilor în vinuri/vinuri materie primă și în divinuri/distilate de vin [8], consumul maxim de NaOH pentru hidroliza esterilor din 100 ml de probă nu trebuie să depășească 1,2 mmol pentru vinuri și 0,3 mmol pentru distilate de vin.

O analiză a datelor statistice privind nivelul de contaminare a produselor vinicole pentru anii 2010-2014 oferă o indicație a concentrației maxime de ftalați înregistrată în probele analizate în laboratorul ÎS „CNVCPA”. Într-un eșantion format din 4000 de probe, cea mai mare concentrație înregistrată a fost de 65,8 mg/l DEHP. Cantitatea estimată de NaOH necesară pentru saponificarea acestei cantități de DEHP în 100ml de soluție constituie 0,17 mmol.

Pentru compensarea proceselor omise, asociate cu particularitățile compoziției chimice a probelor analizate, s-a lucrat cu o cantitate de NaOH de 1,5 ori mai mare decât cantitatea estimată, adică cu 12,5 mmol de NaOH (0,5 g NaOH/100 ml probă).

Hidroliza se realiza la încălzire pe un reșou electric la temperatura de 90-95 °C (fără fierbere), timp de 30 min. Timpul de încălzire (30 min) a fost stabilit experimental, ca minim necesar. Soluția răcită pînă la temperatura camerei se neutraliza cu soluție de acid acetic de 50 % pînă la pH = 7,0. Pentru a verifica dacă saponificarea esterilor a avut loc complet, soluția

hidrolizată se analizează prin metoda GC-MS. Datele obținute confirmă faptul că hidroliza ftalaților decurge în condițiile susmenționate.

Soluția rezultată se filtrează printr-un filtru cu membrană (0,45 μm) sau se centrifugă timp de 5 minute la 4000 rot./min.

Analiza soluțiilor hidrolizate a fost realizată prin metoda electroforezei capilare după o metodă certificată, elaborată de producător, în prezența soluției tampon cu compoziția: 10 mM acid bezoic, 9 mM dietilamină, 0,5 mM bromură de ciclo-trimetil-amoniu și 0,1 mM Na_2EDTA , la polaritate negativă a electrozilor.

Caracteristicile parametrilor analitici sunt următoarele: intervalul de liniaritate – 0,1÷5,0 mg/l; gradul de recuperare – 68÷82 %; repetabilitatea (RSD_r) – 8 %; repetabilitatea (RSD_L) – 15 %; reproductibilitatea (RSD_R) – 18 %; limita de repetabilitate (r) – 0,25X; limita de reproductibilitate (R) – 0,4X; LOD – 0,02 mg/l; LOQ – 0,07 mg/l.

4. ANALIZA SURSELOR DE CONTAMINARE CU FTALAȚI

4.1. Studiul conținutului de ftalați în obiecte de mediu

Evaluarea conținutului de ftalați în obiecte de mediu a fost realizată în baza unor probe de apă din surse naturale de aprovizionare a întreprinderilor, precum și probe de apă ce au trecut diverse etape de tratare, de exemplu „dedurizarea”. Au fost studiate probe de apă de la 9 întreprinderi vinicole din 6 raioane ale RM. Rezultatele obținute ne permit să concluzionăm, că apa provenită din sondele arteziene în nici un caz nu poate fi cauza poluării produselor vinicole cu ftalați, deoarece valorile concentrațiilor tuturor ftalaților analizați din probele de apă susmenționate s-au dovedit a fi mai mici decât limita de detecție (LOD). În probele de apă supuse unor etape de tratare s-a depistat un conținut total de ftalați cuprins în intervalul de concentrații $<0,005$ (LOD)÷0,030 mg/l. Au fost detectați preponderent DBP și DEHP. Valorile concentrațiilor $\leq 0,030$ mg/l de asemenea nu pot fi cauza poluării cu ftalați.

Studiul nivelului de contaminare cu ftalați a solurilor a fost efectuat în cadrul proiectului „Investigarea căilor de contaminare a vinurilor produse în Republica Moldova cu derivații ftalaților”. Au fost analizate probe de sol din plantațiile de viță-de-vie din r. Ialoveni și mun. Chișinău.

Rezultatele determinării ftalaților în sol au arătat prezența a două substanțe din acest grup: DBP și DEHP. DBP se găsește în toate probele de sol într-un interval de concentrații de 0,080÷0,279 mg/kg. Concentrația de DEHP în aceste două mostre depășește în mod semnificativ conținutul DBP. Cel mai mare conținut total de ftalați a fost depistat în mostra de sol de la Mileștii Mici și constituie 1192 mg/kg. Urme de contaminare cu alți omologi ai acidului *o*-ftalic nu s-au depistat.

În condițiile unei poluări relativ înalte cu ftalați a solurilor de suprafață, era de așteptat depistarea în soluri a unui conținut semnificativ de DBP și DEHP. Rezultatele studiilor arată un nivel de poluare cu ftalați cuprins în intervalele de concentrații $<LOD \div 0,011$ mg/kg și $0,010 \div 0,045$ mg/kg pentru DBP și, respectiv, DEHP.

Experimentul a arătat că cea mai mare parte a contaminării cu ftalați a strugurilor are loc la suprafața bobitelor. Spălarea suprafeței strugurilor cu alcool etilic ($\approx 96,4$ % vol.) permite extracția a $89 \div 100$ % de ftalați în comparație cu extracția din amestecul de fructe mărunțite. Aceste date sugerează, că poluarea cu ftalați a suprafeței strugurilor și, ca urmare, a mustului, are loc nu prin intermediul migrației din sol prin țesuturile plantei, ci prin tratarea plantațiilor de viță-de-vie (stropire), prin folosirea apelor reziduale pentru udare, aplicarea solului contaminat, etc. Un alt poluant din grupul de esteri ai acidului *o*-ftalic în afară de DBP, este DEHP. Alți omologi ai ftalaților n-au fost depistați nici măcar sub formă de urme.

4.2. Conținutul de ftalați în polimerii ce contactează cu produsul finit ca factor de contaminare a acestuia

4.2.1. Cinetica migrației ftalaților în soluțiile model

Date statistice privind nivelul de poluare cu ftalați ne permit să concluzionăm că procesul de migrare a ftalaților din polimeri în soluția cu care contactează are loc în funcție de parametrii temporali și fizico-chimici. Acest compartiment al tezei este dedicat studiului influenței parametrilor menționați asupra vitezei de migrare a ftalaților. O sarcină paralelă, realizată în cursul acestor experimente, a fost determinarea condițiilor optime de migrare a ftalaților pentru evaluarea conformității materialelor utilizate în ramura industriei vinicole.

Studiile de migrare au fost efectuate pe probe de PVC plastifiat și cauciuc vulcanizat. În toate seriile de experimente au fost utilizate plăci cu masă și suprafață identice – plăci de PVC: $m = 1,0$ g, $S = 15,6$ cm²; plăci de cauciuc: $m = 5,0$ g, $S = 33,0$ cm². Aceste mostre au fost realizate pe teritoriul RM în calitate de materiale pentru industria alimentară.

Pe exemplul DBP și DEHP s-a arătat că viteza de migrare a ftalaților din PVC și cauciuc în soluție nu este lineară față de raportul dintre apă și etanol din agentul de extracție. Viteza de extracție crește considerabil la micșorarea concentrației apei pînă la 20-10 % vol. (Fig. 4.1 și 4.2).

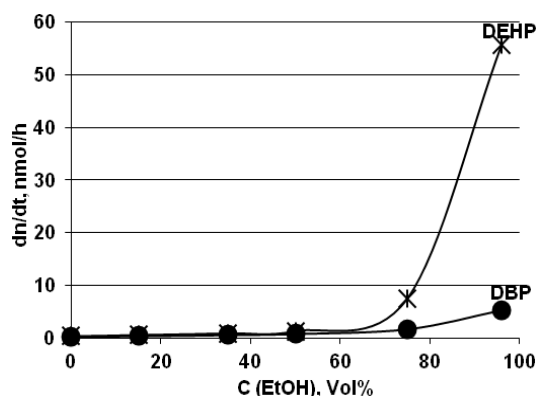


Fig. 4.1. Dependenta vitezei de migrare a DBP și DEHP din PVC în funcție de concentrația etanolului în soluțiile model.

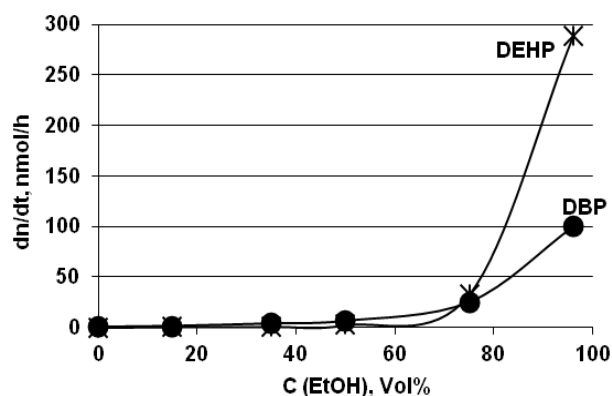


Fig. 4.2. Dependenta vitezei de migrare a DBP și DEHP din cauciuc în funcție de concentrația etanolului în soluțiile model.

Această ipoteză a fost confirmată de studiul influenței temperaturii asupra migrației ftalaților din polimer în apă. Chiar și la o temperatură relativ ridicată (75 °C) timp de 7 ore, în soluția de extracție s-a observat o modificare a concentrației de DBP mai mică de 0,08 mg/l.

Micșorarea vitezei de migrare ftalaților din cauciuc și din PVC după 5-6 ore de la începutul experimentului, se datorează, probabil, micșorării concentrației ftalaților respectivi în stratul de suprafață al polimerului. Manifestarea acestui efect ca urmare a iepuizării conținutului de ftalat în matricea polimerului a fost exclusă, deoarece procesul de migrare a continuat și după 7 ore de extracție.

Studiul influenței temperaturii asupra vitezei de extracție a ftalaților din polimeri a fost realizat în mediu de alcool etilic (96,4 % vol.) la temperaturi de 0, 25, 40, 50, 60 și 75 °C.

Dependenta nelineară a vitezei de migrație a ftalaților din polimeri la diferite temperaturi se datorează atât creșterii solubilității ftalaților, cât și creșterii mobilității ftalaților în structurile supramoleculare ale polimerilor (Fig. 4.3 și 4.4).

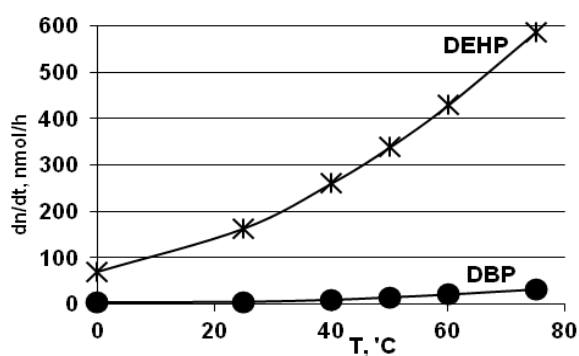


Fig. 4.3. Dependenta vitezei de migrare a DBP și DEHP în etanol timp de o oră din PVC, la temperaturile de 0, 25, 40, 50, 60 și 75 °C.

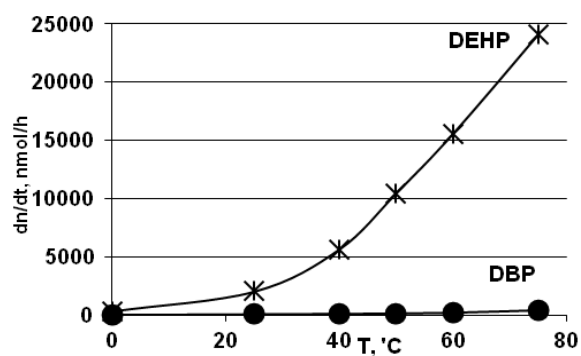


Fig. 4.4. Dependenta vitezei de migrare a DBP și DEHP în etanol timp de o oră din cauciuc, la temperaturile de 0, 25, 40, 50, 60 și 75 °C.

În plus, s-a observat, că viteza de extracție a DBP și DEHP din polimerii susmenționați crește sub acțiunea ultrasunetului de 2,5-6 ori. Acest efect se datorează, probabil, creșterii mobilității plastifcatorului în volumul polimerului și migrației mai energice spre interfață.

4.2.2. Conținutul de ftalații în materialele utilizate la producere în industria vinicolă

Studiul proceselor de migrare a ftalaților în produsele industriei vinicole în perioada anilor 2010-2014 a fost însoțit de o evaluare a materialelor naturale și de origine sintetică, utilizate direct în procesele de producere, prelucrare, păstrare (maturare) și ambalare a produsului finit.

În tabelul 4.1 sunt prezentate materialele supuse cercetării și rezultatele migrării în mediul de alcool etilic (96,4 % vol.) timp de 24 ore, la temperatura camerei, în condiții statice.

Tabelul 4.1. Migrarea ftalaților din materialele cercetate în mediu de alcool etilic (96.4 % vol.) timp de 24 de ore

	Materialul	DMP, ppm	DEP,	DBP, ppm	DEHP, ppm
1	Vopsea	<LOD	<LOD	0÷867,4	0÷55,7
2	Căptușeală	<LOD	<LOD	0÷94,6	0÷34,44
3	Email	<LOD	<LOD	0÷29,5	0÷11,589
4	Lac	<LOD	<LOD	63,7	13,15
5	Întăritor	<LOD	<LOD	33,2	<LOD
6	Furtun	<LOD	<LOD	0÷170,0	0÷2478,5
7	Foi de filtrare	<LOD	0÷0,020	0,068÷0,406	0,025÷0,241
8	Perlit	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
9	Aditivi pentru	<LOD	<LOD	0÷0,019	0÷1, 016
10	Bentonită	<LOD	<LOD	0,023	<LOD
11	Gelatină	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
12	Kieselgur	0÷0,082	0÷0,104	0,05÷4,204	0÷0,067

Datele din tabel sunt prezentate în ppm și corespund extracției ftalaților din materiale, exprimate în miligrame per kilogram de material analizat. Expresia <LOD indică absența ftalaților în eșantion sau conținutul acestuia sub limita de detecție a procedurii de analiză.

Este remarcabil faptul, că migrarea ftalaților din probele ce au contactat cu produsele alcoolice în cele mai multe cazuri este diferită de zero. Extracția DBP din probele ce s-au aflat în soluție alcoolică timp de un an constituie 0÷65,7 mg de DBP timp de 24 ore, recalculate la un kilogram de polimer. S-a determinat, de asemenea, migrarea DBP din probe după 3 și 5 ani de contact cu soluția alcoolică, ceea ce a constituit 35,1 și, respectiv, 6,9 mg DBP, date recalculate la 1 kg de polimer timp de 24 ore.

În rezultatul cercetării a peste 60 de probe de dopuri (plută și dopuri din polimeri), dintre ftalați a fost depistat doar DBP în patru probe și doar la suprafața dopurilor. Astfel devine evident, că DBP-ul depistat este o consecință a nerespectării condițiilor de păstrare sau

transportare a dopurilor. În compoziția a 8 probe diferite de ambalaj al produsului finit, confecționate după tehnologia „bag-in-box”, nu a fost depistat nici unul din ftalații cercetați. Procesul de extracție a ftalaților a fost relizat după procedura descrisă mai sus.

4.3. Gradul de contaminare cu ftalați a produselor industriei vinicole

Monitoringul produselor industriei vinicole timp de 4 ani ne permite să judecăm cu un grad înalt de certitudine despre nivelul de contaminare cu ftalați. Datele statistice corelează bine cu dependențele obținute experimental, stabilite în timpul cercetării influenței temperaturii și compoziției chimice ale soluțiilor de extracție asupra vitezei de migrare a ftalaților. În plus, este important să se ia în considerare, că gradul de de contaminare cu ftalați a produsului depinde în mare măsură de timpul de contact cu polimerii ce conțin ftalați. Această teză este confirmată și de faptul, că practic 100 % din distilatele de vin și divinuri sunt contaminate cu ftalați din cauza „particularității” tehnologice de producere – maturarea obligatorie a produsului. 99,6 % de divinuri și distilate de vin sunt poluate cu DBP, din care 47,5 % de probe conțin peste 0,3 mg/l DBP. În cazul DEHP, s-au demonstrat a fi contaminate 98,8 % de probe din categoria dată de produse, din care 22,6 % de probe conțin peste 1,5 mg/l de bis(2-etilhexil)ftalat.

În cazul vinurilor și vinurilor materie primă, poluarea cu DBP a fost depistată în 43 % din probele analizate, iar concentrații de DBP mai mari de 0,3 mg/l au fost înregistrate în mai puțin de 2 % de cazuri. DEHP a fost depistat în 14,5 % de vinuri și vinuri materie primă, dintre care doar în 0,6 % de cazuri concentrația acestuia a depășit valoarea de 0,05 mg/l.

Gradul scăzut de contaminare a vinurilor indică de asemenea că etapele principale de contaminare cu ftalați au loc în timpul stadiilor de tratare și păstrare a produselor.

Tendința generală de schimbare a valorilor medii ale concentrațiilor înregistrate arată o micșorare a concentrației DBP-lui în divinuri și distilate de vin în medie cu 50 % timp de 4 ani de monitoring, iar a DEHP-lui – cu ≈ 40 %, timp de 3 ani. În cazul vinurilor și vinurilor materie primă, valorile respective constituie ≈ 25 % pentru DBP timp de 4 ani, iar pentru DEHP – ≈ 40 %, timp de 3 ani.

5. STUDIUL DINAMICII CONȚINUTULUI DE FTALAȚI ÎN MEDII HIDRO-ALCOOLICE SUB ACȚIUNEA FACTORILOR FIZICI, FIZICO-CHIMICI ȘI BIOLOGICI

5.1 Sorbția abiotică a ftalaților

Acest compartiment al tezei este dedicat studiului interacțiunii unui șir de sorbenți cu ftalații în soluții model și în probe reale. În lucrare au fost folosite preparate comerciale utilizate în vinificație și materiale cu activitate potențială de sorbție a ftalaților. Printre acestea pot fi

enumerare: bentonita, kieselgurul, cărbunele activat, silicagelul și rășini sintetice pe bază de divinilbenzen: Fiban K-1 – cationit, Relite SP 411 – sorbent și RAM 1 – anionit.

Determinarea practică a capacității de sorbție vis-a-vis de ftalați a fost efectuată în soluția hidro-alcoolică (50% vol etanol). Capacitatea de sorbție a sorbenților a fost măsurată într-o serie de soluții contaminate cu esterii ftalaților (DMP, DEP, DBP, DEHP, DOP, DDP) cu concentrația a câte 0,8; 2,4; 4,0; 5,6; 7,2 și 8,8 mg/l. Sorbenții susmenționați au fost testați în condiții statice izoterme. Timpul de sorbție – 24 ore (s-a stabilit, că la o concentrație de ftalat de 8,8 mg/l, echilibrul dinamic este atins în aceste condiții timp 20 de ore). Volumul soluției – 100 ml, în vase de 200 ml de aceeași formă. Masa sorbentului – 1,0 g, a fost stabilită ca raport optim dintre sorbent și obiectul de cercetare (1,0 g sorbent/100 g soluție).

Capacitatea de sorbție a fost stabilită pentru fiecare sorbent aparte. În acest scop au fost pregătite soluții model ce conțineau în calitate de adaos doar un ftalat. Capacitatea de sorbție a sorbenților și schimbătorilor de ioni, prezentată în tabelul 5.1, este exprimată în micromoli de ftalat pe gram de sorbent. Aceste valori reprezintă valorile calculate ale coeficientului maxim de sorbție – Γ_{∞} .

Tabelul 5.1. Valorile calculate ale sorbției maxime a materialelor studiate (Γ_{∞} , $\mu\text{mol/g}$)

Denumirea	DMP	DEP	DBP	DEHP	DOP	DDP
Cărbune activ	3,65	3,59	3,70	3,81	3,80	3,66
Bentonită	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Kieselgur	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Silicagel	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
Fiban K-1	0,57	0,61	0,67	0,69	0,67	0,67
RAM 1	0,69	0,74	0,71	0,76	0,77	0,73
SP 411	3,39	3,58	3,33	3,30	3,21	3,39

Cele mai mari activități de sorbție le-au manifestat materiale sintetice și cărbunele activ.

Adsorbantii hidrofili – bentonita, kieselgurul și silicagelul au demonstrat o activitate scăzută.

După datele experimentale obținute pentru DBP au fost calculate valorile adsorbției după ecuațiile lui Langmuir și Freundlich pentru cele mai active materiale. Izotermele construite au fost comparate cu valorile experimentale. S-a constatat, că ecuația Langmuir reflectă cel mai adecvat procesul de adsorbție a ftalaților din soluția hidroalcoolică (SHA) de 50 % pe materialele studiate.

Eficacitatea sorbenților examinați pe probe reale în condițiile susmenționate, în funcție de complexitatea matricei, s-a demonstrat a fi cu mult mai redusă.

Au fost comparate valorile experimentale ale adsorbției Γ_{exp} DBP pentru soluția model (SHA) cu valorile corespunzătoare Γ_{exp} obținute pentru vinuri și divinuri în condiții similare. În

tabelul 5.2 sunt prezentate valorile Γ_{exp} pentru DBP ($C = 0,8 \text{ mg/l}$) în SHA ale trei vinuri și trei divinuri (în tabel este indicată valoarea medie). Masa sorbentului, ca și în experimentul descris mai sus – 1 g, condiții statice de sorbție timp de 24 ore, volumul soluției – 100 ml.

Tabelul 5.2. Compararea valorilor experimentale ale sorbției DBP în soluție hidro-alcoolică (SHA) de 50 %, în vinuri și în divinuri ($\mu\text{mol/g}$)

Denumirea	$\Gamma_{\text{exp. (DBP)}}$	$\Gamma_{\text{exp. (vin)}}$	$\Gamma_{\text{exp. (divin)}}$
Cărbune activ	0,288	0,203	0,042
Bentonită	0,005	0	0
Kieselgur	0,004	0	0
Silicagel	0,011	0	0
Fiban K-1	0,047	0,021	0,004
Relite RAM 1	0,056	0,033	0,007
Relite SP 411	0,217	0,186	0,036

Sorbția pe cărbune activ, la trecerea de la soluția model la probele reale, scade cu $\approx 30 \%$ în cazul vinurilor și cu peste 85 % în cazul divinurilor.

Reducere relativă a sorbției DBP pe bentonită, kieselgur și silicagel nu poate fi estimată cu certitudine datorită activității lor scăzute în soluția model și, practic, lipsa acestora în probele reale.

Activitatea de sorbție față de ftalați a ionilor sintetici pe bază de stiren și divinilbenzen este foarte redusă chiar și în soluția model. Sorbția în probele reale a scăzut în medie cu 50 % în vinuri și cu 90 % în divinuri. Cationitul Fiban K-1 a manifestat o activitate joasă în comparație cu cea prognozată. S-a așteptat ca acest cationit să manifeste o activitate înaltă de sorbție a ftalaților în legătură cu protonarea parțială a moleculelor de ftalați în mediu acid și, ca urmare, s-a prognozat o interacțiune suplimentară cu grupele funcționale $-\text{SO}_3^-$ ale cationitului.

Sorbentul sintetic SP 411 a avut rezultate apropiate cu cele ale cărbunelui activ. Matricea complexă din probele reale i-a redus activitatea cu 15 și, respectiv, 85 %.

S-a concluzionat, că în sistemele reale au loc reacții concurente, care reduc considerabil capacitatea de sorbție a sorbenților față de ftalați. Acest aspect este evaluat calitativ și cantitativ pentru fiecare din sorbenții considerați pe probele de vin și divin. Pentru vinuri au fost examinați următorii indici: componentele din șirul antocianelor (pentru vinurile roșii), precum și componentele ce formează buchetul aromatic al vinurilor. În cazul distilatelor de vin maturate, s-au determinat conținutul ionilor de cupru, aldehide aromatice și densitatea optică. Experimentul privind impactul sorbenților asupra compoziției chimice a produselor a fost realizat în condiții similare cu cel susmenționat.

Scăderea conținutului de antociane față de cantitatea inițială, după tratarea cu cărbune activ a constituit 40 %, iar după tratarea cu schimbători de ioni – de la 55 până la 70 %.

Scăderea conținutului buchetului aromatic în probe, după tratarea cu sorbenți, constituie în medie 80 % pentru cărbunele activ și bentonită; și 30÷45 % pentru ceilalți sorbenți. Mai mult decât atât, în afară de scăderea generală a concentrației componentilor, s-a schimbat raportul lor, ceea ce conduce la denaturarea caracteristicilor organoleptice.

Conținutul ionilor de cupru este un indicator caracteristic pentru distilatele de vin. Scăderea concentrației ionilor de cupru în distilate de vin tratate cu sorbenți (concentrațiile inițiale de Cu^{2+} în distilate erau cuprinse în intervalul de concentrații 3,1÷4,9 mg/l) au constituit 70 % în cazul cărbunelui activ și 80÷90 % în cazul schimbătorilor de ioni.

Scăderea capacității de sorbție a sorbenților se produce din cauza interacțiunii acestora cu taninurile din distilate, fapt remarcat după scăderea densității optice a distilatelor, la $\lambda = 385$ și 445nm. Schimbarea densității optice la tratarea cu sorbenți a constituit ≈ 10 % pentru cărbunele activat, $\approx 25\div 30$ % pentru bentonită, $\approx 10\%$ pentru Fiban K-1, ≈ 70 % pentru RAM 1 și $\approx 35\%$ pentru SP 411.

Sorbenții sintetici manifestă și un impact semnificativ asupra componentei cantitative a aldehydelor aromatice din distilate de vin maturate. Scăderea conținutului de aldehide aromatice în distilatele de vin maturate, după tratarea cu sorbenți naturali n-a depășit în medie 10 %, iar schimbătorii de ioni au redus conținutul fiecăreia din aldehide aromatice, în medie, cu 25÷35 %.

5.2. Biosorbția ftalaților

Acest compartiment este dedicat cercetării interacțiunii culturilor de ciuperci cu ftalații la etapa de fermentație. Experimentele au fost realizate în laborator, cu respectarea condițiilor reale de producție industrială.

În calitate de obiect de cercetare au fost alese culturi de drojdii comerciale (selectate) – *Saccharomyces cerevisia*, *Saccharomyces uvarum*, precum și native - *Hanseniaspora uvarum* (sălbatică).

Mustul de struguri, sterilizat și contaminat cu ftalați, a fost supus fermentării în prezența speciilor susmenționate. La sfârșitul procesului de fermentare, au fost comparate nivelurile de contaminare cu ftalați ale probelor de must fermentat cu cea din soluția inițială, definită ca 100 %. Rezultatele sunt prezentate în Fig. 5.1.

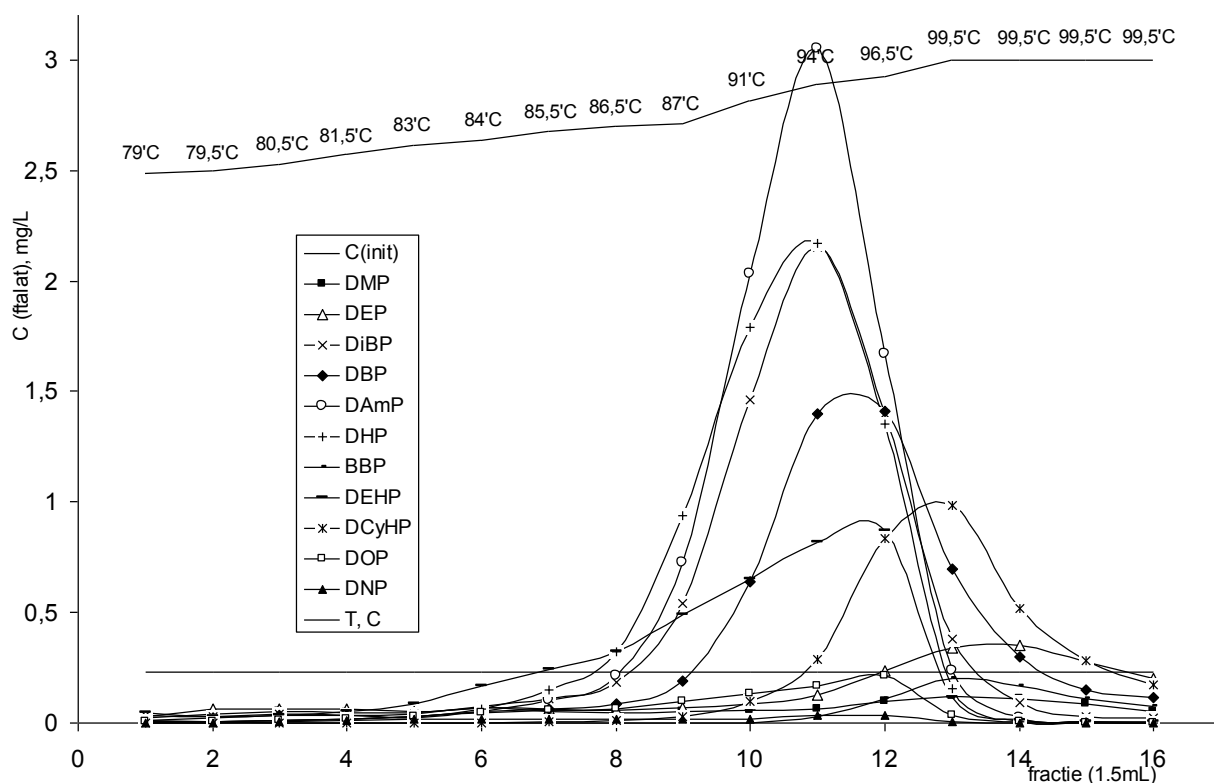


Fig. 5.1. Diminuarea conținutului de ftalați în soluții în urma procesului de fermentare

Cantitatea de ftalați, diminuarea conținutului cărora a fost înregistrată în probele de must fermentat, a fost depistată (cu o eroare de $2 \div 14$ %) în celulele lizate ale ciupercilor.

Pentru a determina caracterul interacțiunii celulelor de ciuperci cu moleculele de ftalați (sorbție pe suprafața sau în interiorul celulelor), a fost realizată o serie de experimente cu celule vii și moarte ale speciei *Saccharomyces cerevisiae*.

Procesul de sorbție a DBP a fost analizat pe celule vii și moarte, în condiții similare. S-a constatat, că sorbția DBP pe celulele moarte de *Saccharomyces cerevisiae* este cu $5 \div 13$ % mai redusă decât pe celulele vii.

Luând în considerație datele experimentale, se poate presupune, că mecanismul de „interacțiune” a celulelor vii și moarte de drojii cu moleculele de DBP este identic. Moleculele de ftalați sunt immobilizate pe suprafața celulelor și nu penetrează în interior. Ciclurile biochimice ale celulelor nu afectează semnificativ procesul de sorbție a ftalaților pe suprafața peretelui celular.

5.3. Dinamica distribuției moleculelor de ftalați în sistemul de soluții hidro-alcoolice, în procesul de distilare

În cadrul tezei a fost cercetat transferul ftalaților din soluția supusă distilării în distilat. În acest scop a fost studiat procesul de distilare a unei soluții hidroalcoolice de 32 % vol., contaminată cu ftalați. În experiment a fost utilizat următorul amestec de ftalați: DMP, DEP,

DiBP, DBP, DAmP, DHP, BBP, DEHP, DCHP, DOP și DNP. Concentrația inițială a fiecăruia din cei 11 ftalați susmenționați a constituit 0,231 mg/l. În Fig. 6.2 sunt prezentate rezultatele obținute în cadrul experimentului dat, ce reflectă procesul de migrare a ftalaților în timpul distilării, la temperaturi concrete ale vaporilor. Valorile temperaturilor sunt indicate pentru fiecare din cele 16 fracțiuni (1 fracțiune = 1,5 ml) și reprezintă valorile medii ale intervalelor de temperaturi, înregistrate de la începutul până la sfârșitul colectării fiecărei fracțiuni.

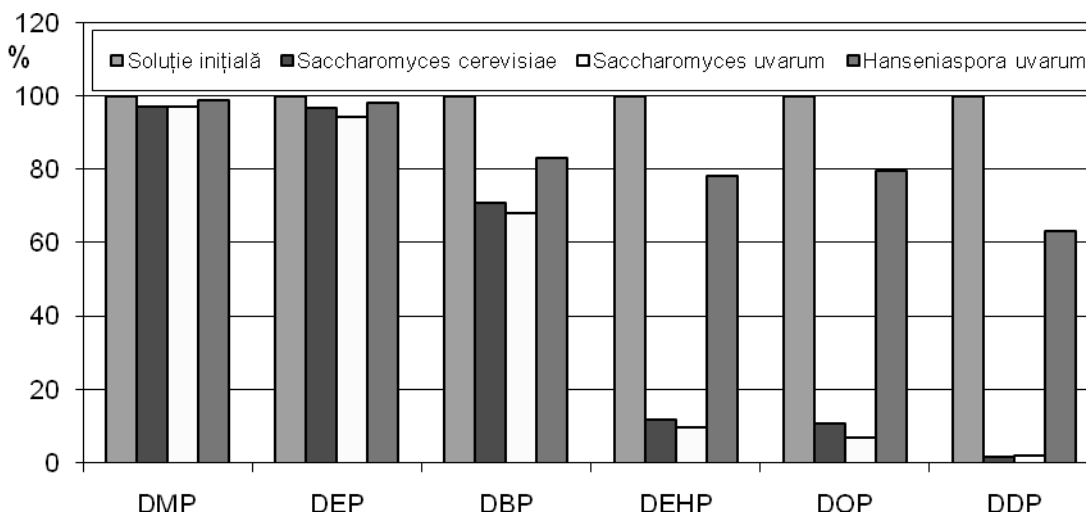


Fig. 5.2. Concentrațiile ftalaților analizați în cele 16 fracțiuni obținute, la temperaturile respective

Conform diagramei din Fig. 6.2 s-a concluzionat, că ftalații „medii”, cum ar fi DiBP, DBP, DAmP și DHP ($R = C_4-C_6$) se distilează împreună cu vaporii hidro-alcoolici la scăderea cantității de solvent organic și, ca urmare, la scăderea solubilității în soluția distilată. Concentrații mici ale ftalaților „ușori” – DMP și DEP sunt prezente practic în toate fracțiunile colectate. Probabil, acest fapt este condiționat de valorile mai mari ale solubilității acestor ftalați în apă. Cele mai mari concentrații de DMP și DEP au fost înregistrate în ultimele fracțiuni ce conțin etanol. Aceste fracții se mai caracterizează prin cea mai mare concentrație de ftalați cu radicali ciclici: BBP și DCHP. Concentrația de DNP („greu”) nu a depășit valoarea de 0,03 mg/l în toate fracțiunile. Soluția de cloroform cu care a fost clătită suprafața interioară a vasului (în care a fost amestecul hidroalcoolic contaminat cu ftalați) de asemenea a fost analizată. În soluția de cloroform obținută a fost depistat un conținut înalt de DNP, DOP, DEHP, DCHP și BBP, care, într-o anumită măsură, explică diferența dintre concentrația inițială (introdusă) și concentrația totală (depistată) a ftalaților susmenționați. Ceilalți ftalați din serie de asemenea au fost depistați, dar în cantități mai mici. Acest fapt permite explicarea scăderii concentrației de ftalați în fracțiunile colectate, la diminuarea până la zero a conținutului de etanol în aceste fracțiuni, prin condensarea ftalaților pe pereții interiori ai vasului de distilare.

La distilarea unei soluții similare în aceleași condiții, dar preparată pe bază de alcool etilic de 96,4 % vol., s-a stabilit, că nici una din fracțiunile colectate nu conținea ftalații introduși în soluția inițială. În reziduul de distilare obținut au fost depistați toți ftalații menționați. Cantitatea ftalaților, cu o eroare medie de 17 %, corespundea cu conținutul lor inițial.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Acest studiu ne permite să formulăm următoarele concluzii generale:

- A fost elaborată o abordare analitică pentru evaluarea conținutului de ftalați în produse alcoolice ale industriei vinicole. Au fost determinate aspectele de bază ce determină eficiența procedurii propuse. Procedura formalizată a fost supusă procesului de validare și este aprobată în calitate de metodă oficială pentru estimarea gradului de contaminare cu ftalați a produselor vinicole și alcoolice: „Procedură specifică. PS-12-DBF-LI. Determinarea reziduurilor de ftalați prin metoda GC-MS”. În anul 2013, procedura a fost pusă la dispoziția organizației JRC pentru elaborarea unei proceduri la nivel internațional pentru Organizația Internațională a Viei și Vinului (OIV). Fiabilitatea procedurii PS-12-DBF-LI a fost confirmată prin încercări interlaboratoriale regionale (2014) și internaționale (OIV 2013 și OIV 2014).

- A fost stabilită posibilitatea estimării complexe a conținutului de ftalați și a metaboliților lor în produsele industriei vinicole. A fost elaborată procedura de analiză care include hidroliza ftalaților prezenți pînă la acid ftalic, a fost stabilită cantitatea de NaOH minimă, necesară pentru hidroliza ftalaților în condițiile probelor reale cu matrice organică complexă. Detectarea cantitativă a acidului ftalic se efectuează prin metoda de electroforeză capilară cu detectare spectrofotometrică.

- S-a demonstrat, că migrația ftalaților în soluțiile hidro-alcoolice reprezintă un proces complex. Viteza de migrare a esterilor acidului ftalic din polimeri depinde atât de concentrația ftalaților în polimer, cât și de factorii fizico-chimici. Creșterea temperaturii și a concentrației solventului organic implică o creștere semnificativă a vitezei de migrație a ftalaților din polimer. Acțiunea mecanică de asemenea contribuie la activizarea procesului. Reacția este, probabil, de ordinul zero, deoarece viteza de migrare depinde, la etapa inițială, de viteza de extracție a ftalaților de pe suprafața polimerului, iar apoi – de viteza de migrare a moleculelor de ftalați din polimer spre suprafața acestuia.

- A fost analizat procesul de sorbție a ftalaților pe o serie de sorbenți naturali utilizați în vinificație și a unor sorbenți sintetici. S-a stabilit, că la trecerea de la soluții model la probe reale sorbția pe cărbune activ scade cu aproximativ 30 % în cazul vinurilor și cu peste 85% în cazul divinurilor. Capacitatea de sorbție față de ftalați a schimbătorilor de ioni sintetici pe bază de copolimeri de stiren și divinilbenzen este foarte redusă chiar și în soluții model.

Sorbția în soluțiile reale s-a redus în medie cu 50 și 90 % în vinuri și, respectiv, divinuri. Adsorbantul sintetic SP411 prezintă rezultate similare cu cele ale cărbunelui activat. Matricea complexă din probe reale reduce activitatea sa cu 15 și, respectiv, 85 %. Cauza diminuării activității sorbenților în probele reale constă în decurgerea sorbției concurente a componentelor organici și anorganici din vinuri și divinuri pe centrii activi de pe suprafața sorbentului.

- S-a stabilit modul de interacțiune a culturilor microbiologice cu ftalații în procesul fermentării. Biodegradarea ftalaților timp de 10÷21 zile nu a fost înregistrată. Ftalații eliminați din soluție, au fost depistați în lizatul celular, cu o eroare de ≤ 14 %. S-a observat, că sorbția ftalaților de către celulele moarte de drojii este diferită de zero, iar izotermele lor de adsorbție sunt similare cu cele obținute pentru celulele vii. S-a concluzionat că procesul de sorbție a ftalaților decurge în stratul proteic de la suprafața peretelui celular.

- Testele de laborator au arătat că la distilarea industrială a alcoolului brut se produce migrația ftalaților în distilat. S-a stabilit că factorii de bază ce determină activitatea procesului sunt masa moleculară, structura și, ca urmare, temperaturile de fierbere și solubilitatea ftalaților în apă.

Problema științifică soluționată: în urma studiului surselor naturale de apă, sol și materie primă vegetală, s-a constatat că obiectele din mediul ambiant nu reprezintă surse de poluare cu ftalați a produselor vinicole.

Recomandări practice.

La determinarea analitică a conținutului de ftalați:

- Se recomandă să se țină cont de prezența ftalaților practic în toți solvenții organici, în apă, detergenți, hârtie de filtru, masele plastice sintetice, etc. care pot denatura semnificativ semnalul analitic al ftalaților determinați.
- La analiza migrației ftalaților din polimeri, se recomandă studiul migrației extreme în solvenți organici sub acțiunea ultrasunetului.
- Datele obținute în acest studiu ar putea constitui baza unei proceduri de estimare complexă a conținutului de ftalați, metaboliții lor și acidul ftalic în produse alcoolice.

La producerea industrială:

- Se recomandă să se diferențieze materialele polimerice pentru produse alimentare și pentru utilizarea în industria produselor alcoolice.
- Se recomandă monitorizarea originii și gradului de poluare a materiei prime folosită în producere.
- Se recomandă monitorizarea originii, gradului de poluare și calității ambalajelor, materialelor auxiliare, detergenților, reactivelor chimice utilizate la producerea și prelucrarea produsului, precum și la pregătirea comunicațiilor tehnologice.

- La contactul mediilor hidroalcoolice cu polimerii, să se ia în considerare:
 - *Timpul de contact*, deoarece s-a indicat că procesul de migrație a ftalaților decurge cel mai activ în primele 7÷10 ore sub formă de emisii din stratul superficial;
 - *Temperatura*: s-a demonstrat, că la schimbarea temperaturii de la 25 °C la 75 °C, viteza de migrație a ftalaților în etanol crește de 2,5÷10 ori, în funcție de ftalat și de conținutul acestuia în polimer;
 - *Concentrația substanțelor organice* în faza lichidă: s-a marcat o dependență logaritmică dintre conținutul de etanol în soluție și viteza de migrație;
 - *Acțiunea mecanică*: s-a stabilit, că sub acțiunea ultrasunetului viteza de migrație crește de 2÷6 ori.
- La depozitarea îndelungată a materiei prime sau produselor, se recomandă monitorizarea periodică a nivelului de poluare cu ftalați pentru identificarea surselor de contaminare. Concentrația ftalaților poate, de asemenea, să descrească în mod natural la tratarea produsului cu sorbenți, în timpul procesului de fermentație și în urma hidrolizei esterilor acidului ftalic.

BIBLIOGRAFIE

1. Effects of pollutants on the reproductive health of male vertebrate wildlife males under threat. A CHEM Trust report by Gwynne Lyons. 2008.
2. Review of the science linking chemical exposures to the human risk of obesity and diabetes. A CHEM Trust report by Miquel Porta and Duk-Hee Lee. 2012.
3. Official Journal of the European Union. Commission Directive 2007/19/EC of 30 March 2007. 91/22.
4. ГН 2.1.5.2280-07 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения N 1 к ГН 2.1.5.1315-03.
5. Гигиенические нормативы ГН 2.3.3.972-00. "2.3.3. Гигиена питания. Тара, посуда, упаковка, оборудование и другие виды продукции, контактирующие с пищевыми продуктами. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами"
6. José-Luis Capelo-Martínez. Ultrasound in Chemistry. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2009. p.157.
7. Michele Del Carlo et al. Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. Food Chemistry. 2008. Vol 111, Issue 3, pp. 771–777.

8. Duca Gheorghe, Sturza Rodica, Gaina Boris, Lazacovici Dmitri. Analysis of the phthalate content levels in wine products. *Chem. J. Mold.* 2011, 6 (2), 65-69.
9. Dmitri Lazacovici. Compararea metodelor de testare a rezidurilor de ftalati in vinuri. *Conferinta tehnico-stiintifica a colaboratorilor, doctoranzilor si studentilor. Vol II*, 2010, 75-84.
10. Duca Gheorghe, Sturza Rodica, Gaina Boris, **Lazacovici Dmitri**. Analysis of the phthalate content levels in wine products. *Chem. J. Mold.* 2011, 6 (2), 65-69.

LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI

Articole în reviste științifice cu recenzenti:

1. **Dmitri Lazacovici**. The study of phthalates migration from different materials contacting with food. In: *Journal of Food and Packaging Science, Technique and Technologies*, 2012, №1, pp. 27-32. ISSN 1314-7420.
2. Duca Gheorghe, Sturza Rodica, Gaina Boris, **Lazacovici Dmitri**. Analysis of the phthalate content levels in wine products. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2011, 6 (2), pp. 65-69. ISSN 1857-1727.
3. Duca George, Sturza Rodica, **Lazakovich Dmitri**. The study of phthalates migration in wine products by GC-MS method. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2012, 7 (2), pp. 98-102. ISSN 1857-1727.

Articole în culegeri internaționale:

1. Sturza R., **Lazakovich D**. Analyse de la migration des phthalates a partir de polymere dans les produits vitivinicoles. Universitatea de științe agricole și medicină veterinară „ION IONESCU DE LA BRAD” Iași. *Lucrări științifice*, 2013, Vol. 56, № 2. pp. 337-342. ISSN-L 1454-7376.
2. George G. Duca, Rodica A. Sturza, Boris S. Gaina, **Dmitri V. Lazakovich**. Determination of the phthalates content levels in alcoholic beverages by gas chromatography mass spectrometry. *SCIENTIFIC WORKS* Volume LVIII, Issue 1, 2011, pp. 433-438. ISSN 0477-0250.
3. **Лазакович Д.В.**, Стурза Р.А. Изучение миграции фталатов из различных материалов, контактирующих с пищевой продукцией. *Сб. науч. тр. / ФГБОУ ВПО «СПбГТЭУ»; под общ.ред. Н.В. Панковой. – СПб.: Изд-во «ЛЕМА», 2012, с. 94-101.*

Materiale și teze ale comunicărilor științifice:

1. **Lazacovici Dmitri.** The study of phthalates migration from different materials contacting with food. International conference of applied science, chemistry and chemical engineering. 2012, pp.33-39. ISSN 2066-7817
2. Duca George, Sturza Rodica, **Lazacovici Dmitri.** The study of the phthalate removing process from alcoholic products. Proceedings of International Conference Modern Technologies in the Food Industry, 2012, Vol. 2, pp. 239-243. ISBN 978-9975-80-646-6.
3. **Dmitri Lazacovici.** Compararea metodelor de testare a reziduurilor de ftalați în vinuri. Conferința tehnico-științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților, 2010, Vol II, pp. 75-84.
4. George Duca, Rodica Sturza, **Dmitri Lazacovich.** Studying of phthalates analysis techniques in wine products. Vinul în mileniul III – problemele actuale în vinificație, 2011, pp. 162-167.
5. Duca George, Sturza Rodica, Gaina Boris, **Lazacovici Dmitri.** Monitoring of phthalate content levels in moldavian wine. XXXIV World Congress of Vine and Wine. OIV, 2011. ISBN 978-989-20-2449-3.
6. Duca G., Sturza R., **Lazacovici D.** Investigation of phthalates contents in wine and other alcoholic beverages using gas-chromatography with mass-spectrometric detection. Geo-ecological monitoring and risk of administrative region. Ierevan, 2011, pp.35-36.
7. Rodica Sturza, **Lazacovici Dmitri.** Étude de la contamination en phtalates de l'environnement de République de Moldova. Seminaire Regionale « *La création d'emploi et la protection de l'environnement en Europe centrale et orientale et en Méditerranée* ». Bucarest, BECO, 9-10 octobre 2014.

ADNOTARE

Numele și prenumele: Lazacovici Dmitri.

Denumirea tezei: Monitoringul reziduurilor de ftalați în produse vitivinicole.

Gradul științific solicitat: doctor în chimie.

Localitatea: Chișinău.

Anul prezentării tezei: 2015.

Structura tezei: 118 pagini, 57 figuri, 30 tabele, introducere, 5 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 176 surse, 9 anexe.

Numărul de publicații la temă: rezultatele obținute au fost publicate în 13 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: contaminare cu ftalați, migrația ftalaților, sorbție a ftalaților, producția vitivinicolă, procedura analitică.

Specialitatea: 166.02. Protecția mediului ambiant și folosirea rațională a resurselor naturale.

Scopul cercetării a constat în elaborarea unei proceduri eficiente, fiabile, accesibile fizic și economic, de analiză a ftalaților în produsele finite și în materiile prime secundare ale industriei vinicole; în identificarea surselor de contaminare cu ftalați a produselor vinicole, studierea proceselor de migrare a ftalaților în mediile hidro-alcoolice și stabilirea factorilor ce afectează viteza de migrare; studiul dinamicii variației conținutului de ftalați în medii hidro-alcoolice, sub influența factorilor fizici, fizico-chimici și biologici.

Noutatea științifică și originalitatea cercetării constă în stabilirea factorilor ce influențează procesul de migrare a esterilor acidului ftalic din polimeri în mediile hidro-alcoolice, precum temperatura, timpul de expunere, acțiunea mecanică, raportul dintre componentele mediului de apă-etanol; cuantificarea impactului lor;

Au fost stabilite variațiile dinamice ale conținutului de ftalați în mediile hidro-alcoolice, în procesele de sorbție biologică și abiotică;

A fost propus un model de abordare analitică a evaluării conținutului complex de ftalați în produsele vinicole;

În 2010, procedura de analiză a ftalaților a fost primul document elaborat în domeniu, aprobat la nivel național. Prezenta procedură se deosebește de alte abordări teoretice prin faptul că este mai accesibilă tehnic și economic.

Problema științifică soluționată: În rezultatul cercetării surselor naturale de apă, sol și materie primă vegetală, s-a stabilit că obiectele de mediu nu reprezintă surse de poluare cu ftalați a produselor vinicole.

Semnificația teoretică și aplicativă a lucrării: au fost stabilite aspectele estimării conformității materialelor polimerice, utilizate în ramura vitivinicolă a industriei alimentare;

Au fost stabiliți factorii ce contribuie la diminuarea naturală a contaminării cu ftalați în produsele finite ale ramurii vitivinicole, în procesele de fermentare a mustului și în prelucrarea fizico-chimică a vinului materie primă.

Procedura elaborată în cadrul laboratorului de încercări al ÎS „Centrul Național de Verificare a Produselor Alcoolice” (CNVCPA) și aprobată de ÎS „Centrul Național de Acreditare din Republica Moldova” (MOLDAC) asigură controlul siguranței igienice a băuturilor alcoolice moldovenești.

АННОТАЦИЯ

Фамилия, имя: Лазакович Дмитрий

Название диссертации: Мониторинг фталатного загрязнения в продукции винодельческой отрасли.

Соискание ученой степени: доктор химических наук.

Место защиты: Кишинев.

Год представления диссертации: 2015.

Структура диссертации: Диссертационная работа написана на русском языке, состоит из введения, 5 глав, выводов и рекомендаций, списка цитируемой литературы в 176 источников, 57 рисунков, 30 таблиц, списка сокращений и 9 приложений. Работа содержит 118 страниц текста.

Количество публикации по теме: результаты опубликованы в 13 научных работах.

Ключевые слова: фталатное контаминирование, миграция фталатов, сорбция фталатов, продукты винодельческой промышленности, аналитическая процедура.

Специальность: 166.02. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов.

Цель научной работы заключалась в разработке эффективной, надежной, физически доступной и экономически оправданной процедуры анализа фталатов в конечном продукте винодельческой отрасли и во всей промежуточной сырьевой базе; в выявлении источников контаминирования фталатами продуктов виноделия; изучении процессов миграции фталатов в водно-спиртовые среды и определении факторов влияющих на ее скорость; исследование динамики изменения содержания фталатов в спиртосодержащих средах под действием физических, физико-химических и биологических факторов.

Научная новизна и оригинальность исследования заключается в установлении факторов влияющих на процесс миграции эфиров ФК из полимерных материалов в водно-спиртовые растворы, таких как температура, время, механическое воздействие, соотношение компонентов среды вода-этанол, и количественное определение степени их воздействия;

Установлены динамические изменения в содержании фталатов в спиртосодержащих средах в процессах биологической и абиотической сорбции;

Предложена модель аналитического подхода к оценке комплексного содержания фталатов в продуктах винодельческой отрасли;

На 2010 год процедура анализа фталатов являлась первым оформленным, утвержденным на республиканском уровне документом. Представленная процедура отлична от прочих теоретических подходов технической и экономической доступностью.

Решенная научная проблема: По результатам исследования природных источников вод, почв и растительного сырья, установлено, что объекты окружающей среды не являются источниками фталатного загрязнения продуктов виноделия.

Теоретическая и прикладная значимость работы: установлены аспекты оценки пригодности полимерных материалов, используемых в алкогольной отрасли пищевой промышленности;

Показаны факторы, способствующие естественному снижению уровня фталатного загрязнения в конечных продуктах винодельческой отрасли в процессах ферментации суслу и физико-химической обработки виноматериала.

Процедурой, разработанной и утвержденной в системе Национального Аккредитационного Центра Республики Молдова (MOLDAC), исследовательской лабораторией Национального Центра Испытания Качества Алкогольной Продукции (НЦИКАП), контролируется гигиеническая безопасность молдавского виноделия.

SUMMARY

First name, Last name: Dmitri Lazacovici.

Thesis title: Monitoring of the phthalate contamination in the wine industry production.

Academic degree: PhD in chemistry.

Place: Chisinau.

Year of presentation: 2015.

Dissertation contents: introduction, 5 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography - 176 references, 9 annexes, 118 pages of the main part, 57 pictures and 30 tables.

Number of publications: results are published in 13 scientific papers.

Key words: phthalates contamination, phthalates migration, sorption of phthalates, wine industry products, analytical procedure.

Field of research: 166.02. Environmental protection and rational use of natural resources.

The aim of the work: The purpose of research was to develop an efficient, reliable, available, economically viable procedure of analysis of the both wine industry final product, and any raw materials used in the production process; identifying the sources of contamination of wine products with phthalates; in addition, the study of the migration of phthalates in an aqueous-alcoholic solutions and determining the factors affecting on speed of this process; study of the phthalates content changes in alcohol-matrix under the influence of physical, physic-chemical and biological factors .

Scientific novelty and originality of the research is to determine the factors influencing the process of migration of phthalates from polymeric materials to water-alcohol solutions, such as temperature, time, mechanical impact, the components ratio in the binary system water-alcohol, and quantification of their impact;

The dynamics of phthalates content changes in processes of biological and abiotic sorption in alcohol-matrix was fixed;

The models of analytical approaches to the estimation of phthalates content in wine industry products were proposed.

In 2010 year the analysis procedure for the determination of phthalates' content was the first document, formalized and approved at the national level document. The presented procedure is different from other theoretical approaches by its technical and economic availability.

Solved scientific problem: According to the study of natural sources of water, soil and plant materials, it was found that the objects of the environment are not sources of phthalate contamination of wine.

Theoretical and application value of the research: In this work there were studied aspects of evaluation of polymeric materials applicability in the wine industry;

Showing the factors contributing to the decline in natural phthalate contamination in the final products of the wine industry in the process of fermentation of the wort and physical-chemical treatment of raw wine.

The procedure, which was elaborated and approved in a national system National Accreditation Center of the Republic of Moldova (MOLDAC), is used by the National Center for Quality Testing of Alcoholic Beverages for the control of hygienic safety of the Moldovan wine industry products.

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI
INSTITUTUL DE CHIMIE**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 543.064+663.258.39+504.05

Lazacovici Dmitri

MONITIRINGUL REZIDURILOR DE FTALAȚI ÎN PRODUSE VITIVINICOLE

166.02. Protecția mediului ambiant și folosirea rațională a resurselor naturale

Autoreferatul tezei de doctor on chimie

CHISINAU, 2015